

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К ПАТЕНТУ

(60) 1116978 SU, 19.01.79

(21) 94000115

(22) 13.12.94

(31) 7802621

(32) 31.01.78

(33) FR

(46) 26.11.96, Бюл. № 3

(71) Руссель-Юклаф (FR)

(72) Жак Мартель, Жан Тессье, Андре Теш и Жан-Пьер Демут (FR)

(73) Руссель-Юклаф (FR)

(56) Патент Франции № 2240914, кл. C 07 C 69/74, 1975 (прототип)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОГО ЭФИРА (S)- α -ЦИАНО-3-ФЕНОКСИБЕНЗИЛОВОГО СПИРТА И 1R, ЦИС-2, 2 - ДИМЕТИЛ-3-(2,2-ДИБРОМВИНИЛ) - ЦИКЛОПРОПАН -1-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ(57) Изобретение относится к способу получения сложного эфира (S)- α -циано-3-феноксипбензилового спирта, обладающего инсектицидной активностью.

Цель изобретения - увеличение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения сложного эфира (S)- α -циано-3-феноксипбензилового спирта и 1R, цис-2,2-диметил-3-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты путем этерификации α -циано-3-феноксипбензилового спирта хлорангидридом 1R, цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в среде моноароматического углеводорода в качестве α -циано-3-феноксипбензилового спирта используют его (S)-изомер и процесс ведут при температуре от -10 до +20°C.

Изобретение относится к способу получения сложного эфира (S)- α -циано-3-феноксипбензилового спирта, обладающего инсектицидной активностью.

Известен способ получения сложного эфира (S)- α -циано-3-феноксипбензилового спирта и 1R, цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, заключающийся в том, что 1R, цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан карбоновую кислоту или ее галоидангидрид в среде бензола подвергают этерификации (R,S)- α -циано-3-феноксипбензиловым спиртом и получают соответствующий сложный эфир конфигурации (R,S).

Полученный сложный эфир (R,S) подвергают дистилляции и выделяют сложный эфир (S)- α -циано-3-феноксипбензилового спирта и 1R, цис-2,2-диметил-3-(2,2-дибромвинил)-циклопропан карбоновой кислоты с выходом ~50% [1].

Недостатком известного способа является невысокий выход целевого продукта.

Цель изобретения - увеличение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения сложного эфира (S)- α -циано-3-феноксипбензилового спирта и 1R, цис-2,2-диметил-3-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты путем этерификации α -циано-3-феноксипбензилового спирта хлорангидридом 1R, цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в среде моноароматического углеводорода в качестве α -циано-3-феноксипбензилового спирта используют его (S)-изомер и процесс ведут при температуре от -10 до +20°C.

Предложенный способ позволяет получить целевой продукт с количественным выходом.

Пр и м е р 1. Сложный эфир (S)- α -циано-3-феноксипбензилового спирта и 1R, цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-феноксипбензиловой кислоты растворяют 640 мг (S)- α -циано-3-феноксипбензилового спирта в 10 см³ бензкислоты в 2 см³ толуола, а затем 0,5 см³ пиридина в 2 см³ толуола.

Выдерживают в течение 2 ч при 20⁰С, а затем 48 ч при 0⁰С, промывают разбавленной соляной кислотой, а затем раствором бикарбоната натрия, сушат и упаривают досуха.

Получают 2,1 г кристаллического целевого продукта, который очищают хроматографически на двуокиси кремния, элюируя смесью петролейный эфир - эфир (9-1). Получают 1,3 г (99,9%) чистого в виде кристаллов целевого продукта. Т.пл. 100⁰С, $[\alpha]_D^{20} = 19^0\text{C}$ (C=0,8% CHCl₃). Кроме того, с использованием (S)- α-циано-3-феноксibenзилового спирта может быть получен эфир 2-изопропил-2-парахлорфенилуксусной кислоты.

П р и м е р 2. а) Получение хлорида 2-изопропил-2-парахлорфенилуксусной кислоты.

В смесь 50 см³ петролейного эфира (т.кип. 35-70⁰С) и 20 см³ хлористого тионила вводят 10 г “D” 2-изопропил-2-парахлорфенилуксусной кислоты, нагревают смесь с обратным холодильником, выдерживают рефлекс в течение 4 ч, охлаждают, концентрируют досуха под уменьшенным давлением и получают 10,8 г хлорида “D” 2-изопропил-2-парахлорфенилуксусной кислоты.

б) Получение (S)- α-циано-3-феноксibenзилового эфира “D” 2-изопропил-2-парахлорфенилуксусной кислоты.

В 50 см³ бензола вводят 3 г (S)- α-циано-3-феноксibenзилового спирта, 3,1 г хлорида “D” 2-изопропил-2-парахлорфенилуксусной кислоты, полученного в предыдущей стадии, охлаждают до 15⁰С, вводят по капле смесь 4 см³ пиридина и 10 см³ бензола, перемешивают в течение 2 ч при 20⁰С, выливают на 2 н. водный раствор соляной кислоты, отделяют декантированием органический слой, сушат его, фильтруют, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, хроматографируют остаток на силикагеле, элюируя бензолом и получают 4,4 г (S)- α-циано-3-феноксibenзилового эфира “D” 2-изопропил-2-парахлорфенилуксусной кислоты.

$[\alpha]_D^{20} = 13,5^0\text{C}$ (C=2%, бензол), который со временем кристаллизуется. Т.пл. 62⁰С.

Анализ: C₂₅H₂₉ClNO₃ МВ (419,88).

Вычислено, %: С 71,50; Н 5,28; Cl 8,44; NO₃ 3,34.

Найдено, %: С 71,4; Н 5,3; Cl 9,1; NO₃ 3,3.

Круговой дихроизм (диоксан). Δε=+0,1 при 253 ммк (макс); Δε=+0,23 при 277 ммк (макс); Δε=+0,27 при 282 ммк (макс); Δε=+0,27 при 286 ммк (макс).

ЯМР спектр (дейтерохлороформ).

Пики при 0,63-0,75 ч./млн, 0,88-1,0 ч./млн характерные водородам метилов изопропила; пик при 2,25 ч./млн, характерный водороду изопропила при α-асимметрическом атоме углерода; пик при 3,17-3,33 ч./млн характерный водороду на асимметрическом атоме углерода кислоты; пик при 6,4 ч./млн, характерный водороду на углероде α-группировки нитрила; пики при 6,91-7,25 ч./млн, характерные водородам ароматических ядер.

Формула изобретения

Способ получения сложного эфира (S)-α-циано-3-феноксibenзилового спирта и 1R, цис-2, 2 - диметил-3-(2,2-дибромвинил) - циклопропан -1-карбоновой кислоты путем этерификации α-циано-3-феноксibenзилового спирта хлорангидридом 1R, цис-2, 2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1- карбоновой кислоты в среде моноароматического углеводорода, *о т л и ч а ю щ и й с я т е м, что*, с целью увеличения выхода целевого продукта, в качестве α-циано-3-феноксibenзилового спирта используют его (S)-изомер и процесс ведут при температуре от -10 до +20° С.