

(19) **KG** (11) **82** (13) **C2**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(51)⁵ **C07C 255/14;**
C07C 253/16

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики

(10) 1116978

(21) 2832611/SU

(22) 15.10.1979

(31) 7802621

(32) 31.01.1978

(33) FR

(46) 01.07.1995, Бюл. №3, 1996

(71)(73) Руссель-Юклаф, FR

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

(56) 1. Патент Франции №2240914, кл. C07C 69/74, опубл. 1975 (прототип).

(54) Способ получения сложного эфира (S)- α -циано-3-феноксibenзилового спирта и 1R, цис-2,2-диметил-3-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты

(57) 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, отличающийся тем, 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°C.

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

Известен способ получения сложного эфира (S)- α -циано-3-феноксibenзилового 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-феноксibenзиловым спиртом и получают соответствующий сложный эфир конфигурации (R, S).

Полученный сложный эфир (R, S) подвергают дистилляции и выделяют сложный эфир (S)- α -циано-3-феноксibenзилового 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 продукта.

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

Предложенный способ позволяет получить целевой продукт с количественным выходом.

Пример. Сложный эфир (S)- α -циано-3-феноксibenзилового спирта и 1R, цис-2,2-диметил-3 - (2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-феноксibenзиловой кислоты растворяют 640 мг (S) - α -циано-3-феноксibenзилового 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 20°C, а затем 48 ч при 0°C, 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. 100°C, $[\alpha]_D^{20} = 19^\circ\text{C}$ (C=0.8 % CHCl₃). Кроме того, с использованием (S)- α -циано-3-феноксibenзилового спирта может быть получен эфир 2-изопропил-2-парахлорфенилуксусной кислоты.

Пример 2. а) Получение хлорида 2-изопропил-2-парахлорфенилуксусной кислоты.

В смесь 50 см³ петролейного эфира (т.кип. 35-70°C) и 20 см³ хлористого тионила вводят 10 г "D" 2-изопропил-2-парахлорфенилуксусной кислоты, нагревают смесь с обратным холодильником, выдерживают рефлюкс 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-парахлорфе-нилуксусной кислоты, полученного в предыдущей стадии, охлаждают до 15°C, вводят по капле смесью 4 см³ пиридина и 10 см³ бензола, перемешивают в течение 2 ч при 20°C, 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.

$[\alpha]_D^{20} = 13.5^\circ\text{C}$ (C=2 %, бензол), который со временем кристаллизуется. Т.пл. 62°C.

Анализ: C₂₅H₂₂ClNO₃ 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).

$\Delta\epsilon = +0.1$ при 253 мкм (макс); $\Delta\epsilon = +0.23$ при 277 мкм (макс); $\Delta\epsilon = +0.27$ при 282 мкм (макс); $\Delta\epsilon = +0.27$ при 286 мкм (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 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-феноксибензилового спирта и 1R, цис-2,2-диметил-3-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты путем этерификации α -циано-3-феноксибензилового спирта хлорангидридом 1R, цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в среде моноароматического углеводорода, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта, в качестве α -циано-3-феноксибензилового спирта используют его (S)-изомер и процесс ведут при температуре от -10 до +20°C.

Ответственный за выпуск

Ногай С.А.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41, факс: (312) 68 17 03