



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 C 47/575

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

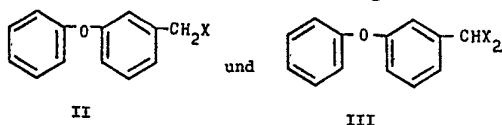
632 230

<p>21) Gesuchsnummer: 11506/77</p> <p>22) Anmeldungsdatum: 20.09.1977</p> <p>30) Priorität(en): 22.09.1976 US 726017</p> <p>24) Patent erteilt: 30.09.1982</p> <p>45) Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1982</p>	<p>73) Inhaber: American Cyanamid Company, Wayne/NJ (US)</p> <p>72) Erfinder: Dale Gordon Brown, Hopewell/NJ (US) William Wayne Brand, Painesville/OH (US)</p> <p>74) Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p>
--	---

54) Verfahren zur Herstellung von m-Phenoxybenzaldehyd.

57) m-Phenoxybenzaldehyd wird hergestellt, indem man

- a) m-Phenoxytoluol mit 1,2 bis 2 Moläquivalenten eines Halogenierungsmittels umsetzt,
- b) die erhaltene Mischung von Verbindungen der Formel:



- c) die in dieser Weise erhaltene Mischung mit einer verdünnten Mineralsäure hydrolysiert.
- In den Formeln II und III bedeutet X ein Halogenatom.
Die Stufe a) wird in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das m-Phenoxytoluol, eines freie Radikale liefernden Initiators in einem inerten Lösungsmittel bei etwa der Siedetemperatur des Lösungsmittels ausgeführt.
In der Stufe b) wird als Lösungsmittel ein wässriger Alkohol mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine wässrige Alkansäure mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen verwendet.

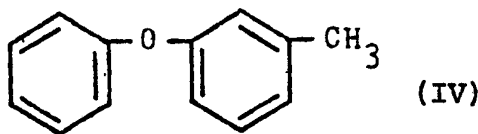
m-Phenoxybenzaldehyd ist ein Zwischenprodukt für die Synthese von Schädlingsbekämpfungsmitteln vom Typ des Pyrethrums.

PATENTANSPRÜCHE

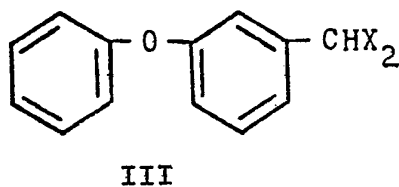
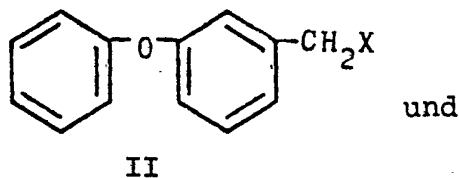
1. Verfahren zur Herstellung von m-Phenoxybenzaldehyd der Formel:



dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel:



in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung der Formel IV, eines wirksamen, freie Radikale liefernden Initiators in einem inerten Lösungsmittel mit 1,2 bis 2 Moläquivalenten eines Halogenierungsmittels so lange umgesetzt, bis die Reaktion im wesentlichen beendet ist, wobei eine Mischung von Verbindungen der Formel:



worin X für ein Halogenatom steht, erhalten wird, die halogenierte Mischung in einem wässrigen Alkohol mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einer wässrigen Alkansäure mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen als Lösungsmittel mit 1,0 bis 2,0 Moläquivalenten Hexamethylentetramin umgesetzt und die in dieser Weise erhaltene Mischung mit einer verdünnten Mineralsäure hydrolysiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Verwendung von Brom oder Chlor als Halogenierungsmittel zur Aktivierung der Halogenierungsreaktion eine starke Glühlampenlichtquelle verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff und als Halogenierungsmittel Brom verwendet und die Reaktionsmischung mit einer Glühlampenlichtquelle bestrahlt, dass X für Brom steht und dass man als Mineralsäure Salzsäure verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Halogenierungsmittel Sulfurylchlorid und als freie Radikale liefernden Initiator 0,5 bis 10 Gew.-% 2,2'-Azobis-(2-methylpropionitril), bezogen auf das Gewicht der Verbindung der Formel IV, verwendet, dass X für Chlor steht und dass man als Mineralsäure Salzsäure verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Halogenierungsmittel Sulfurylchlorid und als freie Radikale liefernden Initiator 0,5 bis 10 Gew.-% 2-tert-

2

Butylazo-2-cyanopropan oder Benzoylperoxid, bezogen auf das Gewicht der Verbindung der Formel IV, verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung aus m-Phenoxybenzylchlorid der Formel II und m-Phenoxybenzalchlorid der Formel III, worin X für Chlor steht, in heissem wässrigem Äthanol oder heisser wässriger Essigsäure mit 1 bis 2 Moläquivalenten Hexamethylentetramin umsetzt und die Mischung unter Bildung von m-Phenoxybenzaldehyd der Formel I mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung aus m-Phenoxybenzylbromid der Formel II und m-Phenoxybenzalbromid der Formel III, worin X für Brom steht, in heissem wässrigem Äthanol oder heisser wässriger Essigsäure mit 1 bis 2 Moläquivalenten Hexamethylentetramin umsetzt und die Mischung unter Bildung von m-Phenoxybenzaldehyd der Formel I mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert.

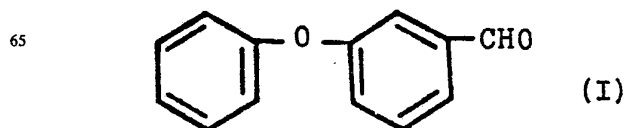
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von m-Phenoxybenzaldehyd.

Es ist bekannt, dass man Alkyl- und Aralkyl-Monohalogenide über ein als Zwischenprodukt benütztes quartäres Salz, das man aus den genannten Alkyl- bzw. Aralkyl-Halogeniden und Hexamethylentetramin bildet, in die entsprechenden Aldehyde umwandeln kann. Die Hydrolyse des quartären Salzes führt zu dem gewünschten Aldehyd [M. Sommelet, Compt. Rend. 157 (1913) 852 und Bull. Soc. Chim. France, 4, 23 (1918) 95.].

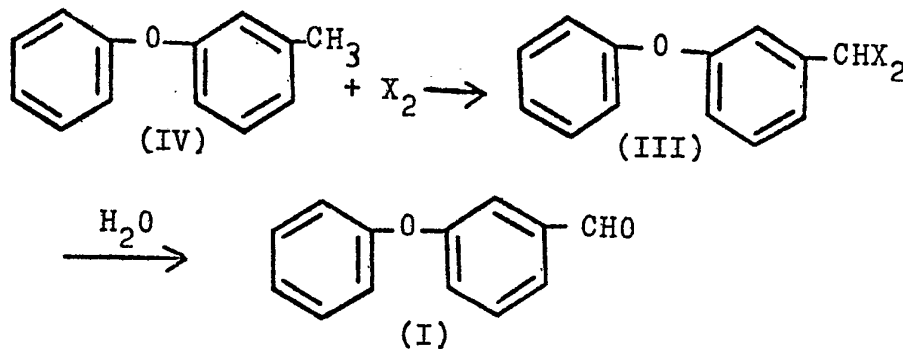
In einem jüngeren Artikel beschreiben B. Ya. Libman et al die Herstellung von Benzaldehyd über eine Sommelet-Reaktion aus Mischungen aus Benzylchlorid und Benzalchlorid [Zhurnal Prikladnoj Khimii, 39 (7) (1966) 1669 bis 1670]. Dieser Artikel ist jedoch auf die Herstellung von Benzaldehyd als solchem beschränkt.

Aus der BE-PS 809 867 (1974) der Firma Sumitomo ist die direkte Chlorierung von m-Phenoxytoluol in Gegenwart von Phosphortrichlorid bei Temperaturen von mehr als 220 °C unter Bildung einer Mischung aus Monohalogen- und Dihalogen-Derivaten bekannt. Die in dieser Patentschrift angegebenen Beispiele lassen deutlich erkennen, dass bei Temperaturen unterhalb 220 °C überwiegend eine Halogenierung des Rings erfolgt, und dass die in dieser Weise erhaltenen Produkte in einem nichthinzunehmenden Ausmass mit den unerwünschten Nebenprodukten verunreinigt sind, nämlich mit 3-Phenoxy-6-chlor-toluol. Dieses Patent lässt weder erkennen noch vermuten, dass m-Phenoxytoluol bei relativ niedrigen Temperaturen in Gegenwart gewisser freie Radikale liefernder Initiatoren oder starkem Licht in einem inerten Lösungsmittel zu einer Mischung aus den Monohalogen- und Dihalogen-Derivaten halogeniert werden kann, die nur mit geringen Mengen von am Ring halogenierten Nebenprodukten verunreinigt ist.

Ein nützliches und wertvolles Zwischenprodukt für die Synthese einer Vielzahl von wirtschaftlich wichtigen, äusserst wirksamen Schädlingsbekämpfungsmitteln des Pyrethrum-Typs ist m-Phenoxybenzaldehyd der folgenden Formel I



Üblicherweise kann man diesen Aldehyd der Formel I dadurch herstellen, dass man m-Phenoxytoluol (der Formel IV) dihalogeniert und das in dieser Weise erhaltene Dihalogenderivat (der Formel III) hydrolysiert, wobei man



den gewünschten Aldehyd der obigen Formel I erhält, was durch das folgende Reaktionsschema verdeutlicht werden kann:

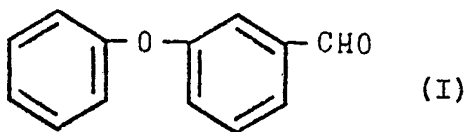
worin X für ein Halogen steht.

Leider ist die oben beschriebene Herstellungsrouten nicht vollständig zufriedenstellend, da bei der Halogenierungsreaktion erhebliche Mengen der analogen Monohalogenmethyl- bzw. Trihalogenmethyl-Verbindungen der erwünschten Verbindung der Formel I gebildet werden. Weiterhin erfolgt auch eine Halogenierung am Ring. Somit ergibt die übliche Halogenierung eine Mischung von Produkten, die das Endprodukt nur mit schlechten Ausbeuten liefert, da die in dieser Mischung enthaltenen Produkte nicht sämtlich direkt zu dem gewünschten Aldehyd der Formel I hydrolysiert werden können.

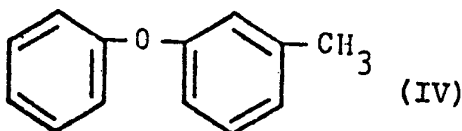
Einen Hinweis auf die Schwierigkeiten, die man beim Halogenieren von m-Phenoxytoluol antrifft, findet sich in der oben angesprochenen belgischen Patentschrift, die angibt, dass während der Halogenierung von m-Phenoxytoluol Temperaturen von mehr als 220 °C erforderlich sind, um die Bildung der oben erwähnten unerwünschten Nebenprodukte zu vermeiden und/oder auf einem Minimum zu halten.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass m-Phenoxytoluol mit Hilfe des erfindungsgemässen Halogenierungsverfahrens unter relativ milden Bedingungen in einem wirksamen Lösungsmittel für die Reaktionsteilnehmer in einem Temperaturbereich, der in der Nähe des Siedepunkts des verwendeten Lösungsmittels liegt, halogeniert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von m-Phenoxybenzaldehyd der Formel I

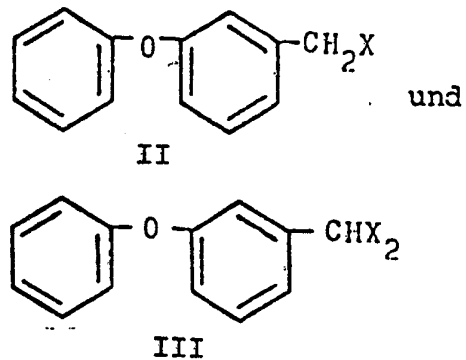


das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel IV



in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung der Formel IV, eines wirksamen, freie Radikale liefernden Initiators in einem inerten Lösungsmittel mit 1,2 bis 2 Moläquivalenten eines Halogenierungsmittels bei etwa der Siedetemperatur des Lösungsmittels während einer Zeitdauer umsetzt, die dazu ausreicht, die Reaktion im wesentli-

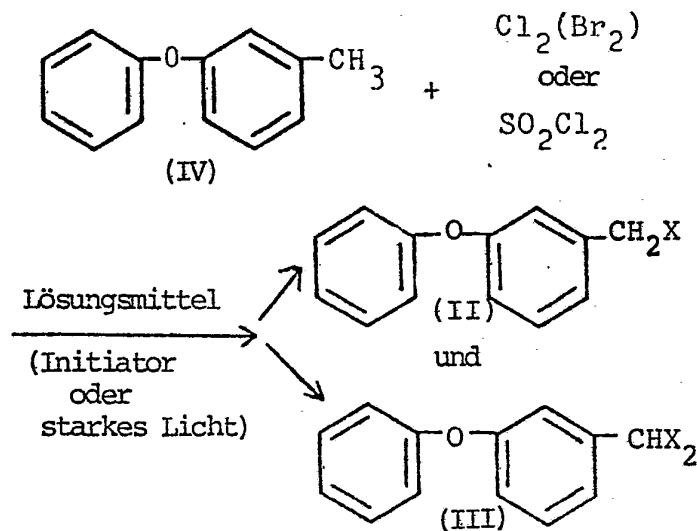
chen zu beenden, wobei man eine Mischung der Verbindungen der Formeln II und III:



worin X für ein Halogenatom steht, erhält, die halogenierte Mischung in einem wässrigen Alkohol mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einer wässrigen Alkansäure mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen als Lösungsmittel mit 1,0 bis 2,0 Moläquivalenten Hexamethylentetramin umsetzt und die in dieser Weise erhaltene Mischung mit einer verdünnten Mineralsäure hydrolysiert. Bei Verwendung von Brom oder Chlor als Halogenierungsmittel kann man zur Aktivierung der Halogenierungsreaktion eine starke Glühlampenquelle verwenden.

Mit Vorteil verwendet man als wirksamen, freie Radikale liefernden Initiator beispielsweise Lauroylperoxid, 2,2'-Azobis-(2-methylpropionitril), 2-tert.-Butylazo-2-cyanopropan, Benzoylperoxid und dergleichen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das als Ausgangsmaterial eingesetzte m-Phenoxytoluol, oder man bestrahlt die Reaktionsmischung statt der Verwendung eines Initiators mit einer starken Lichtquelle, wie einer Sonnenlicht liefernden Lampe, wenn man als Halogenierungsmittel Brom oder Chlor verwendet.

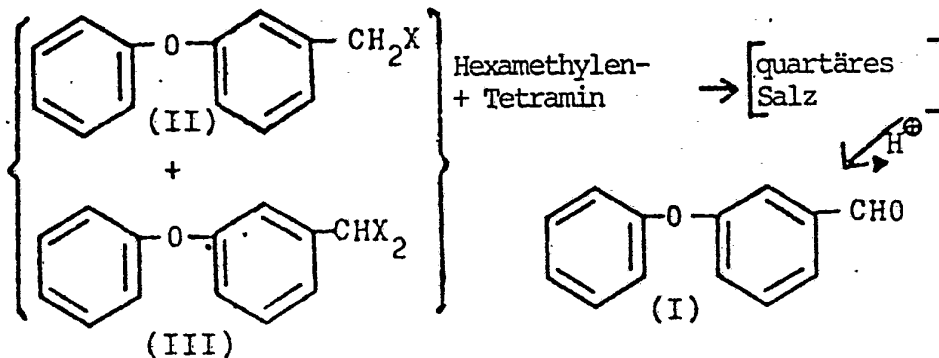
Als Halogenierungsmittel verwendet man beispielsweise Brom, Chlor oder Sulfurylchlorid, in Mengen von 1,2 bis 2 Moläquivalenten pro Mol m-Phenoxytoluol und führt die Umsetzung während einer Zeit von 1 bis 24 Stunden oder so lange durch, bis die Reaktion im wesentlichen vollständig abgelaufen ist. Das in dieser Weise erhaltene Produkt ist eine Mischung aus dem Monohalogenderivat (Formel II) und dem Dihalogenderivat (Formel III) von m-Phenoxytoluol, welche Mischung von den oben erwähnten unerwünschten Verunreinigungen im wesentlichen frei ist oder sie nur in geringer Menge enthält. Die oben angegebene Reaktion kann schematisch wie folgt dargestellt werden:



wobei X für ein Bromatom oder Chloratom steht.

Es hat sich gezeigt, dass die in der obigen Weise erhaltene Mischung aus den Verbindungen der Formeln II und III nach einer Sommelet-Reaktion in den gewünschten m-Phenoxybenzaldehyd umgewandelt werden kann. Hierzu wird die in der obigen Weise erhaltene halogenierte Mischung, die die Verbindungen der Formeln II und III enthält, mit 1 bis 2 Moläquivalenten Hexamethylentetramin in einem Lösungsmittel umgesetzt, wozu man einen wässrigen Alkohol mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine wässrige Alkansäure mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen einsetzt.

20 Anschliessend wird die erhaltene Mischung in einer verdünnten wässrigen Mineralsäure (beispielsweise Salzsäure) hydrolysiert, z. B. während etwa 1 bis 4 Stunden bei Rückflusstemperatur, wobei man den gewünschten m-Phenoxybenzaldehyd in zufriedenstellenden Ausbeuten erhält. Der
 25 Aldehyd der Formel I kann mittels üblicher Laboratoriumsmethoden aus der Reaktionsmischung isoliert werden, beispielsweise durch Extraktion, durch Destillation oder dergleichen, und gewünschtenfalls gereinigt werden. Die obige Reaktion kann schematisch wie folgt wiedergegeben werden:



Wie oben bereits angegeben wurde, liefert das erfindungsgemässe Halogenierungsverfahren die Monohalogenenderivate und Dihalogenenderivate der Formeln II und III unter relativ milden Bedingungen, wobei die Produkte frei sind von wesentlichen Mengen von Verunreinigungen, wie am Ring halogenierten Derivaten von m-Phenoxytoluol. Demzufolge kann die halogenierte Mischung ohne weitere Reinigung zur Herstellung des wertvollen m-Phenoxybenzaldehyd-Zwischenprodukts verwendet werden.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung von m-Phenoxybenzaldehyd

A. Zu einer am Rückfluss gehaltenen Mischung von 36,8 g (0,199 Mol) m-Phenoxytoluol in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff, die man mit einer 275-W-Sonnenlichtlampe (G. E. Sunlamp) bestrahlt, gibt man tropfenweise 64,0 g (0,400 Mol) Brom mit einer solchen Geschwindigkeit, dass die Reaktionsmischung sich nicht verfärbt. Nach 4 Stunden bei der Rückflusstemperatur engt man die Mischung im Vakuum ein und erhält 75,0 g eines hellbraunen Öls. Das kernmagnetische Resonanzspektrum (NMR-Spektrum) zeigt in CDCl_3 ein Verhältnis des Dibromderivats ($\delta = 6,55$ für das

45 Benzylproton) zu dem Monobromderivat ($\delta = 4,4$ für das Benzylproton) von etwa 9:1.

B. Man erhitzt 22,5 g einer Mischung aus dem Monobromderivat und dem Dibromderivat, 19,0 g Hexamethylentetramin, 27 ml Eisessig und 27 ml Wasser während 2 Stunden zum Sieden am Rückfluss. Dann gibt man 31 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zu und erhitzt die Mischung während 45 Minuten zum Sieden am Rückfluss. Dann kühlt man die Mischung ab, extrahiert mit Äther, wäscht den Ätherextrakt mit verdünnter Säure und verdünntem Alkali
 55 und trocknet über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Dann zieht man den Äther im Vakuum ab und erhält 12,0 g m-Phenoxybenzaldehyd in Form eines hellbraunen Öls. Die Struktur des Materials wird durch das NMR-Spektrum bestätigt, das das Aldehyd-Proton bei $\delta = 9,95$ und die aromatischen Protonen bei $\delta = 7,25$ (Multiplet) in einem Verhältnis von 1:9 zeigt (in CDCl_3). Das Infrarotspektrum (IR-Spektrum) zeigt bei 1680 cm^{-1} eine saubere Carbonylbande.

Beispiel 2

Herstellung von m-Phenoxybenzaldehyd

65 A. Man erhitzt eine Mischung aus 20,0 g (0,109 Mol) m-Phenoxytoluol, 1,89 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) und 80 ml Tetrachlorkohlenstoff zum Sieden am

Rückfluss und gibt tropfenweise im Verlaufe von 1,5 Stunden eine Lösung von 22,0 g (0,163 Mol) Sulfurylchlorid in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff zu. Man erhitzt die Reaktionsmischung über Nacht zum Sieden am Rückfluss und engt sie dann im Vakuum ein, wobei man 25,8 g eines Öls erhält. Dieses Öl enthält nach dem NMR-Spektrum etwa 66% des Monochlorderivats und etwa 29% des Dichlorderivats.

B. Man erhitzt eine Mischung aus 14,2 g des in der obigen Stufe erhaltenen Öls, 17,1 g Hexamethylentetramin und 85 ml 60%igem wässrigem Äthanol während 4 Stunden zum Sieden am Rückfluss. Dann kühlt man die Mischung ab, säuert mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure an und extrahiert mit Äther. Den Ätherextrakt trocknet man über Magnesiumsulfat, engt im Vakuum ein und destilliert die 10,1 g des zurückbleibenden Öls bei 120 °C bis 130 °C/0,5 mmHg und erhält 7,5 g m-Phenoxybenzaldehyd. Das Massenspektrum des Aldehyds zeigt, dass das Produkt kein Chlor enthält, was darauf hinweist, dass während der Chlorierung der Ring nicht chloriert wurde.

Beispiele 3 bis 14
Bewertung der Eignung von Sulfurylchlorid als Chlorie-

rungsmittel für die Seitenkettenchlorierung von m-Phenoxytoluol unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

In den folgenden Beispielen wird m-Phenoxytoluol verwendet, das durch vorheriges Waschen mit Alkali und/oder 5 Filtrieren über Kieselgel von irgendwelchen restlichen phenolischen Verunreinigungen befreit ist.

Allgemeine Verfahrensweise

Man gibt eine Lösung von 5,46 g (0,0405 Mol) Sulfurylchlorid in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise zu einer am Rückfluss gehaltenen Lösung von 5,0 g (0,024 Mol) m-Phenoxytoluol (der Verbindung der Formel IV) und 0,05 g 15 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff. Nach Beendigung der Zugabe erhitzt man die Lösung während 18 Stunden zum Sieden am Rückfluss. Dann verdampft man das Lösungsmittel im Vakuum und analysiert den Rückstand dampfphasenchromatographisch (VPC) und über das kernmagnetische Resonanzspektrum (NMR).

20 Die bei Anwendung der obigen Verfahrensmassnahmen unter Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel und/oder Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Beispiel	Initiator	Initiator (Gew.-%, bezogen auf die Verbindung der Formel IV)	Lösungsmittel	Reaktionstemperatur °C	Ergebnisse der Untersuchung durch	
					VPC	NMR
3	AIBN	10	keines	75–80	überwiegend Chlorierung am Ring	überwiegend Chlorierung am Ring
4	AIBN	1	CCl ₄	Rückflusstemperatur	CH ₃ -Chlorierung	6% der Verbindung der Formel IV, 59% des Monochlorderivats, 35% des Dichlorderivats
5	AIBN	10	CCl ₄	Rückflusstemperatur	CH ₃ -Chlorierung	4% der Verbindung der Formel IV, 61% des Monochlorderivats 35% des Dichlorderivats
6	AIBN	10	CCl ₄	Rückflusstemperatur	CH ₃ -Chlorierung	4% der Verbindung der Formel IV 84% des Monochlorderivats 12% des Dichlorderivats
7	AIBN	0,1	CCl ₄	Rückflusstemperatur	überwiegend Chlorierung am Ring	überwiegend Chlorierung am Ring
8	AIBN	10	Benzol	Rückflusstemperatur	überwiegend CH ₃ -Chlorierung	51% des Monochlorderivats

Tabelle II

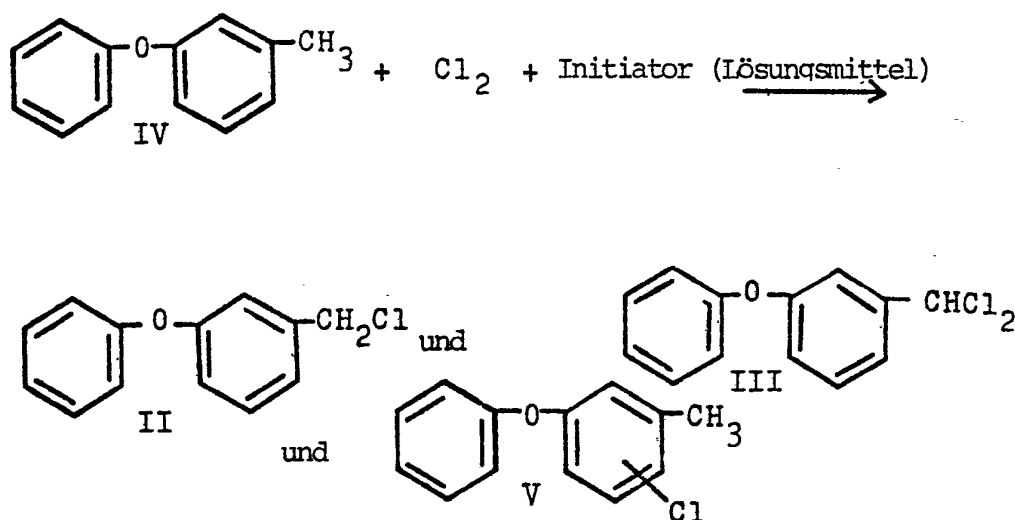
Beispiel	Initiator	Initiator (Gew.-%, bezogen auf die Verbindung der Formel IV)	Lösungsmittel	Reaktionstemperatur °C	Ergebnisse der Untersuchung durch	
					VPC	NMR
9	AIBN	10	ClCH ₂ CH ₂ Cl	Rückflusstemperatur	überwiegend Chlorierung am Ring	überwiegend Chlorierung am Ring
10	AIBN	10	Chlorbenzol	80–90	überwiegend Chlorierung am Ring	überwiegend Chlorierung am Ring
11	2-tert.-Butylazo-2-cyano-propan	10	CCl ₄	Rückflusstemperatur	CH ₃ -Chlorierung	

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	Initiator	Initiator (Gew.-%, bezogen auf die Verbindung der Formel IV)	Lösungsmittel	Reaktionstemperatur °C	Ergebnisse der Analyse durch VPC und NMR	
12	2-tert.-Butylazo-2-cyanobutan	10	CCl ₄	Rückflusstemperatur	erhebliche Chlorierung am Ring	erhebliche Chlorierung am Ring
13	Benzoylperoxid	10	CCl ₄	Rückflusstemperatur	überwiegend CH ₃ -Chlorierung	20% der Verbindung der Formel IV 53% des Monochlorderivats 27% des Dichlorderivats
14	Lauroylperoxid	10	CCl ₄	Rückflusstemperatur	überwiegend CH ₃ -Chlorierung	geringe Umwandlung

Beispiele 15 bis 20
Bewertung der Eignung von Chlorgas als Chlorierungsmittel

mittel für die Seitenkettenchlorierung von m-Phenoxytoluol unter verschiedenen Reaktionsbedingungen



Allgemeine Verfahrensweise

Man erhitzt eine Mischung aus 5,0 g m-Phenoxytoluol (Verbindung der Formel IV), dem Initiator (falls ein solcher verwendet wird) und 20 ml des verwendeten Lösungsmittels zum Sieden am Rückfluss und leitet Chlorgas durch die am Rückfluss siedende Mischung. Nach Beendigung der Zugabe des Chlorgases erhitzt man die Reaktionsmischung bis zu 18 Stunden vor der Probenahme zum Sieden am Rückfluss. Nachdem die gewünschte Reaktionszeit abgelaufen ist, nimmt man Proben und dampft im Vakuum ein, bevor man die prozentuale Zusammensetzung dampfphasenchromatographisch (VPC) und über das NMR-Spektrum untersucht. Die dampfphasenchromatographischen Ergebnisse erhält man unter Verwendung einer Säule mit einer Länge von 85 cm und einem Aussendurchmesser von 0,6 cm, die mit einem Füllstoff beschickt ist (10% OV-17 auf Gas-Chrom Q) und bei 175 °C betrieben wird. Die Retentionszeiten sind die folgenden:

Verbindung der Formel IV:	2,4 Minuten
Verbindung der Formel II:	8,0 Minuten
Verbindung der Formel III:	12,4 Minuten
Verbindung der Formel V:	5,6 Minuten

Die Struktur der Verbindung der Formel V stimmt mit dem Massenspektrum und dem C¹³-kernmagnetischen Resonanzspektrum überein. Die chemischen Verschiebungen des NMR-Spektrums der Verbindungen der Formeln II, III, IV und V sind die folgenden:

Verbindung der Formel II:	δ = 4,45
Verbindung der Formel III:	δ = 6,57
Verbindung der Formel IV:	δ = 0,25
Verbindung der Formel V:	δ = 2,2 bis 2,3

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	Initiator	Initiator (Gew.-%, bezogen auf die Verbindung der Formel IV)	Lösungsmittel	Reaktionstemperatur °C	Ergebnisse der Analyse durch VPC NMR	
15	keiner	–	CCl ₄	Rückflusstemperatur	Sehr geringe Reaktion	
16	AIBN	10	CCl ₄	Rückflusstemperatur	CH ₃ -Chlorierung	Hauptprodukt: Verbindung der Formel III. Es bildet sich eine gewisse Menge des Trichlormethylderivats
17	Sonnenlichtlampe	–	CCl ₄	Rückflusstemperatur	CH ₃ -Chlorierung	Hauptprodukt: Verbindung der Formel II
18	Sonnenlichtlampe	–	CCl ₄	0–40	Chlorierung überwiegend am Ring	etwa 87% Chlorierung am Ring
19	Sonnenlichtlampe	–	CH ₂ Cl ₂	Rückflusstemperatur	Chlorierung überwiegend am Ring	Chlorierung überwiegend am Ring
20	Sonnenlichtlampe	–	Benzol	Rückflusstemperatur	überwiegend CH ₃ -Chlorierung, spurenweise Chlorierung am Ring	spurenweise Chlorierung am Ring

Beispiel 21

Bewertung der durch Licht als Initiator erreichten Chlorierung von m-Phenoxytoluol in am Rückfluss siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Verwendung von Chlorgas als Chlorierungsmittel.

Allgemeine Verfahrensweise

Man erhitzt eine Lösung von 38,5 g (0,21 Mol) m-Phenoxytoluol in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff zum Sieden am Rückfluss und bestrahlt mit einer 270 W-Sonnenlichtlampe (G. E.). Dann leitet man Chlorgas in die am Rückfluss siedende Lösung ein. Nach bestimmten Intervallen unterbricht man die Reaktion zur Analyseprobe, die dampfphasenchromatographisch (VPC) untersucht wird. Das Gewicht des aus einer gewogenen Chlorbombe eingeleiteten Chlors wird zu diesem Zeitpunkt festgehalten, wenngleich eine gewisse Menge des Chlors aus der Reaktionsmischung verlorengeht. Die bei der dampfphasenchromatographischen Analyse erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt (die Dampfphasenchromatographie wird unter Verwendung einer Glassäule mit einer Länge von 1,83 m (6 foot) und einem

Innendurchmesser von 6,35 mm (¼ inch) durchgeführt, die mit 3% OV-17 gepackt ist und bei einer Temperatur von 200 °C gehalten wird).

30 Nachdem man 34 g Chlor zu der Reaktionsmischung zugesetzt hat, kühlt man die Reaktionsmischung und dampft im Vakuum ein, wobei man 40,3 g eines orangefarbenen Öls erhält. Die Analyse über das NMR-Spektrum ergibt die folgende ungefähre gewichtsmässige Zusammensetzung:

35	Verbindung der Formel IV:	4,5%
	Verbindung der Formel II:	52,0%
	Verbindung der Formel III:	43,5%

40 Die obigen Werte des NMR-Spektrums stehen in Übereinstimmung mit 16,5 g Chlor, die im Verlaufe der Reaktion zugesetzt wurden.

Obwohl die Verhältnisse der Verbindungen der Formeln II und III, die dampfphasenchromatographisch und über 45 das NMR-Spektrum ermittelt wurden, nicht vollständig übereinstimmen, bestätigen beide Analysemethoden das geringe Ausmass der Chlorierung am Ring (von weniger als 5%), wie es durch die Beispiele 15 bis 20 verdeutlicht wird.

Tabelle III

Intervall	Gewichtsprozent zugesetzten Chlors (g)	Äquivalente Cl ₂	Dampfphasenchromatographische Analyse: Ungefähre Fläche des Produkts			
			Verbindung der Formel IV	Verbindung der Formel II	Verbindung der Formel III	Verbindung der Formel V
1	15	1	81,7	14,8	0,5	3,0
2	19	1,27	44,6	48,3	3,1	4,0
3	20	1,34	40,3	51,5	4,3	3,8
4	25	1,68	27,0	59,1	10,9	4,0
5	30	2,01	7,3	74,0	21,8	4,2
6	31,5	2,11	6,0	67,7	27,5	3,7
7	34,0	2,28	4,1	66,5	26,0	3,4

Beispiel 22

Herstellung des α -Cyanobenzylesters durch Umsetzung von m-Phenoxybenzaldehyd und des Säurechlorids in Gegenwart eines Alkalicyanids.

Man gibt eine Mischung von 0,05 g-Mol m-Phenoxybenzaldehyd und 0,05 g-Mol 3,3-Dimethylspiro[cyclopropan-1,1'-inden]-2-carbonsäurechlorid langsam und portionenweise zu einer Lösung von 0,075 g-Mol Kaliumcyanid in 100 ml Wasser, wobei man bei 5 °C arbeitet. Dann rührt

man die Mischung während 1,5 Stunden bei 5 °C und extrahiert anschliessend dreimal mit 50 ml Äther. Man wäscht die Extrakte mit 10%iger Chlorwasserstoffsäurelösung, gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Wasser und trocknet dann über Natriumsulfat. Durch Abziehen des Äthers im Vakuüm erhält man 3,3-Dimethyl-spiro[cyclopropan-1,1'-inden]-2-carbonsäure- α -cyano-m-phenoxybenzylester in Form eines gelb-braunen Öls, das als Insektizid verwendet werden kann, wie es in der US-PS 3 966 959 beschrieben ist.