



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

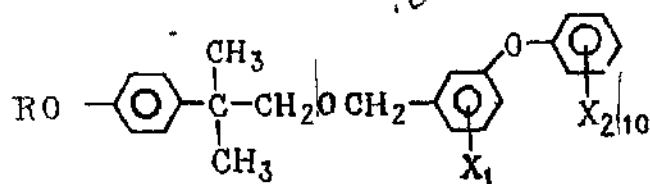
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

- (21) 3655355/23-04
(22) 18.10.83
(31) 57-182200; 57-197638
(32) 19.10.82; 12.11.82
(33) JP
(46) 23.12.88. Бюл. № 47
(71) Мицуи Тоацу Кемикалз Инкорпорейтед (JP)
(72) Мицумаса Юемото, Томацу Асано, Теруюки Нагата и Сатоси Намата (JP)
(53) 547.27.07 (088.8)
(56) Japan Pesticide Information, 1977, № 33.
Патент США № 4073812, кл. 260-613, опублик. 1968.
Патент Японии № 72928/82, кл. 3(2)-32(-190).
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОКСИБЕНЗИЛ-2-(4-АЛКОКСИФЕНИЛ)-2-МЕТИЛПРОПИЛОВОГО ЭФИРА
(57) Изобретение касается простых эфиров алкилароматических спиртов, в частности соединений формулы (I): $4-RO-C_6H_4-C(CH_3)_2-CH_2-O-CH_2-Ar$, в которой R представляет собой C_1-C_5 -алкил; Ar-3-феноксифенил, не- или замещенный фтором, которые могут быть использованы в сельском хозяйстве, например, против тараканов-прусаков.

Для выявления активности среди соединений указанного класса были получены новые I. Их синтез ведут алкилированием производных бензола (ПБ) метилаллилхлоридом в присутствии кислого катализатора (КТ) с последующей конденсацией с 3-феноксibenзиловым спиртом в присутствии гидроокиси щелочного металла при нагревании. В качестве ПБ используют спирт формулы: $RO-C=CY_1-CH=CH-CY_2$, где R - указано выше, Y_1 и $Y_2=H, Cl, Br$, причем один из них атом Cl или Br ; в качестве КТ - H_2SO_4 или метансульфокислота. Алкилирование ведут при $(-20) - (+50)^\circ C$, конденсацию - $120 - 140^\circ C$ в среде 1,3-диметил-2-имидазолидинона. Затем полученный эфир дегидрогалогенируют (удаление заместителей Y_1 и Y_2) при $80 - 150^\circ C$ в органическом растворителе - спирте, CH_3COOH , ароматическом углеводороде, диметилформамиде или 1,3-диметил-2-имидазолидиноне в присутствии гидроокиси или карбоната щелочного металла и катализатора: $Ni-Re; Pd/C; Pt/C; Pd/C - Pt/C$. I менее токсичны и более активны, чем известные. 11 табл.

Изобретение относится к способу получения производных феноксибензил-2-(4-алкоксифенил)-2-метилпропилового эфира общей формулы



где R - C₁-C₅-алкил;

X₁ и X₂ - H, F,

которые могут быть использованы в сельском хозяйстве.

Цель изобретения - увеличение выхода целевого продукта и расширение ассортимента конечных продуктов.

Пример 1. Синтез 2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида.

В четырехгорлую колбу объемом 500 мл загружают 208,6 г (1,33 моль) 3-хлор-4-этоксифенола, добавляют в нее одновременно через две капельные воронки при 10°C по каплям и в течение 2 ч 39,2 г (0,40 моль) 98%-ной серной кислоты и 90,6 г (1,00 моль) хлористого 2-метилаллила и перемешивают смесь при этой температуре в течение еще 2 ч.

После этого реакционную смесь выливают в 0,5 л воды, встряхивают ее в делительной воронке, отделяют нижний маслянистый слой, промывают его 200 г 3%-ного водного раствора гидроксида натрия и затем трижды 200 г воды, после чего обезвоживают при пониженном давлении. В результате получают 287,8 г сырого 2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида.

Газохроматографический анализ сырого продукта показывает, что он состоит из 96,5% 2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида и 3,5% 2-(3-хлор-2-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида.

Сырой продукт подвергают очистке с помощью вакуумной дистилляции. В результате получают 167,4 г чистого целевого продукта (фракция с т. кип. 127-135°C/1,5 мм рт.ст.). Степень чистоты (газохроматографический анализ; поверхность %) 96,3%. Выход 67,7% в расчете на 2-метилаллилхлорид.

Найдено, %: C 58,11; H 6,41; Cl 28,72.

C₁₂H₁₆Cl₂O

Рассчитано, %: C 58,31; H 6,58; Cl 28,69.

ЯМР-спектр δ(CDCl₃), ч. на млн:

1,3-1,6 (9H, -C(CH₃)₂CH₂Cl и -CH₂C(CH₃)₂);

3,6 (2H, s, -C(CH₃)₂CH₂Cl); 4,0-4,2 (2H, q, -CH₂CH₃);

6,3-7,4 (3H, ароматические протоны).

Пример 2. Реакцию и последующую обработку проводят таким же образом, как в примере 1, с той разницей, что вместо 39,2 г 98%-ной серной кислоты берут 11,6 г трифторметансульфокислоты. В результате получают 293,8 г сырого 2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида.

Газохроматографический анализ сырого продукта показывает, что он состоит из 96% целевого 2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида и 4% 2-(3-хлор-2-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида (изомер).

Сырой продукт подвергают дистилляции при пониженном давлении. В результате получают 175,1 г чистого целевого соединения (фракция с т. кип. 131-135°C/5 мм рт.ст.) и 67,7 г непрореагировавшего о-хлорфенитола. Степень чистоты с помощью ГЖХ равна 93,6%.

Пример 3. Получение 3-феноксибензил-2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира.

В 5-литровую четырехгорлую колбу загружают 3 л (3156 г) 1,3-диметил-2-имидазолидинона (ДМИ), 618,0 г (2,50 моль) соединения, полученного согласно примеру 1, 1251,0 г (6,25 моль) м-феноксибензилового спирта и 280,0 г (5,00 моль) гидроксида натрия в виде чешуек и перемешивают содержимое колбы в атмосфере азота в течение 15 ч до окончания реакции.

Реакционную смесь затем охлаждают до комнатной температуры и нерастворимый осадок отфильтровывают при пониженном давлении. Фильтрат промывают 300 мл (320 г) ДМИ. В результате получают 5125 г маточного раствора, из которого вакуумной дистилляцией извлекают 3274 г ДМИ. В 1845 г

остатка содержатся неорганические вещества.

Для удаления из остатка низкокипящих непрореагировавших исходных веществ его подвергают дистилляции при пониженном давлении в тонкоплечном выпарном аппарате Смита (температура 210°C, давление 0,1 мм рт.ст.). В результате остаток разделяется на две фракции (990 г низкокипящей и 770 г высококипящей фракции).

Смесь 770 г высококипящей фракции и 1540 мл метанола охлаждают до -10°C и перемешивают в течение 2 ч при этой температуре до выпадения кристаллов, которые отфильтровывают и высушивают.

По данным газохроматографического анализа, проведенного методом внутренних стандартов, полученный продукт состоит из 96,3% 3-феноксибензил-2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира и 0,6% 3-феноксибензил-2-(3-хлор-4-этоксифенил)-1,1-диметилэтилового эфира (изомер). Выход кристаллического продукта 837,5 г (78,5%). Температура затвердения 42,2°C.

Найдено, %: С 73,25; Н 6,55; Cl 8,33.

$C_{25}H_{27}ClO_3$
Рассчитано, %: С 73,07; Н 6,62; Cl 8,63.

ЯМР-спектр $\delta(CDCl_3)$, ч. на млн: 1,25 (6H, s), 1,2 (3H, t); 3,36 (2H, s), 3,92 (2H, q), 4,2 (2H, s); 6,6 ~ 7,4 (12H, m).

Пример 4. Получение 3-фенокси-4-фторбензил-2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира.

В колбу на 100 мл загружают 30 мл ДМФ, 6,2 г (0,025 моль) очищенного 2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида, полученного в примере 1, 8,5 г (0,039 моль) 3-фенокси-4-фторбензилового спирта и 2,2 г (0,039 моль) гидроксида калия в форме чешуек и перемешивают при 120°C в атмосфере азота в течение 15 ч до окончания реакции.

После окончания реакции реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и выливают в 200 мл 5%-ного водного раствора соляной кислоты. Образующийся маслянистый продукт экстрагируют 100 мл бензола. Бензольный экстракт промывают три раза

100 мл воды и высушивают над безводной глауберовой солью. Бензол отгоняют при пониженном давлении, получая в результате 13,8 г маслянистого продукта. По данным газохроматографического анализа, проведенного методом внутренних стандартов, в нем содержится 62,4% 3-фенокси-4-фторбензил-2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира. Выход 80,5%.

Маслянистый продукт выделяют и подвергают очистке с помощью колонной хроматографии на силикагеле. В результате получают 7,3 г чистого продукта в виде маслянистой жидкости. Показатель преломления n_D^{20} 1,1576.

Найдено, %: С 70,12; Н 6,00; Cl 8,58; F 4,21.

$C_{25}H_{26}ClFO_3$
Рассчитано, %: С 70,01; Н 6,11; Cl 8,26; F 4,43.

ЯМР-спектр $\delta(CDCl_3)$, ч. на млн: 1,27 (6H, s); 1,42 (3H, t); 3,30 (2H, s); 4,05 (2H, q); 4,34 (2H, s); 6,6 ~ 7,4 (11H, m).

Пример 5. Синтез 3-феноксибензил-2-(3-бром-4-этоксифенил)-2-метилпропилового спирта.

В колбу объемом 100 мл загружают 30 мл ДМФ, 7,3 г (0,025 моль) 2-(3-бром-4-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида, полученного таким же образом, как в примере 1, с той разницей, что вместо о-хлорфенетол используют о-бромфенетол, 8,5 г (0,039 моль) м-феноксибензилового спирта и 2,2 г (0,039 моль) гидроксида калия в форме чешуек и перемешивают смесь при 120°C в атмосфере азота в течение 15 ч до окончания реакции.

После этого реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и выливают в 200 мл 5%-ного водного раствора соляной кислоты. Образующийся маслянистый продукт экстрагируют 100 мл бензола, бензольный экстракт промывают три раза 100 мл воды и высушивают над безводной глауберовой солью. Бензол затем отгоняют при пониженном давлении, получая в результате 14,2 г маслянистого продукта.

По данным газохроматографического анализа, проведенного методом внутренних стандартов, в нем содержится 58,3% 3-феноксибензил-2-(3-бром-4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира. Выход 72,7%. Маслянистый продукт

выделяют и подвергают очистке с помощью хроматографии на колонке, заполненной силикагелем. В результате получают 8,8 г чистого продукта в виде маслянистой жидкости.

Найдено, %: С 65,65; Н 5,82;
Br 17,65.

$C_{25}H_{27}BrO_3$
Рассчитано, %: С 65,93; Н 5,99;
Br 17,55.

ЯМР-спектр $\delta(CDCl_3)$, ч. на млн: 1,26 (6H, s); 1,2 (3H, t); 3,35 (2H, s); 3,92 (2H, q); 4,4 (2H, s); 6,6 ~ 7,4 (12H, m).

Пример 6. Синтез 3-феноксибензил-2-(4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира.

В автоклав объемом 500 мл загружают 60,0 г (0,146 моль) 3-феноксибензил-2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира, 7,5 г (0,188 моль) гидроокиси натрия в виде чешуек, 7,2 г 5%-ного палладия на угле (50 мас.%), 108 мл метанола и 36 мл воды, после чего автоклав герметизируют и продувают азотом. Затем в автоклав подают водород до давления 8 кг/см². Смесь перемешивают при 110°C в течение 12 ч, поддерживая в автоклаве давление водорода 8-10 кг/см², до окончания реакции.

После этого реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и удаляют из автоклава газ. Для растворения маслянистого слоя в автоклав загружают 120 мл бензола, а нерастворимый остаток отфильтровывают. После промывки 30 мл бензола промывочный маточный раствор энергично встряхивают в делительной воронке и оставляют стоять до разделения слоев. Бензольный слой сливают, трижды промывают 120 мл воды и отделяют от воды. Бензол отгоняют при 60-180 мм рт.ст. (т.кип. 38-89°C), получая в результате маслянистый продукт. По данным газохроматографического анализа, проведенного методом внутренних стандартов, в нем содержится 98,5% 3-феноксибензил-2-(4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира и 0,5% непрореагировавшего 2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира. Количество 3-фенокситолуола и 4-этоксинеофила, образующихся при расщеплении эфирной связи, составляет менее 0,2% каждого.

Выход маслянистого продукта 53,6 г (96,0%). Суммарный выход на исходный

метилаллил 51%. Температура затвердевания 31,2°C.

Найдено, %: С 79,86; Н 7,69.

$C_{25}H_{28}O_3$
Рассчитано, %: С 79,75; Н 7,50.

ЯМР-спектр $\delta(CDCl_3)$, ч. на млн: 1,25 (6H, s); 1,3 (3H, t); 3,35 (2H, s); 3,92 (2H, q); 4,2 (2H, s); 6,6 ~ 7,4 (12H, m).

Пример 7. В автоклав емкостью 500 мл загружают 50,0 г (0,110 моль) 3-феноксибензил-2-(3-бром-4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира, полученного по примеру 5, 4,8 г (0,121 моль) гидроокиси натрия в виде чешуек, 2,0 г 5%-ного палладия на угле (50 мас.%), 90 мл метанола и 30 мл воды, после чего автоклав герметизируют и продувают азотом. Затем в него вводят водород до давления 10 кг/см² и перемешивают смесь при 80°C в течение 12 ч до окончания реакции, поддерживая давление водорода в автоклаве 8-10 кг/см².

Реакционную смесь затем охлаждают до комнатной температуры и удаляют из автоклава газ. Для растворения маслянистого продукта в автоклав загружают 100 мл бензола. Нерастворимый остаток отфильтровывают. После промывки фильтрата 20 мл бензола образующийся промывочный маточный раствор энергично встряхивают в делительной воронке и оставляют стоять до разделения слоев. Бензольный слой сливают и трижды промывают 100 мл воды. Бензол отгоняют при пониженном давлении, получая в результате маслянистый продукт. По данным газохроматографического анализа, проведенного методом внутренних стандартов, в нем содержится 98,5% целевого 3-феноксибензил-2-(4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира и 0,3% непрореагировавшего 3-феноксибензил-2-(3-бром-4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира. Выход маслянистого продукта 41,2 г (98,0%). Температура затвердевания 33,1°C.

Найдено, %: С 79,50; Н 7,22.

$C_{25}H_{28}O_3$
Рассчитано, %: С 79,75; Н 7,50
ЯМР-спектр $\delta(CDCl_3)$, ч. на млн: 1,25 (6H, s); 1,3 (3H, t); 3,35 (2H, s); 3,92 (2H, q); 4,2 (2H, s); 6,6 ~ 7,4 (12H, m).

Пример 8. Синтез 3-фенокси-4-фторбензил-2-(4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира.

В автоклав емкостью 500 мл загружают 50,0 г (0,117 моль) очищенного 3-фенокси-4-фторбензил-2-(3-хлорэтоксифенил)-2-метилпропилового эфира, полученного таким же образом, как описано в примере 4, 5,6 г (0,140 моль) чешуйчатой гидроокиси натрия, 5 г 5%-ного палладия на угле, 90 мл метанола и 30 мл воды, после чего автоклав герметизируют, продувают азотом и вводят в него водород до давления 10 кг/см². Смесь перемешивают при 100°C в течение 15 ч, поддерживая давление водорода 8-10 кг/см², до окончания реакции.

После этого реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и удаляют из автоклава газ. Для растворения маслянистого продукта в автоклав заливают 100 мл бензола. Нерастворимый остаток отфильтровывают, фильтрат промывают 20 мл бензола, образующийся промывочный маточный раствор энергично встряхивают в делительной воронке и оставляют стоять до разделения слоев. Бензольный слой трижды промывают 100 мл воды, бензол отгоняют при пониженном давлении, получая в результате маслянистый продукт. По данным газохроматографического анализа, проведенного методом внутренних стандартов, в маслянистом продукте содержится 97,2% 3-фенокси-4-фторбензил-2-(4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира и 1,0% исходного 3-фенокси-4-фторбензил-2-(3-хлорэтоксифенил)-2-метилпропилового эфира. Количество 3-фенокси-толуола и 4-этоксинеофилового спирта, образующихся в результате расщепления эфирной связи, составляет менее 0,1% каждого. Количество 3-феноксибензил-2-(4-этоксифенил)-2-метилпропилового эфира, образующегося в результате замены атома фтора на атом водорода, составляет менее 0,5%. Выход маслянистого продукта 45,1 г (95,08%). $n_D^{20,0}$ 1,5635.

Найдено, %: С 75,95; Н 6,98; F 4,69.

$C_{25}H_{27}FO_3$
Рассчитано, %: С 76,12; Н 6,90; F 4,82.

ЯМР-спектр δ (CDCl₃), ч. на млн: 1,28 (6H, s); 1,39 (3H, t); 3,29 (2H, s); 3,92 (2H, q); 4,32 (2H, s); 6,6 ~ 7,4 (12H, m).

Пример 9. Серную кислоту (98%-ную) и метилаллилхлорид вводят

одновременно по каплям в о-хлорфенетол при температуре -10°C в течение 2 ч таким образом, как описано в примере 1, с той разницей, что используют 58,8 г 98%-ной серной кислоты вместо 39,3 г серной кислоты. Затем смесь перемешивают при той же температуре дополнительно в течение 5 ч.

Реакционную смесь подвергают обработке таким же образом, как в примере 1, в результате чего получают 283,4 г сырого 2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида, содержащего целевое соединение и его изомер 2-(3-хлор-2-этоксифенил)-2-метилпропилхлорид в отношении 98:2, которое определено методом газовой хроматографии.

Сырой продукт подвергают перегонке при пониженном давлении, в результате чего извлекается 87,8 г непрореагировавшего о-хлорфенетола, и получают 192,8 г чистого целевого продукта в виде дистиллята, кипящего при 131-135°C при 1,5 мм рт.ст. Степень чистоты продукта (метод газовой хроматографии, площадь %) 97,5%. Выход 78,0% (из расчета на метилаллилхлорид).

Найдено, %: С 58,20; Н 6,68; Cl 28,51.

$C_{12}H_{16}Cl_2O$

Рассчитано, %: С 58,31; Н 6,53;

Cl 28,69.

ЯМР-спектр δ (CDCl₃), ч. на млн:

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ 1,3 \sim 1,6 \text{ (9H, } -\dot{C}CH_2Cl \text{ и } CH_2\dot{C}H_3); 3,6 \end{array}$

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (2H, s, - C-\dot{C}H_2-Cl); 4,0 \sim 4,2 \text{ (2H, k, } \end{array}$

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH_2\dot{C}H_3); 6,8 \sim 7,4 \text{ (2H, m, ароматические протоны).} \end{array}$

Пример 10. Способ осуществляют таким же образом, как описано в примере 1, с той разницей, что введение реагента осуществляют по каплям при 50°C и смесь перемешивают при 50°C.

Реакционную смесь обрабатывают таким же образом, как в примере 1, в результате чего получают сырой 2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилхлорид.

Сырой продукт отгоняют при пониженном давлении, в результате чего получают 88,9 г целевого продукта в виде дистиллята, кипящего при 129-136°C/2 мм рт. ст. Степень чистоты (газовая хроматография, площадь %) 95,9%. Выход 35,9% (из расчета на метилаллилхлорид).

Найдено, %: С 58,50; Н 6,59;
Cl 28,83.

$C_{12}H_{16}Cl_2O$
Рассчитано, %: С 58,31; Н 6,63,
Cl 28,69.

ЯМР-спектр $\delta(CDCl_3)$, ч. на млн:

1,3 ~ 1,6 (3H, $-CCH_2$ и $-CH_2CH_3$);
3,6 (2H, s, $-C-CH_2Cl$); 4,0 ~ 4,2 (2H, k, $-CH_2CH_3$); 6,8 ~ 7,4 (2H, m, ароматические протоны).

Пример 11. Вместо 39,2 г 98%-ной серной кислоты, используемой в примере 1, берут 48,0 г (0,50 моль) метансульфокислоты. Метансульфокислоту и метилаллилхлорид вводят по каплям в о-хлорфенетол при 50°C в течение 3 ч таким образом, как в примере 1. Затем смесь перемешивают при той же температуре ещё в течение 3 ч.

Эту реакционную смесь подвергают обработке, как в примере 1, в результате чего получают 276,2 г сырого 2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида, содержащего целевой продукт и его изомер в соотношении 95:5 по ГЖХ.

Сырой продукт отгоняют при пониженном давлении, в результате чего удаляется 102,1 г непрореагировавшего о-хлорфенетола, и получают 142,1 г целевого продукта в виде дистиллята, кипящего при 130-137°C/2 мм рт.ст. Степень чистоты (газовая хроматография, площадь %) 96,2%. Выход 57,5% (из расчета по хлориду метилаллила).

Найдено, %: С 58,48; Н 6,66;
Cl 28,52.

$C_{12}H_{16}Cl_2O$
Рассчитано, %: С 58,31; Н 6,53;
Cl 28,69.

ЯМР-спектр $\delta(CDCl_3)$, ч. на млн:

1,3 ~ 1,6 (9H, $-CCH_2Cl$ и $-CH_2CH_3$);

3,6 (2H, s, $-C-CH_2Cl$); 4,0 ~ 4,2 (2H, k, $-CH_2CH_3$); 6,8 ~ 7,4 (2H, m, ароматические протоны).

Пример 12. Синтез 3-феноксибензил-2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилового простого эфира.

Реакцию осуществляют таким же образом, как описано в примере 3, с той разницей, что вместо 280,0 г (5,0 моль) хлопьевидного гидрата окиси калия используют 500,0 г (12,5 моль) порошкообразного гидрата окиси натрия и перемешивание происходит в потоке азота при 140°C вместо 120°C до полного завершения реакции.

Реакционную смесь обрабатывают, как описано в примере 3, в результате чего получают 770,5 г кристаллического продукта.

Осуществляя анализ методом газовой хроматографии с использованием внутреннего стандарта, устанавливают, что полученные кристаллы содержат 98,6% 3-феноксибензил-2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилового простого эфира и 0,6% 3-феноксибензил-2-(3-хлор-4-этоксифенил)-1,1-диметилэтилового простого эфира (изомер). Выход 73,9%. Точка затвердевания 42,6°C.

Найдено, %: С 73,19; Н 6,48;
Cl 8,41.

$C_{25}H_{27}ClO_3$
Рассчитано, %: С 73,07; Н 6,62;
Cl 8,63.

ЯМР-спектр $\delta(CDCl_3)$, ч. на млн: 1,25 (6H, s, δ); 1,2 (3H, t); 3,36 (2H); 3,92 (2H, k); 4,2 (2H, s); 6,6 ~ 7,4 (12H, m).

Пример 13 (сравнительный). 300 мл диметилизофталата (DMI), 61,8 г (0,25 моль) чистого 2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилхлорида, полученного согласно примеру 1, и 125,1 г (0,625 моль) м-феноксибензилового спирта вводят в 500-миллилитровую четырехгорлую колбу и перемешивают в отсутствие основания при 120°C в потоке азота в течение 15 ч таким же образом, как описано в примере 3. Анализ методом газовой хроматографии показывает, что реакционная смесь не содержит целевого продукта, т.е. 3-феноксибензил-2-(2-

хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилового простого эфира.

Пример 14 (сравнительный).
Получение производного 3-феноксibenзил-2-(4-этоксифенил)-2-метилпропилового простого эфира.

7,6 г (0,200 моль) гидрида лития-алюминия вводят в 2-литровую четырехгорлую колбу и добавляют в нее безводный тетрагидрофуран при охлаждении льдом, затем в нее вводят по каплям при 20-35°C в течение 1,5 ч смесь 82,2 г (0,20 моль) 3-феноксibenзил-2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилового простого эфира с 300 мл безводного тетрагидрофурана. Далее смесь нагревают до 60°C и перемешивают при 60°C в течение 3 ч.

В реакционную смесь по каплям вводят 250 мл этилового спирта при охлаждении льдом в течение 1 ч с целью разложения непрореагировавшего LiAlH_4 , затем вводят 250 мл воды для завершения разложения. После этого смесь вливают в 190 г концентрированной соляной кислоты с целью разложения образовавшегося нерастворимого продукта, после растворения которого в смесь вводят 500 мл бензола. После трехкратной экстракции получают бензольный экстракт, его промывают водой, высушивают над безводным сульфатом натрия и фильтруют. Бензол отгоняют при пониженном давлении, в результате чего получается 78,0 г маслянистого продукта как остатка отгонки.

Анализ методом газовой хроматографии показывает, что этот маслянистый продукт содержит 78,3% непрореагировавшего 3-феноксibenзил-2-(3-хлор-4-этоксифенил)-2-метилпропилового простого эфира и 18,5% целевого 3-феноксibenзил-2-(4-этоксифенил)-2-метилпропилового простого эфира. Выход 19,2% от теоретической величины.

Для анализа структуры данного маслянистого продукта 1/10 часть этого продукта (7,8 г) отделяют и очищают в хроматографической колонке, заполненной силикагелем, в результате чего получают 1,2 г кристаллов, которые имеют указанные ниже точку плавления, данные элементного анализа и ЯМР-спектра и, таким образом, являются целевым 3-феноксibenзил-2-(4-этоксифенил)-2-метилпропиловым простым эфиром. Т.пл. 33,2°C.

Найдено, %: С 79,63; Н 7,41.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_3$

Рассчитано, %: С 79,75; Н 7,50.

ЯМР-спектр δ (CDCl_3), τ , на млн: 1,25 (6H, s); 1,3 (3H, t); 3,35 (2H, s); 3,92 (2H, k); 4,2 (2H, s); 6,6 ~ 7,4 (13H, m).

В табл.1 представлены целерые соединения, в табл.2 - полупродукты, полученные согласно 1-й стадии, в табл.3 - полупродукты 2-й стадии, которые получены аналогично приведенным примерам.

Полученные соединения используют для борьбы со следующими вредителями: зеленая рисовая цикадка, белоспинный дельфацид, коричневый дельфацид, малый коричневый дельфацид, капустный клоп, белопятнистый клоп, коричнево-мраморный клоп-щитник, рисовый клоп-щитник, южный зеленый клоп-щитник, тонкий рисовый клоп, японский грушевый клоп-кружевница, грушевый клоп-кружевница, грушевая тля, медяница, белокрышка полосатая, белокрышка цитрусовая, белокрышка тепличная, хлопковая тля, капустная тля, зеленая персиковая тля, кукурузная листовая тля, австралийский желобчатый червец, цитрусовый червец, восточная цитрусовая щитовка, тутовая мешочница, грушевая моль, яблоневая листовая моль, капустная моль, гусеница семян хлопка, малая майная листовертка, червь тростниковой циновки, точилящик соевых бобов, травяная листовертка, бобовый точилящик фасоли Лима, кукурузный мотылек, хлопковая листовертка, американская белая бабочка, крыжовниковая пяденица, непарный шелкопряд, черная меченая хохлатка, обычная совка, хлопковая совка, походные черви, капустные походные черви, свекольная гусеница, табачная совка, толстоголовка рисового растения, обычная капустная гусеница, точилящик рисового стебля, проволочник сладкого картофеля, кожед коллекционный, личинка мавританской козявки, капюшонник Ликтуса, божья коровка с 28 пятнами, японский черный усач, виноградный точилящик, тыквенный листоед, рисовый листоед, полосатый жук-блешка, фасолевый долгоносик Азупп, долгоносик рисового растения, малый рисовый долгоносик, малый черный долгоносик-листорез, персиковый долгоносик, хрущ купрей-

ный, японский жучок, пилильщик капу-
стный, пилильщик азалин, пилильщик
розы, долгоножка рисовая, домашний
комар, желто-лихорадочный комар,
гамлица стручка фасоли, личинка лу-
ковой мухи, личинка ростковой мухи,
домашняя муха, дынная муха, личинка
мухи рисового стебля, рисовая моль,
человеческая блоха, блоха тропичес-
кой крысы, собачья блоха, трипс жел-
того чая, луковый трипс, рисовый
трипс, нательная вошь, лобковая
вошь, коротконогая вошь крупного ро-
гатого скота, книжная мучная вошь,
плоская книжная вошь, африканская
медведка, перелетная саранча, корот-
кокрылая рисовая саранча, рыжий та-
ракан, дымчато-коричневый таракан,
бычий клещ, широкий клещ, красный
цитрусовый клещик, карминовый клещик,
двулпый лаутинный клещик, кор-
невой клещик.

Соединения по предлагаемому спо-
собу могут применяться отдельно, без
включения других компонентов. Однако
обычно для облегчения нанесения сое-
динения смешивают с носителем, полу-
чая соответствующий состав, который
разбавляют при необходимости непо-
средственно перед использованием.

В инсектицидной и акарицидной ком-
позиции производное 2-арилпропилово-
го эфира содержится в количестве
0,001 - 95 мас.%, предпочтительно
0,01 - 50 мас.%. Соединения, исполь-
зуемые в испытаниях, обозначены но-
мерами, приведенными в табл. 1.

Пример 15. Рецепт 1. Смесь
20 ч соединения, выбранного из сое-
динений 1-3, приведенных в табл. 1,
20 ч. Сорпола (смесь неионных поверх-
ностно-активных веществ и анионных
поверхностно-активных веществ) и
60 ч. ксилола перемешивают и получа-
ют эмульсифицируемый концентрат.

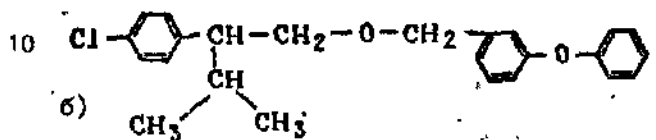
При применении соединения по изоб-
ретению в качестве активного компо-
нента обычно его наносят с дозиро-
вкой 1 - 300 г, предпочтительно 2 -
100 г, а именно 5 - 20 г на 10 а.

Рецепт 2. К смеси 20 ч соеди-
нения по изобретению и 20 ч. продук-
та Сорпор SM-200 (смесь неионных по-
верхностно-активных веществ и анион-
ных поверхностно-активных веществ)
добавляют 60 ч. ксилола и смесь тща-
тельно перемешивают. Полученный
эмульсифицируемый концентрат разба-
вляют до заранее заданной concentra-

ции дистиллированной водой и исполь-
зуют полученный разбавленный продукт.

В качестве сравнительных соедине-
ний в тех же условиях, как и соеди-
нения по изобретению, были испытаны
следующие соединения:

а) фенвалерат α ;



в) пиретрин;

г) офунак - 0,0-диэтил-0-(3-оксо-
2-фенил-2Н-пиридазин-6-ил)-тиофосфат;

д) МТМК - м-толил-N-метилкарбамат;

е) мезомил - S-метиловый эфир
N-(метилкарбамонлокси)-тиоамидоуксус-

ной кислоты;

ж) ДДВФ - 0,0-диметил-0-(2,2-ди-
хлорфенил)фосфат;

з) орторан - 0,S-диметил-N-ацетио-

фосфорамидотиолат;

и) перметрин.

Пример 16. Воздействие на
табачную совку.

Эмульсифицируемый концентрат ис-
пытываемого соединения готовят по при-
меру 15 (рецептура 1) и разбавляют
до концентрации 20 или 100 ч. на млн.
Листья сладкого картофеля погружают
в разбавленный раствор на 10 с, вы-
сушивают на воздухе и помещают в
пластмассовую чашку, имеющую диаметр
10 см. Затем в эту чашку помещают
гусеницу табачной совки второй воз-
растной стадии. Чашку выдерживают
в камере термостата при 25°C. Через
24 ч подсчитывают количество погиб-
ших и живых гусениц и рассчитывают
степень смертности. Результаты, вы-
раженные в виде средней величины по
данным смертности, полученным в
трех чашках для испытаний, приведе-
ны в табл. 4.

Результаты, приведенные в табл. 4,
показывают, что предлагаемые соеди-
нения являются более активными,
чем сходное по структуре соединение б.

Пример 17. Испытания гусе-
ниц табачной совки путем погружения.

Растворы, имеющие концентрацию
вещества 20 или 100 ч/млн, готовят
таким же образом, как в примере 16.

В разбавленные растворы на 5 с
погружают гусениц табачной совки
второй и пятой возрастных стадий
и удаляют избыточное количество жид-

кости фильтровальной бумаги. Затем гусениц помещают в пластмассовую чашку и подают туда искусственную пищу. Чашки ставят на выдерживание в камеру термостата при 25°C. Через 24 ч подсчитывают количество погибших и живых гусениц и вычисляют степень смертности. Испытание проводят на трех чашках.

Результаты, представленные в виде средней величины по всем испытаниям, приведены в табл.5.

При этом испытании эффективность действия представленных соединений проверена на личинках табачного подгрызающего червя 2 и 5-й стадий развития. Этот вредитель был применен как типичный, относящийся к *Lepidoptera*.

По сравнению с фенвалератом и перметрином (известными как весьма эффективные по отношению к насекомым-вредителям, относящимся к *Lepidoptera*) представленные соединения являются более эффективными. Кроме того, представленные соединения намного эффективнее в сравнении с близким по структуре соединением б.

Пример 18. Воздействие на устойчивых зеленых рисовых цикадок и чувствительных зеленых рисовых цикадок.

Саженьцы риса на корню культивируют в гидропонных горшках, имеющих диаметр 5 см. Растворы с концентрацией соединения 20 или 100 ч. на млн готовят таким же образом, как описано в примере 16, и наносят с помощью распылителя в количестве по 3 мл на горшок. Обработанные саженьцы высушивают на воздухе и покрывают цилиндром из металлической сетки. В каждый горшок свободно помещают по 10 взрослых самок устойчивых зеленых рисовых цикадок и чувствительных зеленых рисовых цикадок. Через 24 ч подсчитывают количество погибших и живых особей и рассчитывают степень смертности. Эти испытания были проведены на трех горшках, при этом рассчитывают среднюю величину смертности.

Полученные результаты приведены в табл.6.

При этом испытании эффективность действия представленных соединений была проверена на стойкой зеленой рисовой листовой блохе (*Green Rice Leafhopper*) и чувствительный зеленой

рисовой листовой блохе. Это насекомое является вредителем для риса (на корню или в шелухе).

Полученные соединения имеют достаточно хорошую эффективность против зеленой рисовой листовой блохи. Принятые для сравнения соединения пиримифен (Г) и МТТК (Д) являются известными химическими средствами борьбы с сельскохозяйственными вредителями, которые эффективны против вредных насекомых, бытующих на рисе (на корню или в шелухе), однако эти средства почти не эффективны против стойкой зеленой рисовой листовой блохи. Предлагаемые соединения являются весьма эффективными не только к чувствительному, но и к стойким видам зеленой рисовой листовой блохи, а также показывают более высокую активность по сравнению со сходным по структуре соединением б.

Фенвалерат и перметрин показывают такую же эффективность против зеленой рисовой листовой блохи, как и предлагаемые соединения, но обладают высокой токсичностью относительно рыбы (табл.10).

Пример 19. Влияние на моль с ромбовидной спинкой.

Устилают листьями капусты пластмассовую чашку и помещают в нее 10 личинок моли с ромбовидной спинкой 3-й стадии развития. Затем вносят раствор из аппликатора дозой 3 мл на чашку, концентрация разбавления 100 и 20 ч. на млн (готовят таким же образом, как описано в примере 16).

После разбрызгивания раствора чашку закрывают и через 24 ч подсчитывают число погибших и живых личинок и вычисляют смертность. Тест проводят на трех чашках и вычисляют среднюю величину.

Полученные результаты представлены в табл.7.

При этом испытании эффективность представленных соединений проверяют на капустной моли (*Diamond Black Moth*), относящейся к *Lepidoptera*. Капустная моль является вредителем для овощных культур. Результаты табл.7 показывают, что соединения по изобретению обладают эффективностью также против табачного подгрызающего червя. По сравнению с метомиллом и ДДВФ эффективными против вредителей овощных культур (особенно

против вредителей, относящихся к *Lepidoptera*), представленные соединения показывают превосходное действие.

Пример 20. Влияние на зеленую персиковую тлю.

Ростки (имеющие 3-4 листа) баклажан, высаженные в горшке, заражают зеленой персиковой тлей и дают насекомым вырасти. Подсчитывают число насекомых. Раствор, имеющий концентрацию разбавления 100 ч. на млн, приготовленный, как описано в примере 16, наносят с помощью распылителя при дозе 10 мл на горшок. Затем горшок помещают в стеклянную теплицу. Через 24 ч подсчитывают число живых насекомых и вычисляют смертность.

Испытание проводят на трех горшках и рассчитывают среднюю величину.

Полученные результаты представлены в табл. 8, где А означает смертность выше 95%, В - смертность 80-95%, С - смертность 50-80%, а D - смертность менее 50%.

При этом испытании определяют эффективность представленных соединений против персиковой зеленой тли (*Green Peach Aphid*), относящейся к одному из видов тлей.

Из данных табл. 8 видно, что представленные соединения превосходят по эффективности ДДВФ и ацефат (з), известные высокой эффективностью против тлей, а также являются более эффективными, чем соединение Б.

Пример 20. Влияние на немецких тараканов-пруссиков.

Дно высокой чашки Петри, имеющий диаметр 9 см и высоту 9 см, обрабатывают 50 и 10 мг/м² испытуемого соединения, взятого в виде водного раствора эмульгируемого концентрата, приготовленного способом, описанным в примере 16, и дают чашке высохнуть на воздухе. Для того, чтобы взрослые особи не вылезли из чашки, внутреннюю стенку чашки обрабатывают маслом. Затем в каждую чашку выпускают по 10 самцов тараканов и чашку помещают в камеру термостата, выдерживаемую при 25°C. Через 24 ч подсчитывают число агонизирующих и погибших особей. Испытание проводят в двух чашках и вычисляют среднее значение.

Полученные результаты представлены в табл. 9.

При этом испытании проверяют эффективность представленных соединений против тараканов-пруссиков (*German Cockroach*). По сравнению с известными соединениями пиридафантином (г) и ДДВФ (ж), обладающими превосходной эффективностью действия против тараканов-пруссиков, соединения по изобретению более активны.

Фенвалерат и парметрин показывают такое же действие против тараканов-пруссиков, что и предлагаемые соединения, однако указанные известные соединения раздражают кожу или слизистую глаз. Предлагаемые соединения не вызывают подобного действия.

Пример 21. Токсичность для рыб.

Резервуар для воды, имеющий глубину 60 см, высоту 40 см и длину 30 см, заполняют водой, выпускают в резервуар 10 мальков карпа, имеющих длину тела около 5 см, и дают им приспособиться к окружающей среде в резервуаре. Вносят испытуемое соединение таким образом, чтобы концентрация его в воде составляла 10,1 или 0,1 ч. на млн. Через 48 ч подсчитывают число погибших и живых мальков карпа и исследуют воздействие на рыб.

Полученные результаты показаны в табл. 10.

При этом испытании проверяют значения показателя BC_{50} для представленных соединений на рыбе сазан (капр) для оценки токсичности в отношении животных, обитающих в водной среде. Результаты, приведенные в табл. 10, показывают, что фенвалерат и перметрин сильно токсичны для сазана (капра).

Пример 22. Испытание на токсичность.

Вводят орально заранее определенное количество раствора или суспензии испытуемого соединения в кукурузном масле самцам мышей, весящим 19-23 г (0,2 мл на 10 г веса тела). Через 17 дней подсчитывают число погибших мышей и исследуют влияние на мышей.

Полученные результаты приведены в табл. 11.

При этом испытании определяют показатели острой токсичности у представленных соединений для теплокровного животного. Испытания проводят на мышах.

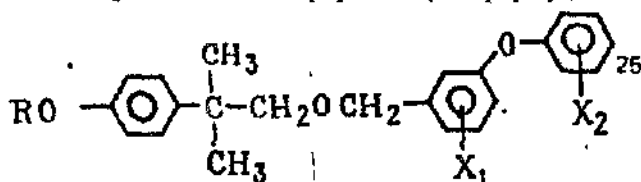
Результаты табл. 11 показывают, что представленные соединения являются более безопасными, чем пиратрин (в) и фенвалерат (а), которые сами по себе малотоксичны для теплокровных животных.

Предлагаемый способ позволяет получить как известные соединения указанной общей формулы, где R - C₂H₅; X₁, X₂ - H с более высоким выходом (51% против 16,8% в известном способе), так и не описанные в литературе.

Новые соединения по сравнению с известными являются более активными и менее токсичными.

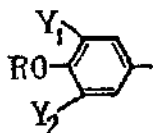
Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения производных фен-оксibenзил-2-(4-алкоксифенил)-2-метилпропилового эфира общей формулы



где R - C₁-C₅-алкил;
X₁ и X₂ - H, F,

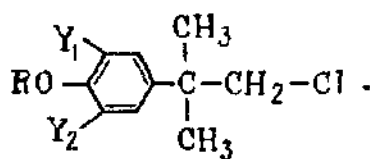
алкилированием производных бензола метилаллилхлоридом в присутствии кислотного катализатора, полученное при этом соответствующее производное галоидалкилбензола подвергают конденсации с соответствующим 3-феноксibenзиловым спиртом, в присутствии гидроокиси щелочного металла при нагревании, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта и расширения ассортимента конечного продукта, в качестве производного бензола используют соединения общей формулы



где R имеют указанное значение, Y₁ и Y₂ - водород, хлор или бром, причем по крайней мере один из них - атом хлора или брома,

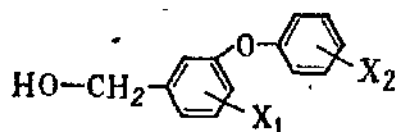
в качестве кислотного катализатора используют серную кислоту или метансульфоновую кислоту и процесс алкилирования ведут при (-20) - (+50)°C

с получением соответствующего производного галоидалкилбензола общей формулы

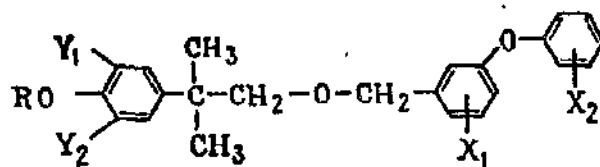


где R, Y₁ и Y₂ имеют указанные значения,

который конденсируют с соответствующим 3-феноксibenзиловым спиртом общей формулы



где X₁ и X₂ имеют указанные значения, при 120-140°C в среде 1,3-диметил-2-имидазолидинона, полученный в результате реакции 3-феноксibenзил-2-(3-галоид-4-алкоксифенил)-2-метилпропиловый эфир общей формулы



где R, Y₁, Y₂, X₁ и X₂ имеют указанные значения,

подвергают гидродегалогенированию при 80-150°C в органическом растворителе, выбранном из группы, включающей водный раствор низшего спирта, уксусную кислоту, моноароматический углеводород, диметилформамид, 1,3-диметил-2-имидазолидинон, в присутствии основания, такого как гидроокись или карбонат щелочного металла, в присутствии катализатора, такого как Ni - Re или Pd/C, или Pt/C, или смеси Pd/C - Pt/C.

Приоритет по признакам:

12.11.82 при конденсации производного галоидалкилбензола с 3-феноксibenзиловым спиртом.

19.10.82 при гидродегалогенировании 3-феноксibenзил-2-(3-галоид-4-алкоксифенил)-2-метилового эфира.

Соединение	Заместители в общей формуле			Катализатор, мас. %	Основание	Растворитель	Температура реакции, °C	Реакционное давление, кг/см²	Выход, %	Молекулярная формула, элементный анализ		Индекс рефракции
	R	X₁	X₂							Вычислено, %	Найдено, %	
1	CH₃-	H	H	5% Pd-C (5%)	Водный 45%-ный раствор NaOH	Анилин	150	8-10	96,3	C₁₄H₁₆O₃ C 79,53 H 7,23	79,57 7,20	n _D ²⁰ 1,5779
2	CH₃-	4-F	H	Ni-Re (20%)	Чешуйчатый KOH	Водный метанол (75%-ный раствор)	120	18-20	95,0	C₁₄H₁₄FO₃ C 75,76 H 6,63 F 4,99	75,83 6,69 4,95	n _D ²⁰ 1,5630
3	CH₃-	H	4'-F	Ni-Re (20%)	То же	"	120	18-20	95,8	C₁₄H₁₄FO₃ C 75,76 H 6,63 F 4,99	75,86 6,49 4,91	n _D ²⁰ 1,5637
4	CH₃-	4'-F	4'-F	Ni-Re (20%)	То же	"	100	18-20	93,2	C₁₄H₁₄F₂O₃ C 72,34 H 6,07 F 9,54	72,43 6,01 9,61	n _D ²⁰ 1,5573
5	CH₃CH₂-	H	H	5% Pd-C (6%)	Чешуйчатый NaOH	"	110	8-10	96,0	См. пример 6		
6	CH₃CH₂-	4-F	H	5% Pd-C (5%)	То же	"	100	8-10	95,08	См. пример 8		
7	CH₃CH₂CH₂-	H	H	5% Pd-C (5%)	"	DMF	80	6-8	97,2	C₁₄H₁₆O₃ C 79,97 H 7,74	80,16 7,52	n _D ²⁰ 1,5678
8	CH₃CH₂CH₂-	4-F	H	5% Pd-C (3%)	Водный метанол (75%-ный раствор)	"	100	20	96,7	C₁₄H₁₄FO₃ C 76,44 H 7,16 F 4,65	76,68 7,30 4,54	n _D ²⁰ 1,5578
9	(CH₃)₂CH-	H	H	5% Pd-C (5%)	Na₂CO₃	Диметилформамид	80	8-10	94,6	C₁₄H₁₆O₃ C 79,97 H 7,74	79,79 7,91	n _D ²⁰ 1,5680
10	(CH₃)₂CH-	4-F	H	5% Pd-C (5%)	K₂CO₃	То же	80	8-10	93,0	C₁₄H₁₄FO₃ C 76,44 H 7,16 F 4,65	76,61 7,07 4,58	n _D ²⁰ 1,5603
11	CH₃(CH₂)₂CH₂-	H	H	5% Pt-C (5%)	Чешуйчатый NaOH	Водный метанол (75%-ный раствор)	100	8-10	87,2	C₁₄H₁₆O₃ C 80,16 H 7,97	80,31 8,11	n _D ²⁰ 1,5620
12	CH₃CH₂CH-	H	H	5% Pd-C (5%)	40%-ный водный раствор KOH	Толуол	100	8-10	89,1	C₁₄H₁₆O₃ C 80,16 H 7,97	80,3 7,85	n _D ²⁰ 1,5627
13	(CH₃)₂CHCH₂-	H	H	5% Pd-C (5%)	То же	Бензол	100	8-10	91,0	C₁₄H₁₆O₃ C 80,16 H 7,97	80,01 8,12	n _D ²⁰ 1,5590
14	CH₃(CH₂)₄CH₂-	4-F	H	5% Pd-C (6%)	Чешуйчатый NaOH	Водный метанол (75%-ный раствор)	110	8-10	89,7	C₁₄H₁₄FO₃ C 76,75 H 7,40 F 4,50	76,89 7,53 4,42	n _D ²⁰ 1,5530
15	CH₃CH₂CH-	4-F	H	5% Pd-C (6%)	То же	То же	110	8-10	87,1	C₁₄H₁₄FO₃ C 76,75 H 7,40 F 4,50	76,88 7,34 4,43	n _D ²⁰ 1,5526
16	(CH₃)₄CHCH₂-	4-F	H	5% Pd-C (6%)	"	"	110	8-10	86,8	C₁₄H₁₄FO₃ C 76,75 H 7,40 F 4,50	76,53 7,25 4,41	n _D ²⁰ 1,5505
17	CH₃(CH₂)₃CH₂-	H	H	5% Pd-C (6%)	Чешуйчатый NaOH	"	110	8-10	90,7	C₁₄H₁₆O₃ C 80,35 H 8,19	80,26 8,31	n _D ²⁰ 1,5572
18	CH₃(CH₂)₃CH₂-	4-F	H	5% Pd-C (6%)	То же	"	110	8-10	85,3	C₁₄H₁₄FO₃ C 77,03 H 7,62 F 4,35	77,16 7,56 4,22	n _D ²⁰ 1,5503

1,3-Диметилпиразолидин.

Соединение	Исходное соединение общей формулы			Катализатор (мольное отношение к металлыт-хлориду)	Температура, °C	Время реакции, ч	Выход в расчете на металлыт-хлорид	T _{пл} , (°C/мм рт.ст.)	Молекулярная формула, элементный анализ		Примечание
	R	Y ₁	Y ₂						Вычислено, %	Найдено, %	
19	CH ₃	Cl	H	98% H ₂ SO ₄ (0,40)	10	4	62,0	112-118/3	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O C 56,67 H 6,05 Cl 30,47	56,31 5,72 30,71	Из соединения 19 - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 29 - полупродукт 2-й стадии и соединения 1 (табл.1); соединения 31 - полупродукт и соединения 2; соединения 32 - полупродукт 2-й стадии и соединения 3; соединения 33 - полупродукт 2-й стадии и соединения 4
19 ¹	CH ₃ -	Cl	H	98% H ₂ SO ₄ (0,08)	-10	6	81,3	114-118/2,5	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O C 56,67 H 6,05 Cl 30,42	56,82 6,01 30,27	Из соединения 19 ¹ - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 29 - полупродукт 2-й стадии и соединения 1; соединения 31 - полупродукт 2-й стадии и соединения 2; соединения 32 - полупродукт 2-й стадии и соединения 3; соединения 33 - полупродукт 2-й стадии и соединения 4
20	CH ₃ CH ₂	Cl	H	98% H ₂ SO ₄ (0,40)	10	4	67,7	127-135/1,5	См. пример 1		Из соединения 20 - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 34 - полупродукт 2-й стадии и соединения 5; соединения 34 ¹ - полупродукт 2-й стадии и соединения 3; соединения 35 - полупродукт 2-й стадии и соединения 6
20 ¹	CH ₃ CH ₂ -	Cl	H	98% H ₂ SO ₄ (0,06)	10	4	70,9	131-135/5	См. пример 2		Из соединения 20 ¹ - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 34 - полупродукт 2-й стадии и соединения 5; соединения 34 ¹ - полупродукт 2-й стадии и соединения 3; соединения 35 - полупродукт 2-й стадии и соединения 6
21	CH ₃ CH ₂ -	Br	H	98% H ₂ SO ₄ (0,60)	30	2	61,1	134-138/5	C ₁₀ H ₁₀ BrClO C 49,43 H 5,33 Br 27,40 Cl 2,16	49,14 5,39 27,68 11,94	Из соединения 21 - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 36 - полупродукт 2-й стадии и соединения 5; соединения 35 - полупродукт 2-й стадии и соединения 6; Из соединения 22 - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 36 - полупродукт 2-й стадии и соединения 3; соединения 36 - полупродукт 2-й стадии и соединения 6
22	CH ₃ CH ₂ -	Cl	Cl	98% H ₂ SO ₄ (0,60)	-10	6	39,8	149-157/5	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O C 51,78 H 5,37 Cl 37,77	51,33 5,26 38,02	Из соединения 22 - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 36 - полупродукт 2-й стадии и соединения 3; соединения 36 - полупродукт 2-й стадии и соединения 6
23	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Cl	H	98% H ₂ SO ₄ (0,60)	-10	8	72,3	147-153/3	C ₁₁ H ₁₂ ClO C 59,78 H 6,95 Cl 27,15	60,07 7,12 26,94	Из соединения 23 - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 37 - полупродукт 2-й стадии и соединения 7; соединения 38 - полупродукт 2-й стадии и соединения 8
24	(CH ₃) ₂ CH-	Cl	H	98% H ₂ SO ₄ (0,40)	10	4	77,2	140-147/3	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O C 59,78 H 6,95 Cl 27,15	59,74 6,68 27,41	Из соединения 24 - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 39 - полупродукт 2-й стадии и соединения 8; соединения 40 - полупродукт 2-й стадии и соединения 10
25	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ -	Cl	H	98% H ₂ SO ₄ (0,20)	5	8	66,8	158-163/3	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ O C 61,10 H 7,33 Cl 25,76	61,21 7,16 25,48	Из соединения 25 - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 41 - полупродукт 2-й стадии и соединения 11; соединения 44 - полупродукт 2-й стадии и соединения 14
26	CH ₃ CH ₂ CH ₂ - CH ₃	Cl	H	98% H ₂ SO ₄ (0,40)	-10	8	79,2	152-161/3	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ O C 61,10 H 7,33 Cl 25,76	60,92 7,21 25,93	Из соединения 26 - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 42 - полупродукт 2-й стадии и соединения 12
27	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	Cl	CH ₃	98% H ₂ SO ₄ (0,20)	5	8	71,2	155-157/3	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ O C 61,16 H 7,33 Cl 25,76	61,18 7,56 25,44	Из соединения 27 - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 43 - полупродукт 2-й стадии и соединения 13; соединения 46 - полупродукт 2-й стадии и соединения 16
28	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ -	Cl	H	98% H ₂ SO ₄ (0,20)	40	2	58,7	174-177/5	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ O C 62,28 H 7,61 Cl 24,56	61,99 7,68 24,96	Из соединения 28 - полупродукта 1-й стадии получают: соединения 47 - полупродукт 2-й стадии и соединения 17; соединения 48 - полупродукт 2-й стадии и соединения 18

Т а б л и ц а 3

Соединения	Исходное соединение			Заместители в целомом соединении общей формулы		Молярное отношение к целому соединению	Вязкость, мПа·с	Температура, °C	Время, ч	Выход, %	Молекулярная формула и элементный анализ		Примечания
	R	Y ₁	Y ₂	X ₁	X ₂						Элем.-анализ, %	Найдено, %	
29	CH ₃ -	Cl	H	H	H	2,50	KOH (2,0)	120	15	75,7	C ₈ H ₈ ClO ₂ C 72,83 72,36 H 6,35 6,12 Cl 8,93 8,77	Из соединения 29 получают соединения 1 (табл. 1)	
30	CH ₃ -	Br	H	H	H	2,50	То же	120	15	70,3	C ₈ H ₈ BrO ₂ C 65,31 65,11 H 5,71 5,62 Br 18,10 17,87	Из соединения 30 получают соединения 1	
31	CH ₃ -	Cl	H	4-F	H	2,00	"	120	15	83,2	C ₈ H ₇ ClFO ₂ C 69,48 69,22 H 5,83 5,79 Cl 8,54 8,68 F 4,58 4,46	Из соединения 31 получают соединения 2	
32	CH ₃ -	Cl	H	H	4'-F	2,00	"	120	15	77,8	C ₈ H ₇ ClFO ₂ C 69,48 69,71 H 5,83 5,92 Cl 8,54 8,27 F 4,58 4,41	Из соединения 32 получают соединения 3	
33	CH ₃ -	Cl	H	4-F	4'-F	1,50	KOH (1,5)	140	15	66,7	C ₈ H ₆ ClF ₂ O ₂ C 66,59 66,28 H 5,36 5,21 Cl 8,19 7,99 F 8,78 9,01	Из соединения 33 получают соединения 4	
34	CH ₃ CH ₂ -	Cl	H	H	H	2,50	KOH (2,0)	120	15	81,5	См. пример 3	Из соединения 34 получают соединения 5	
35	CH ₃ CH ₂ -	Cl	H	4-F	H	1,56	KOH (1,56)	120	15	80,5	См. пример 4	Из соединения 35 получают соединения 6	
36	CH ₃ CH ₂ -	Br	H	H	H	1,56	То же	120	15	72,7	См. пример 5	Из соединения 36 получают соединения 5	
34'	CH ₃ CH ₂ -	Cl	H	H	H	2,50	NaOH (3,0)	140	15	69,8	C ₈ H ₈ ClO ₂ C 73,07 72,90 H 6,62 6,41 Cl 8,63 8,46	Из соединения 34' получают соединения 3	
37	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Cl	H	H	H	2,50	KOH (2,0)	140	10	62,3	C ₉ H ₁₀ ClO ₂ C 73,49 73,56 H 6,88 6,9 Cl 8,34 8,16	Из соединения 37 получают соединения 7	
38	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Cl	H	4-F	H	2,50	KOH (2,0)	140	15	66,6	C ₉ H ₉ ClFO ₂ C 70,50 70,22 H 6,37 6,12 Cl 8,02 8,27 F 4,79 4,50	Из соединения 38 получают соединения 8	
39	(CH ₃) ₂ CH-	Cl	H	H	H	3,00	KOH (3,0)	130	15	74	C ₉ H ₁₀ ClO ₂ C 73,49 73,62 H 6,88 7,01 Cl 8,34 8,51	Из соединения 39 получают соединения 9	
40	(CH ₃) ₂ CH-	Cl	H	4-F	H	3,00	То же	140	15	77,6	C ₉ H ₉ ClFO ₂ C 70,50 70,27 H 6,32 6,50 Cl 8,02 7,97 F 4,29 4,09	Из соединения 40 получают соединения 10	
41	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ -	Cl	H	H	H	3,00	"	140	15	72,2	C ₁₀ H ₁₂ ClO ₂ C 73,88 73,67 H 7,06 6,92 Cl 8,09 7,77	Из соединения 41 получают соединения 11	
42	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - CH ₃	Cl	H	H	H	3,00	"	130	15	65,5	C ₁₀ H ₁₂ ClO ₂ C 73,88 73,72 H 7,06 7,82 Cl 8,09 8,28	Из соединения 42 получают соединения 12	
43	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	Cl	H	H	H	2,50	"	140	15	67,2	C ₉ H ₁₀ ClO ₂ C 73,88 73,59 H 7,06 7,21 Cl 8,09 8,02	Из соединения 43 получают соединения 13	
44	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ -	Cl	H	4-F	H	2,00	KOH (2,0)	140	15	66,6	C ₉ H ₉ ClFO ₂ C 70,96 70,82 H 6,62 6,73 Cl 7,76 7,98 F 4,16 3,97	Из соединения 44 получают соединения 14	
45	CH ₃ CH ₂ CH ₂ - CH ₃	Cl	H	4-F	H	3,00	KOH (3,0)	140	15	75,2	C ₉ H ₉ ClFO ₂ C 70,96 71,21 H 6,62 6,88 Cl 7,76 7,55 F 4,16 4,22	Из соединения 45 получают соединения 15	
46	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	Cl	H	4-F	H	3,00	KOH (3,0)	140	10	62,1	C ₉ H ₉ ClFO ₂ C 70,96 70,78 H 6,62 6,47 Cl 7,76 7,92 F 4,16 4,44	Из соединения 46 получают соединения 16	
47	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ -	Cl	H	H	H	2,50	KOH (2,0)	140	15	72,1	C ₉ H ₁₀ ClO ₂ C 74,28 73,94 H 7,34 7,52 Cl 7,83 7,56	Из соединения 47 получают соединения 17	

Продолжение табл. 3

Соединение	Исходное соединение			Заместители в пелазон соединении общей формулы		Мольное отношение исходного к пелазону соединению	Вязкость, мПа·с	Реакционные условия		Выход, %	Молекулярная формула и элементный анализ		Примечания	
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	X ₁	X ₂			Температура, °C	Время, ч		Вычислено, %	Найдено, %		
48	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ -	Cl	H	4-F	H	2,50	кон (2,5)	130	15	70,8	C ₂₁ H ₂₇ ClFO ₂	С 71,41 H 6,80 Cl 7,56 F 4,03	71,11 6,59 7,78 4,79	Из соединения 48 получают соединения 18

Таблица 4

Таблица 5

Соединение	Степень смертности, %, при концентрации соединения, ч. на млн	
	100	20

Испытуемое

1	100	90
2	100	100
3	100	90
4	100	80
5	100	100
6	100	100
7	100	100
8	100	100
9	100	100
10	100	100
11	100	90
12	100	90
13	100	80
14	100	90
15	100	90
16	100	90
17	100	80
18	100	90
Сравнительное		
б	50	0
в	100	80
з	70	30

15 Соединение

20

25

30

35

40

45

50

55

Соединение

Испытуемое

Сравнительное

г д

з и

Степень смертности, %			
гусениц 2-й возрастной стадии при концентрации соединения, ч. на млн		гусениц 5-й возрастной стадии при концентрации соединения, ч. на млн	
100	20	100	20

1	100	90	100	80
2	100	100	100	100
5	100	100	100	100
6	100	100	100	100
8	100	100	100	100
10	100	100	100	100
14	100	100	100	100
15	100	100	100	100
16	100	100	100	100
а	100	30	100	20
б	0	0	0	0
в	0	0	0	0
г	20	0	0	0
д	0	0	0	0
е	100	80	80	0
ж	50	20	30	10
з	30	0	0	0
и	90	50	50	40

Т а б л и ц а 6

Соединение	Смертность, %				
	зеленых рисовых цикадок, собранных в Накагавара, при концентрации соединения, ч. на млн	зеленых рисовых цикадок, собранных в Шигасаки, при концентрации соединения, ч. на млн	100	20	
Испытуемое	100	20	100	20	15
1	100	100	100	100	
2	100	100	100	100	20
3	100	100	100	100	
4	100	100	100	100	
5	100	100	100	100	25
6	100	100	100	100	
7	100	100	100	100	
8	100	100	100	100	30
9	100	100	100	100	
10	100	100	100	100	35
11	100	100	100	100	
14	100	100	100	100	
15	100	100	100	100	40
16	100	100	100	100	
Сравнительное					
а	100	80	100	70	45
б	90	10	85	10	
в	0	0	0	0	
г	20	10	90	40	50
д	0	0	80	20	
е	0	0	90	30	
ж	0	0	50	10	55
з	10	0	80	40	
и	100	60	10	70	

Т а б л и ц а 7

Соединение	Смертность, %, при концентрации, ч. на млн	
	100	20
Испытуемое	100	80
2	100	100
5	100	100
6	100	100
7	100	75
9	100	85
10	100	100
13	100	70
16	100	80
17	100	50
18	100	100
Сравнительное		
б	30	10
е	10	0
ж	60	0

Т а б л и ц а 8

Соединение	Инсектицидная активность
1	2
Испытуемое	
1	В
5	А
6	А
7	А
9	А
11	А
13	А
14	А
16	А

Продолжение табл. 8

1	2
17	В
18	А
Сравни- тельное	
б	Д
ж	Д
з	С

Т а б л и ц а 9

Соединение	Смертность, %	
	50 мг/м ²	10 мг/м ²
Испытуемое		
1	100	100
2	100	90
5	100	100
6	100	100
8	100	100
9	100	100
10	100	100
14	100	100
15	100	100
16	100	90
18	100	100
Сравни- тельное		
г	100	50
ж	100	40

Т а б л и ц а 10

Соединение	Токсичность для рыб ВСМ ₄₈ [*] , ч. на млн
Испытуемое	
1	Выше 10
2	Выше 0,5
4	Выше 1
5	—
6	Выше 0,1-0,5
11	Выше 1
14	Выше 0,5
17	Выше 1
18	—
Сравни- тельное	
а	Ниже 0,005

* Химическая концентрация, при которой 1/2 испытуемых рыб погибает за 48 ч.

Т а б л и ц а 11

Соединение	Острая токсичность при оральном введении ЛД ₅₀ [*] , мг/кг
Испытуемое	
1-18	Выше 500
Сравни- тельное	
а	260
в	340
д	220
е	28

* Количество химиката, поражающее 1/2 испытуемых животных.

Составитель М. Меркулова

Редактор В. Петраш Техред М. Ходанич

Корректор С. Шекмар

Заказ 6756/58

Тираж 370

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4

