



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1530092** **A3**

(5D 4 C 07 C 33/42, 29/38

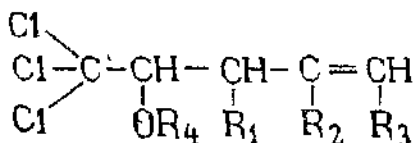
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГИИТ СССР

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 3678900/23-04  
(22) 09.12.83  
(31) 4005/82  
(32) 13.12.82  
(33) HU  
(46) 15.12.89. Бюл. № 46  
(71) Хиноин Дьедьсер Еш Ведьесети  
Термекек Дьяра РТ (HU)  
(72) Рудольф Шоом, Йожеф Немеш,  
Миклош Селештеи, Иштван Шлер, Ласло  
Видра и Иштван Секели (HU)  
(53) 547.26(088.8)  
(56) Патент США Р 4117247,  
кл. 568-845, опублик. 1978.  
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИХЛОРМЕТИЛ-  
КАРБИНОЛЕНОВ ИЛИ ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ  
(57) Изобретение относится к ненасы-  
щенным спиртам, в частности к полу-  
чению трихлорметилкарбиноленов или  
их сложных эфиров ф-лы  $(Cl)_3C-CH(OR_4)-$   
 $-CH(R)-C(R_2)=CH(R_3)$ , где  $R_1 - H$ ;  
 $R_2 - C_1-C_4$ ;  $R_3 - H$  или  $R_1 + R_3 -$  ал-  
киленовая группа  $C_4$ ;  $R_2 - H$ ;  $R_4 - H$ ,  
алкакоилгруппа  $C_1 - C_4$  или бензоил,

которые находят применение в синтезе  
инсектицидов. С целью упрощения про-  
цесса катализатор ф-лы  $Fe_n Y_m P_r$ ,  
где  $Y$  - галогенид, сульфат, фосфат  
или оксалат;  $A - H_2O$  или  $(R_5)_3N$ ,  
где  $R_5 - C_1-C_4$ -алкил;  $n = 1-3$ ;  $m =$   
 $= 1-3$ ;  $p = 1-6$ , растворяют в хлора-  
ле (0,34-5,0 мас. % по отношению к  
массе хлорала), к полученному комп-  
лексному соединению добавляют олефин  
ф-лы  $(R_1)CH=C(R_2)-CH_2(R_3)$ , где  $R_1$ ,  
 $R_2$ ,  $R_3$  имеют указанные значения, в  
эквивалентном по отношению к хлоралу  
количестве при 10-25°C. Образующееся  
комплексное соединение или разлагают  
смесью  $HCl$  и  $H_2O$  с последующим отде-  
лением органической фазы, сушкой и  
перегонкой или подвергают ацилирова-  
нию уксусным ангидридом или хлоран-  
гидридом бензойной кислоты в присут-  
ствии  $H_2SO_4$ . Количество катализаторов  
уменьшается в 8 раз при сокращении  
времени процесса до 30 мин (против  
5 ч при известном способе). 1 табл.

Изобретение относится к усовершен-  
ствованному способу получения три-  
хлорметилкарбиноленов общей формулы



которые находят применение в синтезе  
инсектицидов.

Цель изобретения - повышение выхо-  
да целевых продуктов и упрощение про-  
цесса.

Способ иллюстрируется нижеприве-  
денными примерами.

Пример 1. К 97,5 мл (1 моль)  
безводного хлорала добавляют 0,5 г  
гексагидрата хлорида железа (III). В  
прозрачный раствор желтого цвета вво-  
дят 58-59 г изобутена с такой скоро-  
стью, чтобы его температура не под-  
нялась выше 15-20°C. В реакционную  
смесь вливают раствор из 35 мл воды  
и 15 мл концентрированной соляной  
кислоты. Фазы разделяют. Органичес-  
кую фазу сначала промывают водой,

**РПФ-К**

(19) **SU** (11) **1530092** **A3**

после этого смешивают с бензолом и далее обезвоживают при пониженном давлении (100 мм рт.ст.). Получают 194,6 г 1,1,1-трихлор-4-метил-4-пентен-2-ола при выходе 96,5%. Содержание биологически активного вещества 98,2%. Далее продукт подвергают вакуумной дистилляции для последующей очистки.

Аналитические данные:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,97 (широкий s, 1H,  $\text{CHO}$ ); 4,08-4,4 (dq, 2H,  $=\text{CH}_2$ ); 2,25-3,0 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CHOCH}$ ); 1,93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Тонкослойная хроматография  $R_f = 0,37$  (бензол).

Силикагельную пластинку обрабатывают фосформолибденкислым реактивом.

ОУ - 225/15/,  $120^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}/1$  мин; 225,2 с.

**Пример 2.** Опыт проводят аналогично примеру 1, лишь с той разницей, что в реакционную смесь в качестве катализатора вводят 0,5 г дигидрата сульфата железа (II). При этом получают 189,5 г 1,1,1-трихлор-4-метил-4-пентен-2-ола, выход 94%. Аналитические характеристики продукта идентичны характеристикам соединения, полученного в примере 1.

**Пример 3.** В 3,9 мл (0,04 моль) хлораля растворяют 0,1 г гексагидрата хлорида железа (III), после чего при  $10-25^\circ\text{C}$  в раствор добавляют 3,95 мл (0,04 моль) циклогексена. В течение 2 ч реакционную смесь медленно перемешивают, после чего в нее доливают 20 мл воды и 4 мл концентрированной соляной кислоты. Фазы отделяют и водный слой экстрагируют четыреххлористым углеродом. Органические фазы объединяют, сушат, фильтруют и растворитель при пониженном давлении удаляют методом дистилляции. Получают 7,6 г 1,1,1-трихлорметил-2-циклогексил-1-ил карбинола. Выход 82,8%.

Аналитические характеристики: тонкослойная хроматография  $R_f = 0,71$  (бензол).

Силикагельную пластину обрабатывают до получения прозрачности фосформолибденовым реактивом.

**Пример 4.** Опыт проводят аналогично примеру 1, с той разницей, что для разложения реакционной смеси вместо смеси соляной кислоты и воды в нее в течение 1 ч при  $35^\circ\text{C}$  добавля-

ют 124 мл (1,3 моль) уксуснокислого ангидрида при условии, что после добавки первых 10 мл этого количества в смесь капают 3 капли концентрированной серной кислоты. В эту смесь далее вливают 200 мл дихлорэтана, ее промывают 40 мл воды и 15 мл концентрированной соляной кислоты, сушат, фильтруют и при пониженном давлении отдистиллировывают органический растворитель. Полученный сырец (270 г) очищают методом фракционной дистилляции. В качестве основного дистиллята собирается дистиллят, перетекающий при температуре  $94-98^\circ\text{C}$  при давлении 10 мм рт.ст. Получают 228,2 г 1,1,1-трихлор-4-метил-2-ацетокси-4-пентена, выход 93%.

Аналитические характеристики:

$R_f = 0,88$  (бензол).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ): 2,2 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 4,87 (широкий s, 2H= $\text{CH}_2$ ); 5,7 (dd, 1H,  $\text{CHOAc}$ ).

**Пример 5.** Реакция хлораля и изобутена в условиях строгого соблюдения безводного режима и в присутствии в качестве катализатора безводного хлорида железа (III) (сравнительный пример).

В смесь из 78,5 г (48,5 мл, 0,5 моль) хлораля и 0,5 г безводного хлорида железа (III) вводят при  $40^\circ\text{C}$  29 г (0,5 моль) изобутена. К реакционной смеси добавляют 200 мл эфира. Смесь фильтруют, эфирную фазу экстрагируют водой, сушат сульфатом натрия и выпаривают. В полученное вязкое масло добавляют 3 мл п-гексана. Образовавшуюся кристаллическую субстанцию фильтруют, дважды промывают каждый раз 20 мл п-гексана и сушат при комнатной температуре. Получают 57,0 г продукта, выход 65%.

Продукт, полученный таким образом, перекристаллизовывают в смеси из п-гексана и эфира, составленной в соотношении 10:1. Получают 50,8 г продукта, выход 58%.

Тонкослойная хроматография: растворитель - п-гексан; проявитель 20%-ный кислый раствор фосформолибдена  $R_f = 0,55$ .

$^1\text{H-NMR}$ : 5,06 (s, O-CH-O, 1H); 4,325 (d, O-CH-CoI, 1H); 1,99 (d,  $\text{CH}_2$ -, 2H); 1,425 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , 6H).

Мол. вес: 350,9; F:  $112-114^\circ\text{C}$ .

**Примеры 6-12.** Процесс проводят аналогично примеру 1, с той лишь разницей, что применяются дру-

гие катализаторы, которые перечислены в таблице.

Характерные аналитические константы продукта соответствуют константам продукта, полученного в примере 1.

**Пример 13.** 203,5 г (1 моль) 1,1,1-трихлор-4-метил-4-пентен-2-ола растворяют в 300 мл пиридина, и при наружном охлаждении холодной водой закапывают 154,6 мл (1,1 моль) хлористого бензола. Затем перемешивают реакционную смесь при 30-35°C 1 ч. За ходом реакции наблюдают при помощи тонкослойной хроматографии (бензол). Коэффициенты  $R_f$ : 0,7 (силикагель на G-пластине, проявитель: 10%-ная фосформолибденовая кислота).

Реакционную смесь выливают на смесь 1000 г воды и льда и добавляют 500 мл этилацетата. Разделяют фазы, органическую фазу промывают 3х200 мл 10%-ной соляной кислоты, 100 мл 5%-ного раствора бикарбоната натрия до нейтрального состояния. Затем сушат над сульфатом натрия и выпаривают при пониженном давлении.

Получают 295,2 г (96%) 1,1,1-трихлор-4-метил-2-бензоилокси-4-пентена.

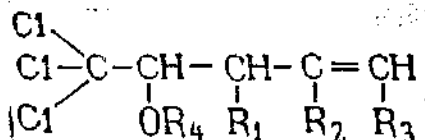
Аналитические характеристики:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,85 (ширина s, 2H,  $=\text{CH}_2$ ); 5,76 (dd, 1H,  $\text{CHO}_2\text{C}$ ); 7,8-7,3 (m, 5H, ароматический).

Таким образом, предлагаемый способ по сравнению с известным позволяет упростить процесс за счет применения более доступных катализаторов на основе железа вместо тетрахлорида олова, количество используемого катализатора уменьшается в 8 раз при сокращении времени процесса с 5 ч до 30 мин.

#### Формула изобретения

Способ получения трихлорметилкарбинолов или их сложных эфиров общей формулы I



где  $R_1$  - H;  
 $R_2$  -  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ;  
 $R_3$  - H

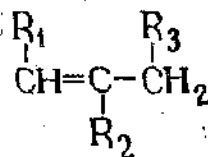
или

$R_1$  и  $R_3$  вместе алкиленовая группа  $\text{C}_4$ .

$R_2$  - H;

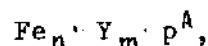
$R_4$  - H, алканоилгруппа  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  или бензил,

путем взаимодействия хлораля и олефинов общей формулы II



где  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  имеют указанные значения,

в присутствии катализатора и при необходимости ацилирования продукта реакции, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, катализатор общей формулы III



где Y - галогенид, сульфат, фосфат или оксалат;

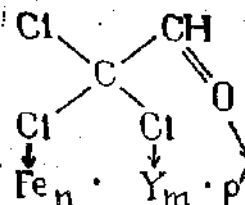
A -  $\text{H}_2\text{O}$  или  $(\text{R}_5)_3\text{N}$ , где  $\text{R}_5$  -  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ;

m = 1-3;

n = 1-3;

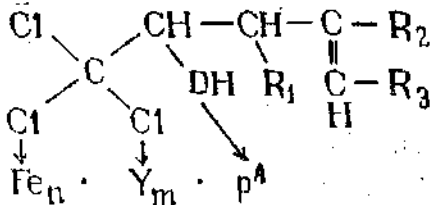
p = 1-6,

растворяют в хлорале при концентрации 0,34-5,0 мас.% по отношению к массе хлораля, к полученному комплексному соединению общей формулы IV



где Y, A, n, m и p имеют указанные значения,

добавляют олефин общей формулы II в эквимольном по отношению к хлоралу количестве при 10-25°C, причем образуется комплексное соединение общей формулы V



где  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , n, m, p, Y и A имеют указанные значения,

которое или разлагают смесью соляной кислоты и воды с последующим отделением органической фазы, сушкой и перегонкой, или подвергают ацилированию уксусным ангид-

ридом или хлорангидридом бензойной  
кислоты в присутствии серной кислоты

с последующим выделением целевого  
продукта.

При- мер	Молярное соотно- шение хлораль/ изобутен	Катализатор	Количе- ство ка- тализа- тора, %	Выход, %
6	1:1	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,0	93-94
7	1:1	Безводный $\text{FeCl}_3$ - триэтиламин 1 моль/1 моль	5,0	45-46
8	1:1	Безводный $\text{FeCl}_3$ - триэтиламин 1 моль/2 моль	5,0	80-82
9	1:1	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,0	78
10	1:1	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5,0	74-75
11	1:1	$\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,0	94-95
12	1:1	$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5,0	92-93

Составитель М. Меркулова

Редактор Н. Киштулинец

Техред Л. Олийных

Корректор О. Кравцова

Заказ 7764/58

Тираж 352

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101