

(19) HU

MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁGORSZÁGOS  
TALÁL MÁNYI  
HIVATALSZABADALMI  
LEÍRÁS

B

(11) 192 188

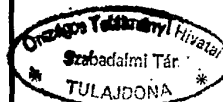
A bejelentés napja: (22) 83. 10. 12.

(21) 3528/83

A bejelentés elsőbbsége: (33) (32) (31)  
FR: 82. 10. 12. (82-17055)

A közzététel napja: (41) (42) 1984. 08. 28.

Megjelent: (45) 1989. I. 31.

Nemzetközi  
osztályjelzet:  
(51) NSZO,  
A 01 N 53/00;  
A 01 N 43/50;  
C 07 C 69/743;  
C 07 D 213/57;  
C 07 D 233/76

Feltaláló(k): (72)

TESSIER Jean, vegyészmérnök, Vincennes, DEMOUTE Jean-Pierre,  
vegyészmérnök, Montreuil-Sous-Bois, CADIERGUE Joseph, vegyész,  
Aulnay-Sous-Bois, FR

Szabadalmaz: (73)

Roussel Uclaf, Romainville, FR

(54)

HATÓANYAGKÉNT HELYETTESÍTETT VINILCSOPORTTAL SZUBSZTITUÁLT  
CIKLOPROPÁNKARBONSAV-ÉSZTER-SZÁRMAZÉKOT TARTALMAZÓ INSZEKTICID  
KÉSZÍTMÉNY ÉS ELJÁRÁS HELYETTESÍTETT VINILCSOPORTTAL SZUBSZTITUÁLT  
CIKLOPROPÁNKARBONSAV-ÉSZTER-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

## (57) KIVONAT

Az eljárás olyan (I) általános képletű vegyületek összes sztereoizomerjének ill. sztereoizomer elegyeinek előállítására vonatkozik, amelyek képletében X jelentése oxigén- vagy kénatom vagy szulfinil- vagy szulfonilcsoport,

R<sup>1</sup> jelentése alkil- vagy fenilcsoport,

R<sup>3</sup> jelentése alkilcsoport,

R<sup>2</sup> jelentése (a), (b), (c), (d) vagy (g) képletű csoport, vagy fenil-alkil- vagy fenoxi-piridinil-alkilcsoport, az eljárást úgy végzik, hogy

a) (II) általános képletű vegyületet (III) általános képletű vegyülettel reagáltatnak,

majd az így kapott (IV) általános képletű vegyületet (IV') általános képletű vegyületté hidrolizálják,

majd az így kapott (IV') általános képletű vegyületet, egy R<sup>2</sup>—OH általános képletű vegyülettel reagáltatják,

amennyiben X jelentése kénatom, kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyülettel oxidálják, vagy

b) (II cikl.) általános képletű laktont (III) általános képletű vegyülettel reagáltatják,

majd az így kapott (IV') általános képletű vegyületet, R<sup>2</sup>—OH általános képletű vegyülettel reagáltatják,

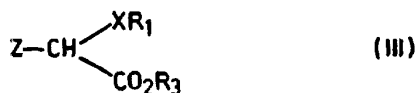
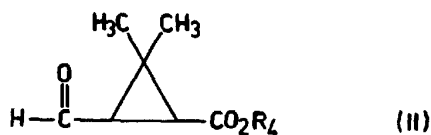
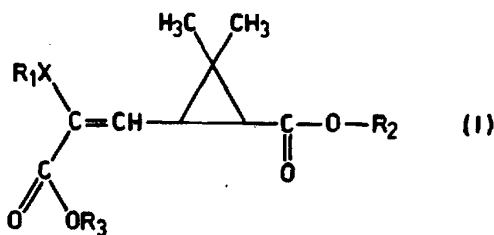
ha X jelentése kénatom, kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet oxidálják.

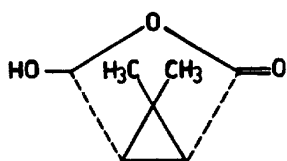
Az inszezticid készítmények hatóanyagát képező (I) általános képletű vegyületek képletében

X jelentése oxigénatom vagy szulfinil- vagy szulfonilcsoport,

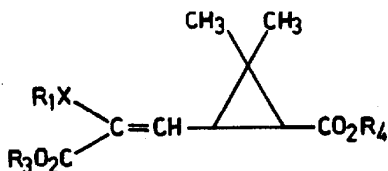
R<sup>1</sup> és R<sup>3</sup> jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport,

R<sup>2</sup> jelentése (a), (b), (c), (d) vagy (g) képletű csoport.

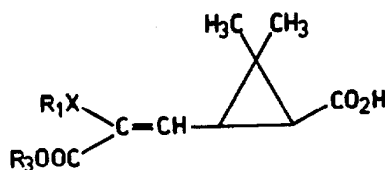




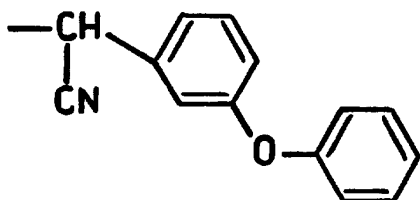
(II cikl)



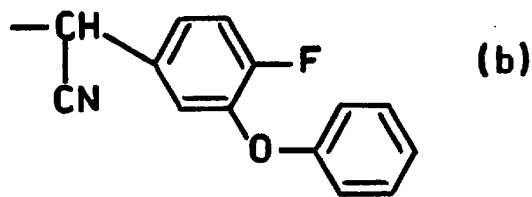
(IV)



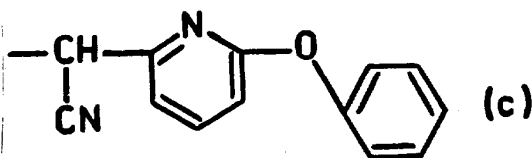
(IV')



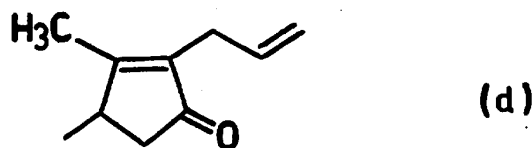
(a)



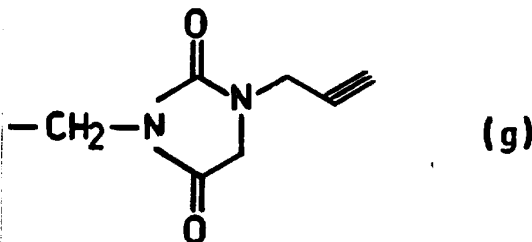
(b)



(c)



(d)



(g)

A találmány tárgya hatóanyagként helyettesített vinilcsoporttal szubsztituált ciklopropánkarbonsav-észter-származékot tartalmazó inszekticid készítmény és eljárás helyettesített vinilcsoporttal szubsztituált (I) általános képletű ciklopropánkarbonsav-észter-származékok előállítására.

A találmány szerinti készítmények hatóanyagai-nak (I) általános képletében

X jelentése oxigénatom vagy szulfinil- vagy szul-fonilcsoport,

R<sup>1</sup> és R<sup>3</sup> jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport,

R<sup>2</sup> jelentése (a), (b), (c), (d) vagy (g) képletű csoport.

A találmány szerinti eljárással olyan (I) általános képletű vegyületek összes sztereoizomerjét ill. szte-reoizomerjeinek elegyét állítjuk elő, melyek képle-tében

X jelentése oxigén- vagy kénatom vagy szulfinil-vagy szulfonilcsoport,

R<sup>1</sup> jelentése 1-6 szénatomos alkil- vagy fenilcso-port,

R<sup>3</sup> jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport,

R<sup>2</sup> jelentése (a), (b), (c), (d) vagy (g) képletű csoport vagy fenil-(1-4 szénatomos alkil)-, vagy 6-fenoxi-2-piridinil-(1-4 szénatomos alkil)-csoport.

Korábban hasonló vegyületeket a 0 050 534. sz. európai, a 4 215 069. sz. amerikai egyesült államok-beli és 2 654 062. sz. német szövetségi köztársaság-beli szabadalmi leírásokban írtak le, azonban ezek nem vonatkoznak a találmány szerinti vegyületek-re.

35 A (I) általános képletű vegyületekben az R<sub>1</sub>, és R<sub>3</sub> szubsztituensek jelentései közül az alábbiakat említhetjük: metil-, etil-, propil-, n-butil-, szek-butil-, terc-butil-, n-pentilcsoport, láncelágazást tartalmazó pentilcsoportok.

40 A találmány szerinti előnyös vegyületek a követ-kezők:

1R,transz 3-(ΔZ-2-metoxi-2-/metoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-α-ciano-3-fenoxi-benzil-észter;

45 1R,transz 3-(ΔE-2-etoxi-2-/etoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter;

1R,transz 3-(ΔZ-2-metoxi-2-/metoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(3'-allil-2'-metil-4'-oxo-2'-ciklopenten-1'-il)-észter;

50 1R,transz 3-(ΔE-2-metoxi-2-/metoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(3'-allil-2'-metil-4'-oxo-2'-ciklopenten-1'-il)-észter;

1R,transz 3-(ΔZ-2-metoxi-2-/metoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-[1-(3-propin-2-il)-2,5-dioxo-imidazolidinil]-metil-észter;

55 1R,transz 3-[(ΔZ- vagy ΔE)-2-metoxi-2-/metoxi-karbonil/-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbon-sav-(S)-[α-ciano-3-fenoxi-4-fluor-benzil]-észter;

60 1R,transz 3-[(ΔZ- vagy ΔE)-2-metoxi-2-/metoxi-karbonil/-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbon-sav-(RS)-[ciano-(6'-fenoxi-2'-piridil)-metil]-észter;

1R,transz 3-(ΔZ-2-metoxi-2/-etoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter;

1R,transz 3-(ΔZ-2-metoxi-2/-metoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter;

1R,cisz 3-(ΔZ-2/-metil-szulfonil/-2/-metoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter (A és B sztereoizomer);

1R,transz 3-(ΔE-2/-terc-butoxi/-2/-metoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter.

A találmány szerinti eljárás során az (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy

a) (II) általános képletű vegyületet, mely képletben R<sub>4</sub> jelentése 1-6 szénatomos alkil- vagy (1-4 szénatomos alkoxi)-(1-4 szénatomos alkil)-csoport, (III) általános képletű vegyülettel, mely képletben

R<sup>1</sup> és R<sup>3</sup> jelentése az (I) általános képletben megadott,

X jelentése oxigén- vagy kénatom,

Z jelentése hidrogénatom vagy (PY) általános képletű csoport, mely képletben Y jelentése 1-6 szénatomos alkoxi- vagy fenilcsoport, reagáltatunk,

majd az így kapott (IV) általános képletű vegyületet, mely képletben R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X jelentése a fentiekben megadott, (IV') általános képletű vegyületté hidrolizáljuk,

majd az így kapott (IV') általános képletű vegyületet, mely képletben R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> és X jelentése a fentiekben megadott, R<sup>2</sup>—OH általános képletű vegyülettel, mely képletben R<sup>2</sup> jelentése a fentiekben megadott, reagáltatjuk, és

amennyiben X jelentése kénatom, kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet, mely képletben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> jelentése a fentiekben megadott, oxidáljuk, vagy

b) (II cikl.) általános képletű laktont, mely képletben R<sup>4</sup> jelentése hidrogénatom, (III) általános képletű vegyülettel, mely képletben R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, X, Z jelentése a fentiekben megadott, reagáltatjuk,

majd az így kapott (IV') általános képletű vegyületet, mely képletben R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> és X jelentése a fentiekben megadott, egy R<sup>2</sup>—OH általános képletű vegyülettel, mely képletben R<sup>2</sup> jelentése a fentiekben megadott, reagáltatjuk,

amennyiben X jelentése kénatom, kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet, mely képletben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> és R<sup>3</sup> jelentése a fentiekben megadott, oxidáljuk.

A találmány szerinti eljárás a következő reakció-körülmények mellett valósítható meg:

– (III) és (II) ill. (II cikl.) kiindulási vegyületek reagáltatását erős bázis, előnyösen alkálifém-alkoholát, még előnyösebben kálium-terc-butilat vagy nátrium-etilat jelenlétében végezzük, illetve ha Z jelentése (PY) általános képletű csoport, erős bázisként előnyösen butil-lítiumot alkalmazunk,

– hidrolizáló reagensként savat, előnyösen p-toluol-szulfonsavat, trifluor-ecetsavat vagy sósavat alkalmazunk,

– az R<sup>2</sup>—OH általános képletű alkohol – mely képletben R<sup>2</sup> jelentése a fentiekben megadott – és a (IV) általános képletű sav – mely képletben R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> és X jelentése a fentiekben megadott – reakcióját diciklohexil-karbodiimid vagy diizopropil-karbodiimid jelenlétében végezzük,

– a kénatom oxidálásához oxidálószerként nátrium-metaperjodátot vagy peroxisavat, előnyösen perbenzooesavat vagy metaklór-perbenzooesavat alkalmazunk.

A (IV) általános képletű, és ezen belül elsősorban a (IV') általános képletű vegyületek, amelyeknek képletében R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> és X jelentése előzőek szerinti, újonnan szintetizált vegyületek. A (IV) képletű vegyületek közül különösen kiemelendők az alábbiak:

1R,transz 3-(ΔE-2-metoxi-2/-metoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav és az

1R,transz 3-(ΔZ-2-metoxi-2/-metoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav;

1R,transz 3-(ΔZ-2/-metil-tio/-2/-etoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav;

1R,transz 3-(ΔE- vagy ΔZ-2/-fenil-tio/-2/-etoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav;

1R,transz 3-(ΔE-2-etoxi-2/-etoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav és az

1R,transz 3-(ΔZ-2-etoxi-2/-etoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav;

1R,cisz 3-(ΔZ-2/-fenil-tio/-2/-etoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav;

1R,cisz 3-(ΔE-2/-metoxi-karbonil/-2-metoxi-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav és a megfelelő

1R,cisz ΔZ-sav;

1R,cisz 3-(ΔZ-2/-metil-tio/-2/-metoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav és a megfelelő, ΔE konfigurációjú sav;

1R,transz 3-(ΔE-2-metoxi-2/-terc-butoxi-karbonil/-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav, valamint a megfelelő, ΔZ konfigurációjú sav.

Az (I) általános képletű vegyületek előnyös tulajdonságaiknál fogva különböző élősködő leküzdésére alkalmazhatók. Így például a növényzeten, az épületekben és helyiségekben, valamint a melegvérű állatokon előforduló élősködő szervezetek pusztítására használhatók. A találmány szerinti készítményekkel irthatunk rovarokat, férgeket, a növényzeten és az állatokon élősködő atkákat.

Az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó készítmények felhasználhatók a növényzeten és a melegvérű állatokon élősködő, valamint az épületekben és különféle rendeltetésű létesítményekben, helyiségekben kárt okozó paraziták irtására szolgáló készítmények hatóanyagaiként.

A (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó készítmények különösen a mezőgazdaságban kárt okozó rovarok, így például levéltetvek, fedeleesszárnyúak és lepkék lárvái ellen alkalmazhatók. Alkalmazási dózisuk 10 g és 300 g/hektár közötti, a hatóanyag mennyiségére számítva.

A (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó készítmények alkalmasak az épületekben előfordu-

ló rovarok, így legyek, moszkító és svábbogarak irtására is.

Egy vagy több (I) általános képletű vegyület felhasználásával inszekticid készítmények állíthatók elő. Az (I) általános képletű vegyületek nem erősítik szinergetikusan egymás hatását.

Az inszekticid készítmények az (I) általános képletű vegyületeken kívül aktivátort is tartalmazhatnak. E készítmények a legkülönbözőbb formákban, így porok, granulátumok, szuszpenziók, emulziók, oldatok, aeroszolt képző oldatok, éghető csíkok és rovarcsapdák, illetve csalogató készítmények alakjában vagy egyéb, ezeknél a vegyületeknél szokásosan használt formákban kerülhetnek alkalmazásra.

A hatóanyagokon kívül a készítmények általában hordozó és/vagy nemionos felületaktív anyagot is tartalmaznak, amely egyebek között biztosítja az alkotó összetevők egyenletes szétoszlását az elegyenben. Az alkalmazott vivőanyag lehet folyadék, így például víz, lehet poralakú szilárd anyag, így például talkum, agyagásványok, szilikátok, kovaföld, vagy éghető szilárd anyag, mint például a tabu-por (vagy pirétrum extrakciós seprő).

A találmány szerinti készítmények inszekticid hatásának növelésére rendszerint az 1-(2,5,8-trioxo-dodecil-2-propil-4,5-metilén-dioxi)-benzolt (vagy másnéven piperonil-butoxidot alkalmazzzák.

A találmány szerinti rovarölőszerekben előnyösen a hatóanyagtartalom 0,01% és 80 tömeg% közötti, a piperonil-butoxid mennyisége 1–5 tömeg% lehet.

A találmány szerinti rovarölő készítmények egyik előnyös alkalmazási módja szerint épületekben és helyiségekben riasztószerek készítmények alakjában alkalmazzuk e vegyületeket.

A találmány szerinti inszekticid készítmények hordozóként előnyösen éghető fóliatekerccset vagy egy éghetetlen szál as hordozóanyagot tartalmazhatnak. Az utóbbi esetben a hatóanyaggal történt impregnálással nyert riasztószert valamilyen hőt leadó készülékbe, például egy elektromos moszkítóölő készülékbe helyezzzük.

Amennyiben inszekticid fóliát használunk, az inert hordozó állhat például piretrum extrakciós seprőjéből, tabu-porból (*Machilus Thunbergii*), elporított pirétrumszárból, cédruslevél porából, faporból (így például fenyőfűrészporból) keményítóből és kókuszdióhéj porából.

A hatóanyagtartalom ez esetben például 0,25–1 tömeg% lehet.

Ha éghetetlen szál as hordozóanyagot használunk, akkor a hatóanyag a készítmény 0,01–80 tömeg%-át teheti ki.

Az épületekben használható találmány szerinti készítményeket porlasztható olajos forma alakjában is előállíthatjuk, és a hatóanyagtartalmú olajat azután egy lámpabéllel felitatta elégethetjük.

A hatóanyag koncentrációja az olajban célszerűen 0,01 és 80 tömeg% között lehet.

A találmány szerinti készítmények a standard letális hatáson túlmenően riasztó hatással is rendelkeznek.

A készítmények formája lehet por, granulátum, szuszpenzió, emulzió és oldat.

Inszekticid szerként alkalmazva a találmány sze-

rinti vegyületeket a célszerű szerforma az 1–80 tömeg% hatóanyagot tartalmazó nedvesíthető por, illetve az 1–500 g/liter hatóanyagot tartalmazó folyadék. Mind a két készítményt előnyösen levélpermetezésre használjuk fel. A poralakú készítményeket a levélzetre ebben az alakban is felhordhatjuk; ez esetben a hatóanyagtartalom 0,01 és 10 tömeg% között van.

A fentiek értelmében az (I) általános képletű vegyületek felhasználhatók olyan inszekticid készítmények előállítására, amelyek hatóanyagként legalább egy ilyen vegyületet tartalmaznak.

Az említett készítmények sokféleképpen alkalmazhatók; így fűrésztés útján, aeroszolos spray-készítmények alakjában vagy az úgynevezett „leöntés” módszer, mely szerint a hatóanyagot tartalmazó készítményt az állat testének egy kis részére öntjük csak rá azzal a céllal, hogy az ezután az állat egész testére kifejtsen hatását.

A vegyületeket az állatok eleségébe is bejuttathatjuk tápszerkeverékekkel kombinálva. A tápszerkeverék összetétele állatfajok szerint különböző lehet. Tartalmazhat gabonaféléket, cukorféléseket, szemes terményeket, magvakat, szója-, földimogyoró- és napraforgópogácsát, állati eredetű liszteket, például hallisztet, ásványi sókat, szintetikus úton előállított aminosavakat, vitaminokat és antioxidánsokat.

Az alább következő példák a találmány tárgyát illusztrálják, anélkül azonban, hogy korlátoznák annak oltalmi körét.

#### 1. példa

35 1R,transz 3-[ $\Delta$ E-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítás

#### A lépés

40 1R,transz 3-[ $\Delta$ E-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1R,transz,  $\Delta$ E,  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $R_3 = CH_3$ )

#### A<sub>1</sub> lépés

45 1R,transz 3-[ $\Delta$ E- és  $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észter előállítás

(1R,transz,  $\Delta$ E és  $\Delta$ Z,  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = \text{terc-butil}$ ,  $R_3 = CH_3$ ,  $X = 0$ )

50 8,5 g metil-1-metoxi-acetát-0,0-dimetil-foszfónát 80 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuránnal készült oldatához –60 °C-on, 21 cm<sup>3</sup> 20 tömeg%-os ciklohexános butil-lítium-oldatot adunk, s az elegyet 10 percen keresztül ugyancsak –60 °C-on keverjük. 7,92 g

55 1R,transz 3-formil-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észter 25 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuránnal készített oldatát adjuk az előbbi elegyhez, majd a keverést 5 órán keresztül folytatjuk, –60 °C hőmérsékleten. A reakcióelegyet ezután vízbe öntjük, összerázzuk és dietil-éterrel extraháljuk; a szerves fázist dekantálással elkülönítjük és csökkentett nyomáson az oldószert elpárologtatva szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélén kromatografálva, 9/1 térfogatarányú hexán/etil-acetát eleggyel eluálva 1,23 g  $\Delta$ Z konfigurációjú észtert és

6,77 gΔE konfigurációjú észtert kapunk. A ΔZ-izomer NMR-spektruma (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                                              | asszignáció                                                                    |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 1,22–1,3 ppm                                                  | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                              |
| 1,47 ppm                                                      | a terc-butil-csoport hidrogénjei                                               |
| 1,57–1,67 ppm és 2,25–2,5 ppm                                 | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es és 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogének |
| 3,75–3,8 ppm                                                  | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                       |
| 5,93–6,1 ppm                                                  | több csúcs az etilénscsoport hidrogénje                                        |
| <b>A ΔE-izomer NMR-spektruma (deutero-kloroformos oldat):</b> |                                                                                |
| 1,13–1,28 ppm                                                 | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                              |
| 1,45 ppm                                                      | a terc-butil-csoport hidrogénjei                                               |
| 2,53–2,76 ppm                                                 | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as helyszénatomjához kapcsolódó hidrogén       |
| 3,6–4,3 ppm                                                   | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                       |
| 4,9–5,03 ppm                                                  | több csúcs az etilénscsoport hidrogénje                                        |

#### A<sub>2</sub> lépés

1R,transz 3-[ΔE-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1R,transz, E, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>, X = O)

2,13 g 1R,transz 3-[ΔE-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észter 40 cm<sup>3</sup> diklór-metánnal készült oldatába 9,1 cm<sup>3</sup> trifluor-ecetsavat öntünk 0 °C hőmérsékleten. Az elegyet 3 órán át keverjük változatlan hőmérsékleten, majd 90 cm<sup>3</sup> ciklohexánt adagolunk az elegybe, az egészet összekeverjük majd az oldószerek csökkentett nyomáson végzett desztillációjával szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélen kromatografáljuk, hexán/etil-acetát 4/6 térfogatarányú eleggyel végezzük az eluciólást; így módon 0,87 g cím szerinti vegyületet kapunk. Olvadáspont: 78 °C.

A cím szerinti vegyület NMR spektruma (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás             | asszignáció                                                                             |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,2–1,35 ppm                 | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                       |
| 1,44–1,53 ppm és 2,7–2,9 ppm | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es és 3-as helyzetű szénatomjához kapcsolódó hidrogének |
| 3,60–3,84 ppm                | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                                |
| 4,9–5,03 ppm                 | több csúcs az etilénscsoportban lévő hidrogén                                           |

#### A<sub>2</sub> lépés

1R,transz 3-[ΔZ-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1R,transz, ΔZ, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>, X = O)

19 g 1R,transz 3-[ΔZ-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert és 1,9 g p-toluol-szulfonsavat 190 cm<sup>3</sup> toluolban feloldunk. A reakcióelegyet forrásig hevítjük és visszafolyató hűtő alatt 1 órán keresztül forraljuk, majd csökkentett nyomáson szárazra pároljuk. A bepárlási maradékhoz vizet és étert adunk, és összerázás után az éteres fázist dekantálással elválasztjuk, csökkentett nyomáson végzett desztillációval szárazra bepároljuk. A bepárlási

maradékot szilikagélen kromatografáljuk; az eluciót hexán/etil-acetát 4/6 térfogatarányú eleggyel végezzük. 7 g cím szerinti vegyületet kapunk.

A cím szerinti vegyület NMR-spektruma (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás      | asszignáció                                                                   |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 1,26–1,37 ppm         | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                             |
| 1,67–1,75 ppm         | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén          |
| 2,4–2,47–2,54–2,3 ppm | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as helyzetű szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 3,7–3,8 ppm           | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                      |
| 5,9–6,06 ppm          | több csúcs az etilénscsoport hidrogénje                                       |
| 8,3 ppm               | több csúcs a karboxilcsoport hidrogénje                                       |

#### B lépés

1R,transz 3-[ΔE-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

1,45 g 1-klór-N,N-2-trimetil-propenil-amint és 1,7 g 1R,transz 3-[ΔE-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavat 14 cm<sup>3</sup> diklór-metánban feloldunk majd az elegyet 30 percig keverjük, ekkor 1,7 g (S)α-ciano-1-(3-fenoxi-fenil)-metil-alkohol és 1,47 g piridin 14 cm<sup>3</sup> diklór-metánnal készített oldatát adjuk hozzá. Ezt követően 3 órán keresztül 20 °C-on keverjük a reakcióelegyet, majd 1n vizes sósavoldatba öntjük és összerázzuk; a szerves fázist dekantálással elkülönítjük, vízzel mossuk és csökkentett nyomáson végzett desztillációval szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélen kromatografáljuk, eluálószerként hexán és etil-acetát 8 : 2 térfogatarányú elegyet használjuk. 2,7 g cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                                     |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 1,16–1,28 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                               |
| 1,5–1,6 ppm      | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén            |
| 2,74–2,83        | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as helyzetű szénatomjához kapcsolódó hidrogén   |
| 2,88–2,97 ppm    | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                        |
| 3,0–3,85 ppm     | több csúcs az etilénscsoport hidrogénje                                         |
| 4,9–5,0 ppm      | több csúcs a cianocsoporthoz képest α-helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén. |
| 6,45 ppm         |                                                                                 |

#### 2. példa

50 1R,transz [ΔE-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-1-(3-fenoxi-fenil)-metil-észter előállítása

2,28 g 1R,transz 3-[ΔE-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavat, 20 cm<sup>3</sup> diklór-metán, 2,06 g diciklohexilkarbodiimidet és 1 cm<sup>3</sup> piridint összekeverünk, és az elegyet 20 °C-on 45 percen keresztül keverjük. 2 g 3-fenoxi-benzil-alkoholt 5 cm<sup>3</sup> diklór-metánban feloldunk, az oldatot az előbbi elegyhez hozzáöntjük, majd az így kapott reakcióelegyet 16 órán keresztül 20 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyet leszűrjük, a szűrletet csökkentett nyomáson, desztillációval szárazra pároljuk, a bepárlási maradékot szilikagélen kromatografáljuk. Eluálószerként he-

xán és etil-acetát 7/3 térfogatarányú elegyét alkalmaztuk. 1,6 g kívánt terméket kapunk.

$[\alpha]_D = +3,5^\circ$  ( $c = 1$  tömeg%, kloroform).

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás              | asszignáció                                                                              |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,16–1,3 ppm                  | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                        |
| 1,48–1,57 ppm                 | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                     |
| 2,67–2,76 ppm és 2,8–2,89 ppm | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as helyzetű szénatomjához kapcsolódó hidrogén            |
| 3,58–3,8 ppm                  | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                                 |
| 4,9–5,03 ppm                  | több csúcs az etilcsoport hidrogénje a benzilcsoport —CH <sub>2</sub> —jének hidrogénjei |
| 5,1 ppm                       |                                                                                          |
| 6,8–7,6 ppm                   | több csúcs az aromás gyűrűhöz kapcsolódó hidrogének.                                     |

A 2. példa szerinti eljárást követve, a megfelelő alkoholok segítségével az alább következő termékeket (3–14. példák) állítottuk elő.

### 3. példa

1*R*,*transz* 3-( $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(*S*)-[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

(1*R*,*transz*,  $\Delta Z$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{a}$ ),  $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{O}$ .

$[\alpha]_D = +7,5^\circ$  ( $c = 0,8$  tömeg%  $\text{CHCl}_3$ )

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás           | asszignáció                                                                                                      |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,22–1,27 ppm              | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                                                |
| 1,7–1,8 ppm és 2,4–2,7 ppm | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es illetve 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogének                              |
| 3,7–3,8 ppm                | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                                                         |
| 5,9–6,0 ppm                | több csúcs az etilcsoport hidrogénje a cianocsoporthoz képest $\alpha$ -helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |
| 6,4 ppm                    |                                                                                                                  |
| 7,0–7,6 ppm                | több csúcs az aromás gyűrűhöz kapcsolódó hidrogének.                                                             |

### 4. példa

1*R*,*transz* [ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-[3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

(1*R*,*transz*,  $\Delta Z$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{e}$ ),  $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{O}$ )

$[\alpha]_D = +10^\circ$  ( $c = 0,5$  tömeg%, kloroform)

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                          |
|------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,22–1,3 ppm     | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,6–1,7 ppm      | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,36–2,6 ppm     | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 3,7–3,8 ppm      | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                             |
| 5,1 ppm          | a benzilcsoport —CH <sub>2</sub> —jének hidrogénjei                  |
| 5,9–6,1 ppm      | több csúcs az etilcsoport hidrogénje                                 |
| 6,9–7,6 ppm      | több csúcs az aromás gyűrű hidrogénjei.                              |

### 5. példa

1*R*,*transz* [ $\Delta E$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-[3'-allil-2'-metil-4'-oxo-2'-ciklopenten-1'-il]-észter előállítása

5

(1*R*,*transz*,  $\Delta E$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{d}$ ),  $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{O}$ )

Olvadáspont:  $62^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D = -9,5^\circ$  ( $c = 0,5$  tömeg%, kloroform)

10 NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                          |
|------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,18–1,32 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,45–1,54 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 15 2,06 ppm      | az allethrolon 2'-helyzetű metilcsoportjának hidrogénjei             |
| 2,7–3,0 ppm      | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 20 3,6–3,8 ppm   | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei.                            |

### 6. példa

1*R*,*transz* [ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-[3'-allil-2'-metil-4'-oxo-2'-ciklopenten-1'-il]-észter előállítása

25

(1*R*,*transz*,  $\Delta Z$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{d}$ ),  $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{O}$ ).

$[\alpha]_D = -5,5^\circ$  ( $C = 0,5$  tömeg%, kloroform)

30 NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                          |
|------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,25–1,32 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,68–1,77 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 35 2,05 ppm      | az allethrolon 2'-helyzetű metilcsoportjának hidrogénjei             |
| 3,74–3,82 ppm    | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                             |
| 4,8–5,25 ppm     | több csúcs az allilcsoport 3-as helyzetű metilénjének hidrogénjei    |
| 40 5,5–6,2 ppm   | több csúcs az allethrolon 2'-helyzetű hidrogénje                     |
| 5,5–6,2 ppm      | több csúcs az allethrolon 1'-helyzetű hidrogénje                     |
| 5,9–6,1 ppm      | több csúcs az etilcsoport hidrogénje.                                |

45

### 7. példa

1*R*,*transz* [ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-[1-(3-propin-2-il)-2,5-dioxo-imidazolidinil-metil]-észter előállítása

50

(1*R*,*transz*,  $\Delta Z$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{g}$ ),  $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{O}$ )

$[\alpha]_D = +3,5^\circ$  ( $c = 0,5$  tömeg%, kloroform)

55 NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás      | asszignáció                                                          |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,2–1,3 ppm           | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,6–1,7 ppm           | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 60 2,3–2,4–2,45 ppm   | több csúcs az etilcsoport hidrogénje                                 |
| 2,35–2,45–2,5–2,6 ppm | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 65 3,7–3,8 ppm        | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                             |

|                      |                                                                                                            |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4,05 ppm             | az imidazolingyűrűben lévő metilénsoport hidrogénjei                                                       |
| 4,25–4,30 ppm        | több csúcs a propinilsoportban lévő metilén hidrogénjei                                                    |
| 5,4–5,55–5,6–5,7 ppm | több csúcs $\text{a} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 -$ molekula-<br>részlet metilénjének hidrogénjei. |

## 8. példa

1*R*,transz [ $\Delta E$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(*S*)-[ $\alpha$ -ciano-1-3-fenoxi-4-fluor-benzil]-észter előállítása

(1*R*,transz,  $\Delta E$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{b}$ ),  $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{O}$ )

$[\alpha]_D = +3^\circ$  ( $c = 1,5$  tömeg%, kloroform)

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                                                       |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,16–1,25 ppm    | több csúcs a geminális metilsoportok hidrogénjei                                                  |
| 1,45–1,55 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                              |
| 2,7–2,9 ppm      | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                              |
| 3,6–3,8 ppm      | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                                          |
| 6,4 ppm          | több csúcs a cianocsoportot kapcsoló szénatomhoz képest $\alpha$ -helyzetű C-atomon lévő hidrogén |
| 6,9–7,6 ppm      | több csúcs az aromás gyűrű hidrogénjei.                                                           |

## 9. példa

1*R*,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(*S*)-[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-4-fluor-benzil]-észter előállítása

(1*R*,transz,  $\Delta Z$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{b}$ ),  $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{O}$ )

$[\alpha] = +9,5^\circ$  ( $c = 1,2$  tömeg%, kloroform)

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                                                                                  |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,22–1,25 ppm    | több csúcs a geminális metilsoportok hidrogénjei                                                                             |
| 1,69–1,78 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                                         |
| 2,4–2,66 ppm     | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                                         |
| 2,75–3,82 ppm    | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                                                                     |
| 5,9–6,06 ppm     | több csúcs az etilénsoport hidrogénje a cianocsoportot kapcsoló szénatomhoz képest $\alpha$ -helyzetű C-atomon lévő hidrogén |
| 6,4 ppm          | több csúcs az aromás gyűrű hidrogénjei.                                                                                      |

## 10. példa

1*R*,transz 3-[ $\Delta E$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(*RS*)-[ $\alpha$ -ciano-6'-fenoxi-2'-piridil-metil-észter előállítása

(1*R*,transz,  $\Delta E$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{c}$ ),  $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{O}$ )

$[\alpha]_D = +6^\circ$  ( $c = 0,5$  tömeg%, kloroform)

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás       | asszignáció                                                                                                        |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,18–1,2–1,28–1,35 ppm | több csúcs a geminális metilsoportok hidrogénjei                                                                   |
| 1,52–1,60 ppm          | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                               |
| 5 2,68–3,0 ppm         | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                               |
| 3,6–3,78–3,8 ppm       | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                                                           |
| 4,9–5,0 ppm            | több csúcs az etilénsoport hidrogénje a cianocsoporthoz képest $\alpha$ -helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén; |
| 10 6,4 ppm             | több csúcs szénatomjához kapcsolódó hidrogének                                                                     |
| 6,8–6,96–7–7,7 ppm     | több csúcs a piridíngyűrű 4-es szénatomján lévő hidrogén.                                                          |
| 15 7,65–7,76–7,88 ppm  | több csúcs                                                                                                         |

## 11. példa

1*R*,transz [ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(*RS*)-[ $\alpha$ -ciano-6'-fenoxi-2'-piridil-metil]-észter előállítása

(1*R*,transz,  $\Delta Z$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{c}$ ),  $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{O}$ )

$[\alpha]_D = +13,5^\circ$  ( $c = 0,7$  tömeg%, kloroform)

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás     | asszignáció                                                                                                       |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,25–1,28–1,35 ppm   | több csúcs a geminális metilsoportok hidrogénjei                                                                  |
| 30 1,73–1,82 ppm     | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                              |
| 2,4–2,67 ppm         | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                              |
| 35 3,57–3,77–3,8 ppm | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                                                          |
| 5,9–6,08 ppm         | több csúcs az etilénsoport hidrogénje a cianocsoporthoz képest $\alpha$ -helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |
| 6,38 ppm             | több csúcs az aromás gyűrű hidrogénjei                                                                            |
| 40 6,9–8 ppm         | több csúcs                                                                                                        |

## 12. példa

1*R*,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-benzil-észter előállítása

(1*R*,transz,  $\Delta Z$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{benzil}$ ,  $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{O}$ )

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                                    |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 1,22–1,3 ppm     | több csúcs a geminális metilsoportok hidrogénjei                               |
| 1,7–1,8 ppm      | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén           |
| 55 2,37–2,5 ppm  | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén           |
| 3,7–3,8 ppm      | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                       |
| 5,15 ppm         | több csúcs a benzilsoport metiljének hidrogénjei                               |
| 60 5,9–6,06 ppm  | több csúcs az etilénsoport hidrogénje az aromás gyűrűhöz kapcsolódó hidrogének |
| 7,38 ppm         | több csúcs                                                                     |

## 13. példa

1R,transz 3-[ΔZ-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(pentafluor-fenil)-metil-észter előállítása

(1R,transz, ΔZ, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = h, R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>, X = O)

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás   | asszignáció                                                          |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,22–1,32 ppm      | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,65–1,74 ppm      | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,37–2,61 ppm      | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 3,7–3,8 ppm        | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                             |
| 5,22–5,25–5,27 ppm | több csúcs a benzilcsoport metilénjének hidrogénjei                  |
| 5,9–6,06 ppm       | több csúcs az etilénsoport hidrogénje                                |

## 14. példa

1R,transz 3-[ΔE-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-[1-(3-propin-2-il)-2,5-dioxo-imidazolidinil]-metil-észter előállítása

(1R,transz, ΔE, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = g, R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>, X = O)

[α]<sub>D</sub> = 0° (kloroformos)

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás      | asszignáció                                                                                                                          |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,15–1,32 ppm         | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                                                                    |
| 1,4–1,5 ppm           | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                                                 |
| 2,3–2,4–2,43 ppm      | több csúcs az etilénsoport hidrogénje                                                                                                |
| 2,65–2,87 ppm         | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                                                 |
| 3,6–3,8 ppm           | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                                                                                             |
| 4,28–4,32 ppm         | több csúcs a propinilcsoportban levő metilén hidrogénjei                                                                             |
| 4,9–5,03 ppm          | több csúcs az etilénsoport hidrogénje                                                                                                |
| 5,4–5,6–5,62–5,78 ppm | több csúcs a —C—O—CH <sub>2</sub> — molekula-<br><div style="text-align: center;">O</div> részletben található (metilén)-hidrogének. |

## 15. és 15'. példák

1R,cisz 3-[ΔZ és ΔE-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észterek előállítása

(1R,cisz, ΔZ és ΔE, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = a, R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>, X = O)

A lépés

1R,cisz 3-[ΔE és ΔZ-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1R,cisz, ΔE és ΔZ, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>, X = O)

4,24 g metil-1-metoxi-acetát-0,0-dimetil-foszfónátot, 2,84 g 1R,5S-6,6-dimetil-4(R)-hidroxi-3-oxo-biciklo-[3,1,0]-hexan-2-ont és 70 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuránt összekeverünk; 4,5 g kálium-terc-butilá-

tot 30 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuránban feloldva –45 °C-on hozzáadunk. 5 órás keverés után (–40 °C hőmérsékleten) a reakcióelegyet jeges vízre öntjük, majd 1 n vizes sósavoldattal az elegyet megsavanyítjuk és dietil-éterrel kirázzuk. Az éteres kivonatot az oldószer csökkentett nyomáson végzett desztillálásával szárazra bepároljuk; 4,2 g cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                      | asszignáció                                                          |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,29–1,33 ppm                         | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,76–1,9 (E) ill. 1,8–1,96 (Z) ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 15 2,2–2,5 (Z) ill. 2,75–3,05 (E) ppm | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 1,21–1,27 ppm                         | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,83–1,97 ppm                         | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 20 2,83–3,12 ppm                      | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 3,67–3,88 ppm                         | több csúcs a metoxicsoportok hidrogénjei                             |
| 25 5,53–5,68 ppm                      | több csúcs az etilénsoport hidrogénje                                |
| 6,4 ppm                               | a cianocsoporthoz képest α-helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén  |
| 7–7,6 ppm                             | több csúcs az aromás gyűrű hidrogénjei                               |

## 30 B lépés

1R, cisz-3-[ΔZ 2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter és 1R,cisz-3-[ΔE 2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

A 2. példa szerinti módon eljárva, kiindulási anyagként az A lépésben kapott savat és a megfelelő alkoholt alkalmazva, majd a kapott termékeket kromatográfiásan elválasztva, eluensként hexán és etil-acetát 8 : 2 térfogatarányú elegyét használva, a cím szerinti két vegyületet kaptuk.

A ΔE konfigurációjú észter jellemzői:

[α]<sub>D</sub> = +7° (c = 0,3 tömeg%, kloroform)

## 45 NMR spektrum:

|                  |                                                |
|------------------|------------------------------------------------|
| 1,21–1,27 ppm    | a párosított metilcsoportok hidrogénatomjai    |
| 1,83–1,97 ppm    | a ciklopropilcsoport 1-helyzetű hidrogénatomja |
| 50 2,83–3,12 ppm | a ciklopropilcsoport 3-helyzetű hidrogénatomja |
| 3,67–3,88 ppm    | a metoxicsoportok hidrogénatomjai              |
| 5,53–5,68 ppm    | az etilénsoport hidrogénatomjai                |
| 55 6,4 ppm       | a cianocsoport szénatomjához kapcsolódó α-H    |
| 7–7,6 ppm        | az aromás gyűrű hidrogénatomjai                |

A ΔZ konfigurációjú észter jellemzői:

[α]<sub>D</sub> = +29,5° (c = 0,5 tömeg%, kloroform)

## 60 NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                          |
|------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,26 ppm-nél     | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,89–2,03 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |

|               |            |                                                                              |
|---------------|------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 1,28–2,6 ppm  | több csúcs | a ciklopropángyűrű 3-as szén-atomjához kapcsolódó hidrogén                   |
| 3,75–3,81 ppm | több csúcs | a metoxicsoporthoz képest $\alpha$ -helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |
| 6,5 ppm       | több csúcs | az etilén-csoport hidrogénje                                                 |
| 6,5–6,7 ppm   | több csúcs | az aromás gyűrű hidrogénjei.                                                 |

## 16. példa

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(izopropoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(*S*)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

(1*R*,*transz*,  $\Delta$ Z,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{a}$ ),  $R_3 = \text{izopropil}$ ,  $X = \text{O}$ )

## A lépés

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(izopropoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

A<sub>1</sub> lépés

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(izopropoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észter és a megfelelő  $\Delta$ E konfigurációjú vegyület előállítása

(1*R*,*transz*,  $\Delta$ Z,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = -\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $R_3 = \text{izopropil}$ ,  $X = \text{O}$ )

1,66 g 1-(izopropil-oxi)-karbonil-1-(metoxi-metil)-difenil-foszfín-oxidot 60 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranban feloldunk, majd -60 °C-on, 2,75 cm<sup>3</sup> 20 tömeg%-os ciklohexános butil-lítium-oldatot öntünk hozzá; ezután 930 mg 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropán-1-karbonsav-(metoxi-metil)-észtert 10 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranban feloldunk és ezt az oldatot az előbbi oldathoz hozzáöntjük. -60 °C hőmérsékleten 6 órán keresztül végzett ráztatás után a reakcióelegyet vízre öntjük és dietil-éterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük és szárazra pároljuk az éter csökkentett nyomáson történő eltávolításával. A bepárlási maradékot szilikagélén kromatografáljuk, eluensként hexánt és etil-acetát 8/2 térfogatarányú elegyét használva. Ily módon 650 mg  $\Delta$ Z-izomert és 380 mg  $\Delta$ E-izomert kapunk.

A  $\Delta$ Z-izomer jellemző adatai:

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                                       |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1,25–1,33 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                 |
| 1,31–1,35 ppm    | több csúcs az izopropilcsoportban található metilek hidrogénjei                   |
| 1,7–1,80 ppm     | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén              |
| 2,57–2,63 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén              |
| 3,5 ppm          | a metoxi-metil-csoportban levő metilcsoport hidrogénjei                           |
| 3,7 ppm          | a metoxicsoporthoz képest $\alpha$ -helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén      |
| 5,08 ppm         | a metoxi-metil-csoportban levő metilcsoport hidrogénjei                           |
| 5,3 ppm          | „magányos” hidrogénje a metoxi-metil-csoportban levő metilén-csoport hidrogénjei. |

A  $\Delta$ E-izomer jellemző adatai:

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                                  |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 1,22–1,35 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                            |
| 1,3–1,42 ppm     | több csúcs az izopropilcsoport metiljeinek hidrogénjei                       |
| 1,49–1,58 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén         |
| 2,75–3 ppm       | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén         |
| 3,6 ppm          | a metoxicsoporthoz képest $\alpha$ -helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |
| 3,5 ppm          | a metoxi-metil-csoport metiljeinek hidrogénjei                               |
| 4,88–5,02 ppm    | több csúcs az etilén-csoport hidrogénjei                                     |
| 5,3 ppm          | a metoxi-metil-csoport metiljeinek hidrogénjei.                              |

A<sub>2</sub> lépés

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(izopropil-oxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1*R*,*transz*,  $\Delta$ Z,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{izopropil}$ ,  $X = \text{O}$ )

5,4 g 1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(izopropoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észtert 100 cm<sup>3</sup> metanol, 100 cm<sup>3</sup> acetonnal és 200 cm<sup>3</sup> 1 n vizes sósavoldattal összekeverünk és az elegyet 16 órán keresztül 20 °C-on ráztatjuk, majd vízre öntjük. Diklór-metánnal végzett többszöri extrakció után, az extraktum részleteket összegyűjtve szárazra pároljuk, az oldószert csökkentett nyomáson ledesztillálva, 4,6 g kívánt terméket kapunk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                                  |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 1,27–1,38 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                            |
| 1,67–1,77 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén         |
| 2,38–2,63 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén         |
| 3,05 ppm         | az izopropilcsoport metiljeinek hidrogénjei                                  |
| 3,76 ppm         | a metoxicsoporthoz képest $\alpha$ -helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |
| 5,17 ppm         | az izopropilcsoportban levő „magányos” hidrogén                              |
| 5,9–6,08 ppm     | több csúcs az etilén-csoport hidrogénjei                                     |

## B lépés

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(izopropoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(*S*)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

A 2. példa eljárását követve, az A lépésben előállított savból és a megfelelő alkoholból kiindulva, a kívánt terméket kapjuk meg.

$[\alpha]_D = +9,5^\circ$  ( $c = 0,5$  tömeg%, kloroform)

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                          |
|------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,22–1,27 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,25–1,35 ppm    | több csúcs az izopropilcsoport metiljeinek hidrogénjei               |
| 1,72–1,77 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,41–2,67 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |

|                 |                                                                             |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 3,7 ppm         | a metoxicsoporth hidrogénjei                                                |
| 5,1 ppm         | az izopropilcsoport „magányos” hidrogénje                                   |
| 5,8 és 5,96 ppm | több csúcs az etilencsoport hidrogénje                                      |
| 6,4 ppm         | a cianocsoporthoz képest $\alpha$ -helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |
| 6,9–7,6 ppm     | több csúcs az aromás gyűrű hidrogénjei.                                     |

## 17. példa

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(*tert*-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(*S*)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

(1*R*,*transz*,  $\Delta$ Z,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{a}$ ,  $R_3 = \text{tert-butil}$ , X = O)

## A lépés

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(*tert*-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

A<sub>1</sub> lépés

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ E-2-metoxi-2-(*tert*-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észter és a megfelelő  $\Delta$ Z konfigurációjú észter előállítása

1,73 g 1-(*tert*-butoxi-karbonil)-1-(metoxi-metil)-difenil-foszfín-oxidot 60 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranban feloldunk és –60 °C hőmérsékleten 2,75 cm<sup>3</sup> 20 tömeg%-os ciklohexános butil-lítium-oldatot adunk hozzá. 100 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranban feloldunk 930 mg 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észtert, majd az oldatot az előbbi tetrahidrofuranos oldathoz öntjük hozzá. –60 °C-on végzett 5 órás keverés után a reakcióelegyet vízbe öntjük és dietil-éterrel extraháljuk. Az extraktumokat össze gyűjtjük, s az oldószeret csökkentett nyomáson ledesztillálva az extraktumot szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélén kromatografáljuk, eluálószerként hexán és etil-acetát 8/2 térfogatarányú elegyét használva. 0,7 g  $\Delta$ Z konfigurációjú és 0,72 g  $\Delta$ E konfigurációjú észtert kapunk a fenti módon.

A  $\Delta$ Z konfigurációjú észter jellemzői:

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                          |
|------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,25–1,35 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,53 ppm         | több csúcs a <i>tert</i> -butil-csoportban levő hidrogének           |
| 1,68–1,77 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,37–2,6 ppm     | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 3,5 ppm          | a metoxi-metil-csoport metiljének a hidrogénjei                      |
| 5,3 ppm          | a metoxi-metil-csoport metilénjének a hidrogénjei                    |
| 5,8–6 ppm        | több csúcs az etilencsoport hidrogénje.                              |

A  $\Delta$ E konfigurációjú észter jellemzői:

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                       |
|------------------|---------------------------------------------------|
| 1,22–1,34 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei |

|              |                                                    |
|--------------|----------------------------------------------------|
| 1,56 ppm-nél | a <i>tert</i> -butil-csoportban levő hidrogének    |
| 3,5 ppm      | a metoxi-metil-csoporton belüli metil hidrogénjei. |

5 A<sub>2</sub> lépés

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-(*tert*-butoxi-karbonil)-2-metoxi-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1*R*,*transz*,  $\Delta$ Z,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{tert-butil}$ , X = O)

520 mg 1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-metoxi-2-(*tert*-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észtert, 10 cm<sup>3</sup> metanolt, 10 cm<sup>3</sup> acetont és 20 cm<sup>3</sup> 1 n vizes sósavoldatot összekeverünk; az elegyet 16 órán keresztül 20 °C-on keverjük, majd vízre öntjük. A vizes elegyet diklór-metánnal extraháljuk, az extraktumot szárazra bepároljuk az oldószernek a légkörinél kisebb nyomáson való ledesztillálásával, így módon 420 mg cím szerinti savat kapunk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                          |
|------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,26–1,37 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,55 ppm         | a <i>tert</i> -butil-csoport hidrogénjei                             |
| 1,65–1,74 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,37–2,6 ppm     | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 3,77 ppm         | a metoxicsoporth hidrogénjei                                         |
| 5,87–6,03 ppm    | több csúcs az etilencsoport hidrogénje.                              |

## B lépés

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(*tert*-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(*S*)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

Az A lépésben előállított savból kiindulva a 2. példa szerinti eljárással a kívánt vegyületet kapjuk meg. Olvadáspont: 66 °C;  $[\alpha]_D = +7,5^\circ$  ( $c = 0,5$  tömeg%, kloroform).

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                                 |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1,22 ppm         | a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                      |
| 1,53 ppm         | a <i>tert</i> -butilcsoport hidrogénjei                                     |
| 1,7–1,79 ppm     | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén        |
| 2,42–2,66 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén        |
| 3,73 ppm         | a metoxicsoporth hidrogénjei                                                |
| 5,8–5,97 ppm     | több csúcs az etilencsoport hidrogénje                                      |
| 6,47 ppm         | a cianocsoporthoz képest $\alpha$ -helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |
| 6,9–7,58 ppm     | több csúcs az aromás gyűrűk hidrogénjei.                                    |

## 18. példa

1*R*, *transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(*etoxi*-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(*S*)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

## A lépés

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(*etoxi*-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1R,trans, ΔZ, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = O)

#### A<sub>1</sub> lépés

1R,trans 3-[ΔZ-2-metoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észter előállítás

(1R,trans, ΔZ, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = terc-butil, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = O)

1,25 g fémnátriumot apró darabokra vágunk és 25 cm<sup>3</sup> toluolba tesszük; 0 °C-on 0,05 cm<sup>3</sup> etanolt majd 9,9 g 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropán-1-karbonsav-terc-butil-észtert cseppenként hozzáadunk, azután még 17,7 g 1-metoxi-ecetsav-etil-észtert adagolunk az elegyhez. A reakcióelegyet 16 órán keresztül 20 °C hőmérsékleten keverjük, majd vízbe öntjük és diklór-metánnal kirázzuk. A diklór-metános extraktumokat szárazra pároljuk az oldószer csökkentett nyomáson végrehajtott ledesztillálása után. A bepárlási maradékot szilikagél-en kromatografáljuk; eluálószerként hexán/etil-acetát 8 : 2 térfogatarányú elegyét alkalmazva. 10 g cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                        | asszignáció                                                          |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,2–1,3 ppm                             | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,47 ppm                                | a terc-butil-csoport hidrogénjei                                     |
| 1,16–1,28–1,4 és 4,05–4,16–4,28–4,4 ppm | több csúcs az etoxicsoporthidrogénjei                                |
| 1,57–1,66 ppm                           | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,15–2,34 ppm és 2,4–2,5 ppm            | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 3,7 ppm                                 | a metoxicsoporthidrogénjei                                           |
| 5,86–6,03 ppm                           | több csúcs az etilencsoport hidrogénje.                              |

#### A<sub>2</sub> lépés

1R,trans 3-[ΔZ-2-metoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1R,trans, ΔZ, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = O)

5,6 g 1R,trans 3-[ΔZ-2-metoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert 60 cm<sup>3</sup> toluolban feloldunk és az oldatot visszafolyatató hűtés mellett forrásig hevítjük. Az oldathoz 0,5 g p-toluol-szulfonsavat adunk, majd 1 órán keresztül visszafolyatató hűtés mellett forraljuk; ezt követően vízre öntjük az oldatot, a szerves fázist dekantáljuk, a vizes fázist dietil-éterrel extraháljuk. A vízzel nemelegyedő fázisrészleteket egyesítjük és az összegyűjtött szerves fázist csökkentett nyomáson szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagél állófázison kromatografáljuk, az eluáláshoz hexán és etil-acetát 4 : 6 térfogatarányú elegyét használjuk. 3,2 g kívánt terméket kapunk.

NMR spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                        | asszignáció                                       |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1,25–1,36 ppm                           | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei |
| 1,2–1,32–1,43 ppm és 4,03–4,15–4,26 ppm | több csúcs az etilencsoport hidrogénjei           |

|                                |            |                                                                 |
|--------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1,65–1,74 ppm                  | több csúcs | a ciklopropángyűrű 1-helyzetű szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,35–2,44 ppm és 2,52–2,61 ppm | több csúcs | a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén       |
| 3,57 ppm                       | több csúcs | a metoxicsoporthidrogénjei                                      |
| 5,66–6,03 ppm                  | több csúcs | az etilencsoport hidrogénje                                     |
| 10,01 ppm                      | több csúcs | a karboxilcsoport disszociálni képes hidrogénje.                |

#### 10 B lépés

1R,trans 3-[ΔZ-2-metoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítás

A 2. példa szerinti eljárást követve, az A lépésben előállított sav és a megfelelő alkohol reagáltatásával a kívánt terméket kapjuk meg.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                       | asszignáció                                                                    |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 1,21–1,26 ppm                          | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                              |
| 1,2–1,3–1,4 ppm és 4,1–4,2–4,3–4,4 ppm | több csúcs az etilencsoport hidrogénjei                                        |
| 1,7–1,8 ppm                            | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén           |
| 2,43–2,5–2,6–2,7 ppm                   | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén           |
| 3,74 ppm                               | a metoxicsoporthidrogénjei                                                     |
| 5,09–6,05 ppm                          | több csúcs az etilencsoport hidrogénje                                         |
| 30 6,43 ppm                            | több csúcs a cianocsoporthoz képest α-helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |

#### 19. példa

1R,trans 3-[ΔZ-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-benzil]-észter előállítás

#### A lépés

1R,trans 3-[ΔZ-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítás

(1R,trans, ΔZ, R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = O)

#### 45 A<sub>1</sub> lépés

1R,trans 3-[ΔE-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észter előállítás

(1R,trans, ΔE, R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = terc-butil, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = O, és a ΔZ konfigurációjú izomer)

5,36 g 0,0-dietil-1-etoxi-1-(etoxi-karbonil-metil)-foszfónát 40 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuránnal készített oldathoz 10,5 cm<sup>3</sup> butil-lítium-oldatot (titrálással megállapított hatóértéke 2 mól/l) – 60 °C-on lassú ütemben hozzáadagolunk, és az így kapott elegyet ugyanezen a hőmérsékleten 10 percen keresztül keverjük, majd a reakcióelegyhez 3,96 g 1R,trans 3-formil-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert adunk, és az egész elegyet – 60 °C-on további 5 óra hosszat keverjük. Ekkor a reakcióelegyet vízre öntjük; a nyert szuszpenziót dietil-éterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük és az oldószer csökkentett nyomáson bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagél-en kromatografáljuk,

65

hexán/etil-acetát 9/1 térfogatarányú elegyével végezve az eluálást. Ily módon 1,35 g 1R,transz 3-[ΔZ-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert valamint 3,46 g 1R,transz 3-[ΔE-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert kapunk.

A ΔZ konfigurációjú észter NMR-spektruma (deutero-kloroformos oldatban felvéve):

| kémiai eltolódás                                                                 | asszignáció                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1,2–1,3 ppm                                                                      | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei         |
| 1,18–1,43 ppm és 3,75–4,1 ppm                                                    | több csúcs az etoxicsoporthidrogénjei                     |
| 1,18–1,43 ppm és 4,06–4,43 ppm                                                   | több csúcs az etoxi-karbonil-csoport hidrogénjei          |
| 1,47 ppm                                                                         | a terc-butoxi-csoport metilcsoportjainak hidrogénjei      |
| 1,57–1,66 ppm                                                                    | a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,27–2,36 ppm és 2,44–2,53 ppm                                                   | a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 5,95–6,61 ppm                                                                    | az etilén-csoport hidrogénje                              |
| A ΔE konfigurációjú észter NMR-spektruma (deutero-kloroformos oldatban felvéve): |                                                           |
| kémiai eltolódás                                                                 | asszignáció                                               |
| 1,06–1,28 ppm                                                                    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei         |
| 1,22–1,33–1,45 ppm és 3,6–3,7–3,8–3,9 ppm                                        | több csúcs az etoxicsoporthidrogénjei                     |
| 1,22–1,33–1,45 ppm és 4,1–4,2–4,3–4,4 ppm                                        | több csúcs az etoxi-karbonil-csoport hidrogénjei          |
| 1,15–1,47 ppm                                                                    | a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 1,47 ppm                                                                         | a terc-butoxi-csoport hidrogénjei                         |
| 2,53–2,62 ppm és 2,67–2,76 ppm                                                   | a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 4,54–5,08 ppm                                                                    | az etilén-csoport hidrogénje.                             |

## A<sub>2</sub> lépés

1R,transz 3-[ΔZ-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1R,transz, ΔZ, R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R = H, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = O)

3,2 g 1R,transz 3-[ΔE-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert és 0,32 g p-toluol-szulfonsavat 32 cm<sup>3</sup> toluolban feloldunk; a reakcióelegyet visszafolyató hűtés mellett forrásba hozzuk és 45 percig forraljuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson ledesztillálva szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot dietil-éterben vesszük fel, vízzel mossuk, a szerves fázist az éter csökkentett nyomáson való ledesztillálásával szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélén kromatografáljuk; eluálószerként hexán és etil-acetát 4/6 térfogatarányú elegyét alkalmazzuk. 1,84 g kívánt vegyületet kapunk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                       |
|------------------|---------------------------------------------------|
| 1,25–1,35 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei |

|                                          |                                                                       |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1,2–1,3–1,4 ppm és 3,76–3,88–4,0–4,1 ppm | több csúcs az etoxicsoporthidrogénjei                                 |
| 1,2–1,3–1,4 ppm és 4,08–4,2–4,3–4,4 ppm  | több csúcs az etoxi-karbonil-csoport hidrogénjei                      |
| 1,65–1,75 ppm                            | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén  |
| 2,4–2,49–2,56–2,65 ppm                   | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén  |
| 5,95–6,11 ppm és 7,33 ppm                | több csúcs az etilén-csoport hidrogénje a karboxilcsoport hidrogénje. |

## 15 B lépés

1R,transz 3-[ΔZ-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

A 2. példa szerinti eljárást követve az A lépésben előállított savból és a megfelelő alkoholból kiindulva a cím szerinti észtert kapjuk meg.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                             | asszignáció                                                                                                 |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,2–1,95 ppm                                 | több csúcs a geminális metilcsoport hidrogénjei                                                             |
| 1,15–1,17–1,38 ppm és 3,75–3,87–3,98–4,1 ppm | több csúcs az etoxicsoporthidrogénjei                                                                       |
| 1,15–1,17–1,38 ppm és 4,05–4,16–4,23–4,4 ppm | több csúcs az etoxi-karbonil-csoport hidrogénjei                                                            |
| 1,7–1,8 ppm                                  | a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                                   |
| 2,4–2,68 ppm                                 | a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                                   |
| 5,9–6,0 ppm és 6,38 ppm-nél                  | több csúcs az etilén-csoport hidrogénje a cianocsoporttal képest α-helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |
| 6,9–7,5 ppm                                  | több csúcs az aromás gyűrűk hidrogénjei.                                                                    |

## 20. példa

1R,transz 3-[ΔE-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

(1R,transz, ΔE, R<sub>1</sub> és R<sub>3</sub> = etil, R<sub>2</sub> = a, X = O)

## 50 A lépés

1R,transz 3-[ΔE-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1R,transz, ΔE, R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = O)

3,38 g 1R,transz 3-[ΔE-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert 70 cm<sup>3</sup> diklór-metánban feloldunk és az oldathoz 13,4 cm<sup>3</sup> trifluor-ecetsavat adunk hozzá 0 °C hőmérsékleten és az oldatot 3 órán keresztül ezen a hőmérsékleten keverjük. Ekkor ciklohexánt adunk a reakcióelegyhez és a maradékot szárazra párolva (az oldószert csökkentett nyomáson történő ledesztillálásával) szilikagélén kromatogra-

fájljuk. Eluálószerként hexán és etil-acetát 4/6 térfogatarányú elegyét használjuk. Ily módon 1,81 g kívánt vegyületet kapunk.

**NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):**

| kémiai eltolódás                                         | asszignáció                                                            |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 1,19–1,35 ppm                                            | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                      |
| 1,23–1,35–<br>–1,46 ppm<br>és 4,15–4,26–<br>4,38–4,5 ppm | több csúcs az etoxi-karbonil-csoport hidrogénjei                       |
| 1,23–1,35–<br>1,46 ppm és<br>3,6–3,7–3,8–<br>3,95 ppm    | több csúcs az etoxicsoporthidrogénjei                                  |
| 1,43–1,52 ppm                                            | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén   |
| 2,8–2,9–<br>2,69–2,78 ppm                                | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén   |
| 4,96–5,1 ppm<br>9 ppm                                    | több csúcs az etilencsoport hidrogénje<br>a karboxilcsoport hidrogénje |

#### B lépés

1R,transz 3-[ΔE-2-etoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítás

Az 1. példa szerinti eljárással, az A lépésben előállított savból kiindulva és azt a megfelelő alkohollal reagáltatva a kívánt terméket kapjuk.

$[\alpha]_D = +9,5^\circ$  (c = 1 tömeg%, kloroform)

**NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):**

| kémiai eltolódás                              | asszignáció                                                                                                    |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,15–1,25 ppm                                 | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                                              |
| 1,2–1,45 ppm és<br>4,15–4,26–<br>4,38–4,5 ppm | több csúcs az etoxi-karbonil-csoport hidrogénjei                                                               |
| 1,2–1,45 ppm és<br>3,6–3,7–<br>3,8–3,95 ppm   | több csúcs az etoxicsoporthidrogénjei                                                                          |
| 1,49–1,58 ppm                                 | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                           |
| 2,7–2,8–2,85–<br>2,95 ppm                     | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                           |
| 4,9–5,0 ppm<br>6,43 ppm                       | több csúcs az aromás gyűrűk hidrogénjei<br>a cianocsoporthoz képest α-helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |
| 6,9–7,6 ppm                                   | több csúcs az aromás gyűrűk hidrogénjei                                                                        |

#### 21. példa

1R,transz 3-[ΔE vagy ΔZ-2-fenoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítás

(1R,transz, ΔE vagy ΔZ, R<sub>1</sub> = fenil, R<sub>2</sub> = a), R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = O)

#### A lépés

1R,transz 3-[2-fenoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítás

#### A<sub>1</sub> lépés

1R,transz 3-[ΔE- vagy ΔZ-2-fenoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észter előállítás

(1R,transz, ΔE vagy ΔZ, R<sub>1</sub> = fenil, R<sub>2</sub> = terc-butil, R<sub>3</sub> = etil, X = O)

1,25 g apró darabokra vágott fémnátriumot 25 cm<sup>3</sup> toluolba adagolunk, majd 0,05 cm<sup>3</sup> etanolt cseppentünk az elegyhez 0 °C-on. Ezután 9,9 g 1R,transz 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert és 28 g fenoxi-ecetsav-etil-észtert cseppenként hozzáadunk, majd az egész elegyet 20 °C hőmérsékleten 16 órán keresztül keverjük. Ekkor 20 cm<sup>3</sup> toluolt még hozzáadunk és a keverést további 4 órán át folytatjuk, majd a reakcióelegyet jég/víz elegyre öntjük és az így kapott szuszpenziót diklór-metánnal extraháljuk. Az extraktumokat szárazra pároljuk be az oldószer csökkentett nyomáson történő ledesztillálásával. A bepárlási maradékot szilikagélen kromatografáljuk, az eluáláshoz hexán/etil-acetát 7/3 térfogatarányú keverékét használjuk. 12,47 g cím szerinti vegyületet kapunk.

**20 NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):**

| kémiai eltolódás                                       | asszignáció                                                                      |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 1,05–1,16–<br>1,28 ppm és<br>3,96–4,08–<br>4,2–4,3 ppm | több csúcs az etilcsoport hidrogénjei                                            |
| 25 1,15–1,23 ppm                                       | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                |
| 1,37 ppm                                               | a terc-butil-csoport hidrogénjei                                                 |
| 1,62–1,70 ppm                                          | a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                        |
| 30 2,13–2,4 ppm                                        | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén             |
| 6,23–6,4 ppm<br>6,7–7,4 ppm                            | több csúcs az etilencsoport hidrogénje<br>több csúcs az aromás gyűrű hidrogénjei |

#### 35 A<sub>2</sub> lépés

1R,transz 3-[ΔE vagy ΔZ-2-fenoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítás

(1R,transz, ΔZ vagy ΔE, R<sub>1</sub> = fenil, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = etil, X = O)

12 g 1R,transz 3-[2-fenoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert 120 cm<sup>3</sup> toluolban feloldunk, s miután az oldatot visszafolyató hűtés alkalmazása mellett forrásba hoztuk 1 g p-toluol-szulfonsavat adagolunk hozzá, majd visszafolyató hűtés mellett 1 órán keresztül tovább forraljuk. A reakcióelegyet ekkor vízre öntjük; a szerves fázist dekantálással elkülönítjük és vákuum segítségével szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélen, eluálószerként hexán és etil-acetát 4/6 térfogatarányú elegyét használva, kromatografáljuk; így módon 7,91 g kívánt terméket kapunk.

**Infravörös elnyelési spektrum (kloroformos oldat):**

| az abszorpciós sáv helye                                                                                | asszignáció                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 3510 cm <sup>-1</sup>                                                                                   | a monomer és a dimer sav OH-sávja       |
| 1720 cm <sup>-1</sup>                                                                                   | az észter karbonilcsoportja             |
| 1699 cm <sup>-1</sup>                                                                                   | dimer sav                               |
| 1655 cm <sup>-1</sup> és<br>1651 cm <sup>-1</sup>                                                       | (inflexió)<br>(maximum) } konjugált C=C |
| 60 1600 cm <sup>-1</sup> ,<br>1594 cm <sup>-1</sup> ,<br>1491 cm <sup>-1</sup><br>1380 cm <sup>-1</sup> | aromás<br>2 geminális metilcsoport.     |

**B lépés**

1R,transz 3-[ΔE- vagy ΔZ-2-fenoxi-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

Az A lépésben előállított savat a megfelelő alkohollal a 2. példa szerinti eljárással reagáltatva a kívánt terméket kapjuk meg.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                                   | asszignáció                                                                                                 |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,06–1,18–<br>–1,3 ppm és<br>4,01–4,13–4,37<br>ppm | több csúcs az etilcsoport hidrogénjei                                                                       |
| 1,13–1,15 ppm                                      | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                                           |
| 1,8–1,9 ppm                                        | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                        |
| 2,3–2,4–<br>2,46–2,55 ppm                          | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                        |
| 6,27–6,46 ppm<br>6,36 ppm                          | több csúcs az etilén-csoport hidrogénje a cianocsoporthoz képest α-helyzeti szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |

**22. példa**

1R,cisz 3-[ΔZ-2-(metil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

(1R,cisz, ΔZ, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = a), R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = S)

**A lépés**

1R,cisz 3-[ΔZ-2-(metil-tio)-2-(etoxikarbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

**A<sub>1</sub> lépés**

1R,cisz 3-[1-hidroxi-2-(metil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

11,54 g (metil-tio)-ecetsav-etil-észtert és 11,36 g 1R,SS 6,6-dimetil-4(R)-hidroxi-3-oxa-biciklo-[3,1,0]-hexan-2-ont 200 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranban elegyítünk egymással. Miután az elegyet –60 °C-ra hűtöttük, 140 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranba oldott 18 g kálium-terc-butilatot adunk hozzá. A keverést 1 órán keresztül folytatjuk ezen a hőmérsékleten. Azután 10 perc leforgása alatt anélkül, hogy a –20 °C hőmérsékletet túllépnénk, 200 cm<sup>3</sup> 1n sósavoldatot adagolunk az elegyhez. A reakcióelegyet 1,5 liter vízre öntjük és az elegyet diklórmétánnal extraháljuk. Az extraktumot szárazra pároljuk, az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláljuk. A bepárlási maradékot diizopropil-éterből átkristályosítjuk. 10,22 g 1R,cisz 3-[1-hidroxi-2-(metil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavat kapunk. Op.: 114 °C.

**A<sub>2</sub> lépés**

6,6-dimetil-4-[metil-tio-(etoxi-karbonil)-metil]-3-oxa-biciklo[3,1,0]-hexán-2-on előállítása

9,67 g az A<sub>1</sub> lépésben kapott terméket 120 cm<sup>3</sup> benzolban oldunk, s az oldathoz 80 mg p-toluolszulfonsavat adva forrásba hozzuk, visszafolyatós

hűtés alkalmazása mellett. Mintegy 60 cm<sup>3</sup> benzolt ledesztillálunk, egy Dean–Stark-féle készülék lombikját szilikagéllel töltve felszereljük, és a visszafolyatós hűtést visszaállítva a forralást 1 óra 30 percen keresztül folytatjuk. Ezt követően az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláljuk, a bepárlási maradékot szilikagéllel kromatografáljuk. Az eluálást hexán és etil-acetát 6/4 térfogatarányú keverékkel végezzük. 7,36 g cím szerinti vegyületet kapunk.

**A<sub>3</sub> lépés**

1R,cisz 3-[ΔZ-2-(metil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav és 1R,cisz 3-[ΔE-2-(metil-tio)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

Az A<sub>2</sub> lépésben előállított vegyület 6,5 g-ját 60 cm<sup>3</sup> benzol és 6 cm<sup>3</sup> trietil-amin elegyében forrásig hevítjük és visszafolyatós hűtés mellett, 3 óra hosszat forraljuk. Lehűtés után a reakcióelegyet keverés közben 100 cm<sup>3</sup> 2n sósavba öntjük. A szerves fázist dekantáljuk és szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagéllel kromatografáljuk, eluálószerként diklór-metán és etil-acetát 8/2 térfogatarányú elegyet használjuk. A kromatográfiás elválasztás eredményeképpen 2,5 g ΔZ konfigurációjú cím szerinti savat és 170 mg ΔE konfigurációjú cím szerinti savat, valamint 1,74 g ΔE és ΔZ konfigurációjú savakból álló savkeveréket kapunk; utóbbit további 220 mg ΔE konfigurációjú savat nyerünk ki szilikagél állófázison végzett második kromatografálás segítségével. Eluálószerként diklór-metán és etil-acetát 9/1 térfogatarányú elegyet alkalmazunk.

**ΔE konfigurációjú sav**

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                                | asszignáció                                                              |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 1,02–1,3–1,4 ppm<br>és 4,1–4,2–4,4–<br>–4,5 ppm | több csúcs az etilcsoport hidrogénjei                                    |
| 1,27–1,35 ppm                                   | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                        |
| 1,8–1,9 ppm                                     | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén     |
| 2,8–2,9–3,1 ppm                                 | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén     |
| 2,2 ppm<br>6,25–6,41 ppm                        | több csúcs a metil-tio-csoport hidrogénjei az etilén-csoport hidrogénjei |

**ΔZ konfigurációjú sav**

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                              | asszignáció                                                                                          |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,2–1,3–1,4 ppm<br>és 4,1–4,2–4,3–<br>4,5 ppm | több csúcs az etilcsoport hidrogénjei                                                                |
| 1,3–1,36 ppm                                  | több csúcs a geminális metilcsoport hidrogénjei                                                      |
| 1,9–2,05 ppm                                  | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                 |
| 2,5–2,6–2,8 ppm                               | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                 |
| 2,3 ppm<br>6,5 ppm<br>7,4–7,6 ppm             | több csúcs a metil-tio-csoport hidrogénjei a karboxilcsoport hidrogénje az etilén-csoport hidrogénje |

**B lépés**

1R,*cisz* 3-[ΔZ-2-(metil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

A 2. példa eljárása szerint, az A lépésben előállított savból és a megfelelő alkoholból kiindulva, a kívánt terméket kapjuk meg.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                                          | asszignáció                                                          |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,22–1,33–<br>–1,45 ppm<br>és 4,13–4,25–<br>4,37–4,48 ppm | több csúcs az etilcsoport hidrogénjei                                |
| 1,25–1,28 ppm                                             | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,97–2,10 ppm                                             | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,55–2,65–<br>2,74–2,85 ppm                               | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 6,46 ppm                                                  | a cianocsoporthoz képest α-helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén  |
| 7,0–7,67 ppm                                              | több csúcs az aromás gyűrűk hidrogénjei                              |

**23. példa**

1R,*transz* 3-[ΔZ-2-(metil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

(1R,*transz*, ΔZ, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = a),  
R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = S)

**A lépés**

1R,*transz* 3-[ΔZ-2-(metil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

2,3 g 0 °C-ra fémnátriumot 50 cm<sup>3</sup> etanolban feloldunk; a nátrium-etilát képződésének befejezte után 9,9 g 1R,*transz* 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert és 13,4 g (metil-tio)-ecetsav-etil-észtert adunk a nátrium-metilát-oldathoz és az elegy keverését, +5 °C hőmérsékleten, 16 órán keresztül folytatjuk.

Csökkentett nyomáson ledesztillálva az oldószert az elegyet szárazra pároljuk, a bepárlási maradékhoz vizet és dietil-étert adagolunk. Összerázás után az elkülönült szerves fázist dekantáljuk és vízzel mossuk. Az ily módon tisztított szerves fázist az oldószer csökkentett nyomáson végrehajtott ledesztillálásával szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélén, eluálószerként hexán/etil-acetát 8/2 térfogatarányú elegyét használva kromatografáljuk; 5,6 g cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                                         | asszignáció                                                          |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,15–1,27–<br>–1,38 ppm<br>és 4,05–4,16–<br>4,28–4,4 ppm | több csúcs az etilcsoport hidrogénjei                                |
| 1,18–1,27 ppm                                            | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,43 ppm                                                 | a terc-butil-csoport hidrogénjei                                     |
| 1,67–1,75 ppm                                            | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,28 ppm                                                 | a metil-tio-csoport metiljének hidrogénjei                           |

|               |                                                                      |
|---------------|----------------------------------------------------------------------|
| 2,53–2,78 ppm | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 6,7–6,8 ppm   | több csúcs az etilcsoport hidrogénje                                 |

**5 A<sub>2</sub> lépés**

1R,*transz* 3-[ΔZ-2-(metil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

5 g az előző lépésben előállított vegyületet 50 cm<sup>3</sup> toluolban, 0,5 g p-toluol-szulfonsav jelenlétében, 45 percig forralunk visszafolyató hűtő alatt. Miután az oldatot 20 °C-ra lehűtöttük, a reakcióelegyet 100 cm<sup>3</sup> vízre öntjük majd dietil-éterrel extraháljuk. A szerves fázisrészleteket egyesítjük, víztenítjük és vákuum segítségével szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélén, eluálószerként hexán és etil-acetát 4/6 térfogatarányú elegyét alkalmazva kromatografáljuk. 3,47 g cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                                     | asszignáció                                                                        |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,27–1,38 ppm                                        | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                  |
| 2,65–2,74–<br>2,82–2,90 ppm                          | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén               |
| 1,77–1,87 ppm                                        | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén               |
| 6,77–6,8 ppm<br>2,28 ppm-nél                         | több csúcs az etilcsoport hidrogénje                                               |
| 1,22–1,33–<br>1,45 ppm és<br>4,1–4,2–4,3–<br>4,4 ppm | több csúcs a metil-tio-csoport hidrogénjei<br>több csúcs az etilcsoport hidrogénje |

**B lépés**

1R,*transz* 3-[ΔZ-2-(metil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

Az A lépésben előállított savat a megfelelő alkohollal a 2. példa szerinti eljárást követve reagáltatjuk; a kívánt, cím szerinti észtert kapjuk meg.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                   | asszignáció                                                                                             |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,25–1,3 ppm                       | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                                       |
| 1,8–1,9 ppm                        | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                    |
| 2,3 ppm<br>2,7–2,8–2,9–<br>3,0 ppm | több csúcs a metil-tio-csoport hidrogénjei<br>a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 6,5 ppm                            | a cianocsoporthoz képest α-helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén                                     |
| 6,7–6,9 ppm<br>7,0–7,6 ppm         | több csúcs az etilcsoport hidrogénje<br>több csúcs az aromás gyűrűk hidrogénjei                         |

**24. példa**

1R,*transz* 3-[ΔE vagy ΔZ-2-(fenil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

(1R,*transz*, ΔE vagy ΔZ, R<sub>1</sub> = fenil, R<sub>2</sub> = a),  
R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = S)

2,3 g fémnátriumot 50 cm<sup>3</sup> etanolban feloldunk, és mielőtt a nátrium-etilát képződése befejeződött,

9,9 g 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert és 19,6 g (fenil-tio)-ecetsav-etil-észter keverékét 0 °C hőmérsékleten hozzáelegyítjük. + 5 °C-on 16 órán át keverjük a reakcióelegyet. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítjuk, további keverés mellett vizet és dietil-étert adunk a bepárlás után visszamaradt anyaghoz, majd az éteres fázist dekantálással elkülönítjük. Az étert csökkentett nyomáson ledestillálva a dekantált fázist szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagél állófázison kromatografáljuk. Eluálószerként hexán és etil-acetát 8/2 térfogatarányú elegyet alkalmazunk. Ezt követően egy második kromatografálási lépésben, amelyben eluálószerként hexán és etil-acetát 9/1 térfogatarányú elegyet használjuk, 5,86 g kívánt terméket kapunk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                                         | asszignáció                                                |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 0,98–1,1–<br>–1,23 ppm<br>és 4,0–4,12–4,23–<br>–4,35 ppm | több csúcs az etoxicsoporthidrogénjei                      |
| 1,2–1,23 ppm                                             | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei          |
| 1,47 ppm                                                 | a terc-butil-csoport hidrogénjei                           |
| 1,77–1,85 ppm                                            | a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén  |
| 2,57–2,65 ppm<br>és 2,73–2,8 ppm                         | a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén  |
| 6,9–7,1 ppm<br>7,2 ppm                                   | az etilén-csoport hidrogénje az aromás gyűrűk hidrogénjei. |

#### A<sub>2</sub> lépés

1R,transz 3-[ΔE vagy ΔZ-2-(fenil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1R,transz, ΔE vagy ΔZ, R<sub>1</sub> = fenil, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = S)

5,27 g 1R,transz 3-[ΔE vagy ΔZ-2-(fenil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-terc-butil-észtert, 50 cm<sup>3</sup> toluolt és 0,5 g p-toluol-szulfonsavat összekeverünk. A reakcióelegyet visszafolyató hűtés alkalmazása mellett forrásba hozzuk és 45 percig forrásban tartjuk. Lehűtés után vízre öntjük az elegyet, és összerázás után a szerves fázist dekantálással elkülönítjük, a vizes fázist pedig dietil-éterrel extraháljuk. A szerves fázisrészleteket egyesítjük és szárazra pároljuk vákuum segítségével. A bepárlási maradékot szilikagél kromatografáljuk. Az eluáláshoz hexán/etil-acetát 6 : 4 térfogatarányú elegyet alkalmazunk. 3,32 g cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                                             | asszignáció                                                                            |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,98–1,1–1,2 ppm<br>és 3,9–4,05–4,2–<br>4,28 ppm<br>1,27 ppm | több csúcs az etilcsoport hidrogénjei                                                  |
| 1,8–1,9 ppm                                                  | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                      |
| 2,6–2,7–<br>2,8–2,9 ppm                                      | a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                              |
| 2,6–2,7–<br>2,8–2,9 ppm                                      | a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                              |
| 6,9–7,1 ppm<br>7,2 ppm<br>8,5 ppm                            | az etilén-csoport hidrogénje az aromás gyűrű hidrogénjei a karboxilcsoport hidrogénje. |

#### B lépés

1R,transz 3-[ΔE- vagy ΔZ-2-(fenil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

5 A 2. példa eljárását követve, az A lépésben előállított savból és a megfelelő alkoholból kiindulva a kívánt, cím szerinti terméket nyerjük. Op.: 84 °C.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                                                           | asszignáció                                                                                       |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10 1,0–1,11–<br>–1,23 ppm<br>és 3,96–4,08–<br>4,2–4,3 ppm<br>1,18–1,25 ppm | több csúcs az etilcsoport hidrogénjei                                                             |
| 15 1,89–1,98 ppm                                                           | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                                 |
| 2,4–2,8 ppm és<br>2,83–2,90 ppm                                            | a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                         |
| 20 6,4 ppm                                                                 | a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                         |
| 6,9–7,7 ppm                                                                | a cianocsoporthoz képest α-helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén az aromás gyűrűk hidrogénjei. |

#### 25. példa

1R,cisz 3-[ΔZ-2-(fenil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

30 (1R,cisz, ΔZ, R<sub>1</sub> = fenil, R<sub>2</sub> = a, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = S)

#### A lépés

35 1R,cisz 3-[ΔZ-2-(fenil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

#### A<sub>1</sub> lépés

40 1R,cisz 3-[1-hidroxi-2-(fenil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

5,25 g (fenil-tio)-ecetsav-etil-észtert és 3,5 g 1R,SS 6,6-dimetil-4(R)-hidroxi-3-oxa-biciklo-[3,1,0]-hexan-2-ont 100 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranban feloldjuk, majd az elegyhez – 60 °C-on 5,6 g kálium-terc-butilátot és 50 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuránt adunk, s az elegy keverését – 60 °C hőmérsékleten még 1 óra hosszat folytatjuk. Anélkül, hogy a hőmérsékletet – 20 °C fölé hagynánk emelkedni, 1 n vizes sósavoldatot öntünk az elegybe és keverés után a reakcióelegyet vízre öntjük. Az így kapott heterogén fázisú elegyet diklór-metánnal extraháljuk. Az extraktumokat vízzel mossuk és a fázisrészletek egyesítése után csökkentett nyomáson szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagél kromatografáljuk. A kromatografálás tisztítás után 3,5 g cím szerinti vegyületet kapunk.

60 NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                  |
|------------------|--------------------------------------------------------------|
| 1,1–1,35 ppm     | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei            |
| 1,1–1,35 ppm     | több csúcs az etilcsoporton belül a metilcsoport hidrogénjei |

|               |            |                                                                     |
|---------------|------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1,11–1,77 ppm | több csúcs | a ciklopropángyűrű 1-es és 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogének |
| 3,7–4,66 ppm  | több csúcs | a 3-helyzetben kapcsolódó etilcsoport hidrogénjei                   |
| 3,7–4,67 ppm  | több csúcs | az etilcsoport metilénjének hidrogénjei                             |
| 5,94 ppm      |            | a hidroxycsoport hidrogénje                                         |
| 5,94 ppm      |            | a karboxilcsoport hidrogénje                                        |

### A<sub>2</sub> lépés

6,6-dimetil-4-[1-(fenil-tio)-1-(etoxi-karbonil)-metil]-3-oxa-biciklo[3,1,0]-hexan-2-on előállítására 3,38 g 1R,*cisz* 3-[1-hidroxi-2-(fenil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavat és 50 mg p-toluol-szulfonsavat 100 cm<sup>3</sup> benzolban feloldunk. Az oldatot visszafolyató hűtés mellett forrásig hevítjük. Miután 30 cm<sup>3</sup> benzolt ledestilláltunk, felszerelünk egy Dean-Stark-féle készülékhez tartozó, szilikagéllal töltött lombikot, és visszaállítva a visszafolyató hűtést, az elegyet 1 óra 30 percen keresztül tovább forraljuk. Ezután a reakcióelegyet az oldószer csökkentett nyomáson történő eltávolításával szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélen, eluálószerként hexán és etil-acetát 6 : 4 térfogatarányú keverékét alkalmazva kromatografáljuk. 2,6 g cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                              | asszignáció                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,11–1,23–1,35 ppm és 4,05–4,16–4,28–4,45 ppm | több csúcs az etilcsoport hidrogénjei                                                                                                                                                            |
| 1,12–1,2 ppm                                  | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                                                                                                                                |
| 1,95–2,41 ppm                                 | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es és 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogének                                                                                                                   |
| 3,07–3,8 ppm                                  | több csúcs a $\text{—S—C—C—}$ csoportban<br><div style="text-align: center;"> <math>\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{—C—} \end{array}</math> </div> levő hidrogén |

|              |                                                                                                                                   |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4,5–4,63 ppm | több csúcs a  csoportban levő jelzett hidrogén |
| 7,3–7,7 ppm  | több csúcs az aromás gyűrűk hidrogénjei.                                                                                          |

### A<sub>3</sub> lépés

1R,*cisz* 3-[ΔZ-2-(fenil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

(1R,*cisz*, R<sub>1</sub> = fenil, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = S)

2,2 g 6,6-dimetil-4-[1-(fenil-tio)-1-(etoxi-karbonil)-metil]-3-oxa-biciklo[3,1,0]-hexan-2-ont és 2 cm<sup>3</sup> trietil-amint 22 cm<sup>3</sup> benzollal elegyítünk. A reakcióelegyet forrásba hozzuk és visszafolyató hűtő alatt 3 óra hosszat forraljuk. Ezután az elegyet 20 °C-ra lehűtjük, 1n vizes sósavoldatot adunk hozzá, a szerves fázist dekantálással elkülönítjük. Vizes mosás után, az oldószer csökkentett nyomáson ledestillálva az elegyet szárazra bepároljuk. A maradékot szilikagélen, diklór-metán és etil-acetát 8/2 térfogatarányú elegyével eluálva kromatografáljuk. 1,1 g kívánt, cím szerinti vegyületet kapunk, amelynek olvadáspontja 50 °C körül van.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                          | asszignáció                                                          |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1,02–1,13–1,25 ppm és 4–4,2–4,23–4,35 ppm | több csúcs az etilcsoport hidrogénjei                                |
| 5 1,22–1,38 ppm                           | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,9–2,04 ppm                              | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,8–3,0 ppm                               | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 7,3 ppm                                   | az aromás gyűrű hidrogénjei                                          |
| 7,7–7,9 ppm                               | több csúcs az etilcsoport hidrogénje                                 |

### B lépés

15 1R,*cisz* 3-[ΔZ-2-(fenil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

A 22. példa A<sub>3</sub> lépésében kapott ΔE konfigurációjú savat a megfelelő alkohollal a 2. példa eljárása szerint reagáltatjuk; az előállítani kívánt terméket kapjuk meg.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                                         | asszignáció                                                                                                          |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,18–1,27 ppm                                            | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                                                    |
| 25 2,5–2,8 ppm                                           | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                                 |
| 1,92–2,05 ppm                                            | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén                                                 |
| 30 7,6–7,8 ppm és 6,48 ppm                               | több csúcs az etilcsoport hidrogénje a cianocsoporthoz képest α-helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén             |
| 1,03–1,15–1,27 ppm és 4,02–4,13–4,25–4,36 ppm és 7,3 ppm | több csúcs az etoxycsoport hidrogénjei                                                                               |
| 6,92–7,6 ppm                                             | több csúcs a tiofenilcsoport aromás hidrogénjei a fenoxi-fenil-csoportban az aromás gyűrűkhöz kapcsolódó hidrogének. |
| 40                                                       |                                                                                                                      |

### 26. példa

1R,*cisz* 3-[ΔE-2-(metil-tio)-2-(etoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

(1R,*cisz*, ΔE, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = a), R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = S)

50 A 22. példa A<sub>3</sub> lépésében előállított ΔE konfigurációjú savból és a megfelelő alkoholból kiindulva, a 2. példa eljárását követve, a kívánt terméket kapjuk.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás                          | asszignáció                                                          |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 55 1,25–1,26 ppm                          | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                    |
| 1,25–1,37–1,48 ppm és 4,1–4,2–4,4–4,5 ppm | több csúcs az etoxycsoportok hidrogénjei                             |
| 60 1,85–2,0 ppm                           | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,25 ppm-nél                              | több csúcs a tiometilcsoport hidrogénjei                             |
| 2,8–3,2 ppm                               | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén |
| 65                                        |                                                                      |

|             |            |                                                                             |
|-------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 6,1–6,3 ppm | több csúcs | az etilénsoport hidrogénje                                                  |
| 6,4 ppm     |            | a cianocsoporthoz képest $\alpha$ -helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogén |
| 6,9–7,6 ppm | több csúcs | az aromás gyűrűk hidrogénjei.                                               |

## 27. példa

1*R*,*transz* 2,2-dimetil-3-[ $\Delta$ Z-2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsav-(S)-[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter;

A és B diasztereomerek előállítása

6 g 1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ E+ $\Delta$ Z-2-(metil-tio)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észtert és 5,7 g nátrium-metaperjodátot 60 cm<sup>3</sup> vízben feloldva 200 cm<sup>3</sup> metanolhoz adunk; 20 °C-on történő 24 órás keverés után még 1,8 g nátrium-metaperjodátot hozzáadunk és a keverést 20 °C hőmérsékleten további 18 órán keresztül folytatjuk. Ezt követően leszűrjük a reakcióelegyet, a szűrletet csökkentett nyomáson szárazra pároljuk, és a bepárlási maradékot etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumot az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolításával szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélén kromatografáljuk, az eluáláshoz ciklohexán és etil-acetát 1 : 1 térfogatarányú elegyét alkalmazzuk. Ily módon 0,5 g A diasztereomert és 0,5 g B diasztereomert kapunk.

A diasztereomer:

$[\alpha]_D = +152,5^\circ$  (c = 1 tömeg%; benzol)

B diasztereomer:

$[\alpha]_D = +57,5^\circ$  (c = 0,3 tömeg%; benzol)

Az 1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ E+ $\Delta$ Z-2-(metil-tio)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észtert, amelyet a 27. példában kiindulási anyagként használunk fel, a következőképpen állíthatjuk elő:

A lépés: 1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ E+ $\Delta$ Z-2-(metil-tio)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

14,2 g 1*R*,*transz* 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropán-1-karbonsavat és 13,2 g (metil-tio)-ecetsav-metil-észtert 100 cm<sup>3</sup> metanolban feloldunk, és +10 °C hőmérsékleten 14 g kálium-metilát 100 cm<sup>3</sup> metanollal készített oldatát adjuk hozzá. Miután az elegyet 20 °C hőmérsékleten 18 óra hosszát kevertük, csökkentett nyomáson szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélén kromatografáljuk; eluálószerként ciklohexán és etil-acetát 1 : 1 térfogatarányú elegyét alkalmazzuk. 5,2 g kívánt terméket kapunk.

B lépés: 1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z+ $\Delta$ E-2-(metil-tio)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

5,1 g az A lépésben kapott savat 70 cm<sup>3</sup> diklór-metánban feloldunk, az oldathoz 4,26 g diciklohexil-karbodiimidet és 1,95 cm<sup>3</sup> piridint adunk, és 20 °C hőmérsékleten, 15 percig tartó keverés után 4,7 g (S)- $\alpha$ -ciano-1-(3-fenoxi-fenil)-metil-alkoholt adunk hozzá és a keverést 18 órán keresztül ugyanazon hőmérsékleten tovább folytatjuk. Az elegyet

leszűrjük s a szűrletet csökkentett nyomáson szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélén kromatografáljuk, eluálószerként benzolt alkalmazzunk. 6,4 g cím szerinti vegyületet kapunk.

## 28. példa

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ E-2-metoxi-2-(izopropil-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)-[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

1,5 g 1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ E-2-metoxi-2-(izopropoxi-karbonil-etenil)]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavat (amelyet a 16. példában a  $\Delta$ Z izomer előállítására ismertetett eljárásához hasonlóan készítünk) és 1,19 g (S)- $\alpha$ -ciano-1-(3-fenoxi-fenil)-metil-alkoholt 15 cm<sup>3</sup> diklór-metánban feloldunk. 15 cm<sup>3</sup> diklór-metánban 1,26 g diciklohexil-karbodiimidet és 100 mg 4-(dimetil-amino)-piridint feloldunk, s ez utóbbi oldatot 0 °C-on az előbbi oldathoz hozzáadjuk. Szobahőmérsékleten végzett 16 órás keverés után a képződött karbamidot szűrővel eltávolítjuk, a szűrletet diklór-metánnal átöblítjük és csökkentett nyomáson szárazra bepároljuk. Az ily módon kapott 2,95 g nyers terméket szilikagélén, eluálószerként hexán és etil-acetát 8/2 térfogatarányú elegyét alkalmazva kromatografáljuk. 1,58 g cím szerinti vegyületet kapunk.

$[\alpha]_D = +2^\circ$  (c = 0,5 tömeg%; kloroform)

## 29. példa

1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(2-piridil-3-fenoxi)-metil-észter előállítása

A 28. példabelihez hasonló eljárást követve, 1*R*,*transz* 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavból és 1-(2-piridil-3-fenoxi)-metil-alkoholból kiindulva, az előállítani kívánt terméket kapjuk meg.

$[\alpha]_D = +22^\circ$  (c = 1,2 tömeg%; kloroform)

## 30. példa

1*R*,*cisz* 2,2-dimetil-3-( $\Delta$ E-2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsav-(S)-[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter – A és B diasztereomerek – előállítása

6,1 g 6,6-dimetil-4-[(metoxi-karbonil)-(metil-szulfonil)-metil]-3-oxa-biciklo[3,1,0]-hexán-2-ont és 2,1 cm<sup>3</sup> piridint 70 cm<sup>3</sup> diklór-metánban feloldunk. Az oldathoz 4,76 g diciklohexil-karbodiimidet adunk és 15 perces keverés után 5,26 g (S)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil-alkoholt adunk hozzá, majd az egész reakcióelegyet 18 órán keresztül 20 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyet leszűrjük, a szűrletet vákuumban szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot etil-acetát 6/4 térfogatarányú elegyét alkalmazzuk. A fenti eljárással 2,6 g A diasztereomert és 2,2 g B diasztereomert kapunk.

A diasztereomer:

$[\alpha]_D = +156^\circ$  (c = 0,3 tömeg%; benzol)

**B diasztereomer:**

$[\alpha]_D = -9,5^\circ$  ( $c = 1$  tömeg%; benzol)

A 30. példában kiindulási anyagként alkalmazott 6,6-dimetil-4-[(metoxi-karbonil)-(metil-szulfonil)-metil]-3-oxa-biciklo[3,1,0]-hexan-2-ont a következőképpen állíthatjuk elő:

5,68 g 1R,5S 6,6-dimetil-4(R)-hidroxi-3-oxa-biciklo-[3,1,0]-hexan-2-ont 50 cm<sup>3</sup> diklór-metánban feloldunk, az oldathoz 5,44 g (metil-szulfonil)-ecetsav-metil-észtert és 3,4 cm<sup>3</sup> pirrolidint adunk, majd az egész elegyet 20 °C-on 18 órán keresztül keverjük. Ezután a reakcióelegyet 1n vizes sósavoldattal mossuk, a szerves fázist az oldószer elpárolgatásával csökkentett nyomással szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélén, az eluáláshoz etil-acetát/jégecet 100/2 térfogatarányú elegyét használva kromatografáljuk. 6,1 g kívánt terméket kapunk.

**31. példa**

1R,transz 2,2-dimetil-3-( $\Delta E$ -2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsav-(S) [ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter – A és B diasztereomer – előállítása

5,6 g 1R,transz 2,2-dimetil-3-[ $\Delta E$ -2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsavat, 95 cm<sup>3</sup> piridint és 4,4 g dicitlohexil-karbodiimidet 60 cm<sup>3</sup> diklór-metánban feloldunk. Az elegyet 20 °C hőmérsékleten 15 percig keverjük. Ekkor 4,84 g (S) $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil-alkoholt hozzáadunk és a reakciót 20 °C hőmérsékleten, keverés mellett, 16 órán keresztül engedjük lejárni. A reakcióelegyet leszűrjük, a szűrletet csökkentett nyomáson szárazra pároljuk be. A bepárlási maradékot szilikagélén kromatografáljuk. Eluálószerként ciklohexán/etil-acetát 6/4 térfogatarányú elegyét alkalmazzuk. A kromatográfiás szétválasztás eredményeképpen 1,0 g A diasztereomert és 1,1 g B diasztereomert kapunk.

**A diasztereomer:**

$[\alpha]_D = +26,5^\circ$  ( $c = 0,5$  tömeg%; benzol)

**B diasztereomer:**

$[\alpha]_D = +130^\circ$  ( $c = 0,5$  tömeg%; benzol)

A 31. példában kiindulási anyagként felhasznált 1R,transz 2,2-dimetil-3-[ $\Delta E$ -2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsavat a következőképpen állíthatjuk elő:

5,44 g (metil-szulfonil)-ecetsav-metil-észtert és 5,68 g 1R,transz 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropánkarbonsavat 50 cm<sup>3</sup> diklór-metánban feloldunk. Hozzáadunk 3,4 cm<sup>3</sup> pirrolidint, s a reakcióelegyet 18 órán keresztül 20 °C-on keverjük. Ekkor az elegyhez diklór-metánt adunk és 1n vizes sósavoldattal történő mosás után szárazra bepároljuk, az oldószer csökkentett nyomáson történő eltávolításával. A bepárlási maradékot szilikagél állófázison, etil-acetát és jégecet 100/2 térfogatarányú elegyét használva kromatografáljuk. 6,2 g kívánt terméket kapunk.

$[\alpha]_D = +106,5^\circ$  ( $c = 1$  tömeg%, benzol)

**32. példa**

1R,transz 2,2-dimetil-3-[ $\Delta E$ -2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsav-(S) [ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

1,2 g a 31. példa szerint előállított 1R,transz 2,2-dimetil-3-[ $\Delta E$ -2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsav-(S) [ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észtert 30 cm<sup>3</sup> diklór-metánban feloldunk, majd –20 °C hőmérsékleten 431 mg metaklór-perbenzoesavat adunk az oldathoz. A reakcióelegyet 2 órán keresztül +20 °C hőmérsékleten keverjük. Ezután az elegyet leszűrve, a szűrletet csökkentett nyomáson szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélén kromatografáljuk. Eluensként ciklohexán és etil-acetát 6/4 térfogatarányú keverékét használjuk. 0,8 g cím szerinti vegyületet kapunk.

$[\alpha]_D = +73^\circ$  ( $c = 0,3$  tömeg%, benzol)

**33. példa**

1R,cisz 2,2-dimetil-3-[ $\Delta E$ -2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsav-(S) [ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

A 32. példa eljárásával analóg módon, a 30. példa szerint előállított 1R,cisz 2,2-dimetil-3-[ $\Delta E$ -2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsav-(S) [ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észterből kiindulva, a kívánt, cím szerinti vegyületet kapjuk meg. Olvadáspont: 70 °C.

$[\alpha]_D = +77^\circ$  ( $c = 0,4$  tömeg%; benzol)

**34. példa**

1R,cisz 2,2-dimetil-3-[ $\Delta Z$ -2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsav-(S) [ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter – A és B diasztereomerek – előállítása

A 27. példa eljárásával analóg módon, 1R,cisz 3-[ $\Delta Z$ -2-(metil-tio)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S) [ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észterből kiindulva a kívánt terméket az A és B diasztereomerek formájában kapjuk meg.

**A diasztereomer:**

$[\alpha]_D = +73^\circ$  ( $c = 1$  tömeg%; benzol)

**B diasztereomer:**

$[\alpha]_D = +52^\circ$  ( $c = 1$  tömeg%; benzol)

A 34. példában kiindulási anyagként alkalmazott 1R,cisz 3-[ $\Delta Z$ -2-(metil-tio)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S) [ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észtert a következőképpen állíthatjuk elő:

A lépés: 1R,cisz 3-[ $\Delta Z$ -2-(metil-tio)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása

5,68 g 1R,5S 6,6-dimetil-4(R)-hidroxi-3-oxa-biciklo-[3,1,0]-hexan-2-ont és 5,28 g (metil-tio)-ecetsav-metil-észtert 75 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranban feloldunk; az oldathoz –60 °C hőmérsékleten 1 óra leforgása alatt lassú ütemben 50 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranban oldott 8,97 g kálium-terc-butilátot adagolunk, s köz-

ben a hőmérsékletet változatlanul  $-60^{\circ}\text{C}$ -on tartjuk, majd telített nátrium-dihidrogén-foszfát-oldatot adunk hozzá. Etil-acetáttal extraháljuk az elegyet, az extraktumokat összegyűjtjük és csökkentett nyomáson szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot benzolban oldjuk, 100 mg p-toluol-szulfonsavat hozzáadunk és az elegyet forrásba hozzuk, 1 óra 30 percen keresztül visszafolyató hűtés alkalmazásával forraljuk. A képződött vizet azeotrop desztillációval eltávolítva,  $12\text{ cm}^3$  trietil-amint adunk az elegyhez, majd a reakcióelegyet ismét forrásba hozzuk és visszafolyató hűtés mellett 3 órán keresztül forraljuk. Ekkor az oldószer csökkentett nyomáson végrehajtott ledesztillálásával az elegyet szárazra pároljuk be. A bepárlási maradékot szilikagélen kromatografáljuk. Eluálószer: ciklohexán/etil-acetát 1/1 térfogatarányú elegye. 6,3 g kívánt terméket kapunk, amely az NMR-spektrum szerint 10%  $\Delta E$  izomert tartalmaz.

NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                                                        |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,32-1,35 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                                                  |
| 1,9-2,1 ppm      | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szénatomjához kapcsolódó hidrogén a tiometilcsoport hidrogénjei |
| 2,23 ppm         | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szénatomjához kapcsolódó hidrogén a metoxicsoporthidrogénjei    |
| 2,52-2,83 ppm    | több csúcs az etilénscsoport hidrogénje (1/10 tr. $\Delta E$ izomer)                               |
| 3,85 ppm         | több csúcs az etilénscsoport hidrogénje (9/10 tr. $\Delta Z$ izomer).                              |
| 6,3-6,5 ppm      | több csúcs                                                                                         |
| 7,4-7,6 ppm      | több csúcs                                                                                         |

**B lépés:** 1R,cisz 3-[ $\Delta Z$ -2-(metil-tio)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

6,3 g az A lépésben előállított savat, amely  $\Delta Z$  és  $\Delta E$  konfigurációjú vegyületek elegye,  $75\text{ cm}^3$  diklór-metánban feloldunk, s az oldathoz  $5,26\text{ g}$  diklohexil-karbondiimidet adunk 15 perc leforgása alatt,  $20^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten, keverés mellett. Ezután  $5,8\text{ g}$  (S)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-alkoholt és  $2,4\text{ cm}^3$  piridint adunk hozzá az előbbi oldathoz, s ennek keverését 18 órán keresztül  $20^{\circ}\text{C}$ -on folytatjuk. A reakcióelegy leszűrése után a szűrletet csökkentett nyomáson szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélen kromatografáljuk. Az eluáláshoz ciklohexán és etil-acetát 9 : 1 térfogatarányú keverékét használjuk.  $6,8\text{ g}$   $\Delta Z$  konfigurációjú cím szerinti vegyületet és  $0,8\text{ g}$   $\Delta E$  konfigurációjú cím szerinti vegyületet kapunk.

**$\Delta Z$  izomer:**

Cirkuláris dikroizmus (dioxános oldatban felvéve):  
maximum  $257\text{ nm}$ -nél,  $\Delta E = +1,15$ ;  
maximum  $290\text{ nm}$ -nél,  $\Delta E = +1,0$ ;  
maximum  $305\text{ nm}$ -nél,  $\Delta E = +0,9$ .

**$\Delta E$  izomer:**

Cirkuláris dikroizmus (dioxános oldatban felvéve):  
maximum  $240\text{ nm}$ -nél,  $\Delta E = -0,6$ ;  
maximum  $275\text{ nm}$ -nél,  $\Delta E = -0,25$ ;  
maximum  $300\text{ nm}$ -nél,  $\Delta E = -0,6$ .

35. példa

1R,cisz 2,2-dimetil-3-[ $\Delta Z$ -2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsav-(S)-[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

5

A 32. példa eljárásával analóg módon, 1R,cisz 2,2-dimetil-3-[ $\Delta Z$ -2-(metil-szulfonil)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-ciklopropánkarbonsav-(S)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észterből kiindulva (amelyet a 34. példában állítottunk elő), a kívánt terméket kapjuk meg.

$[\alpha]_D = +15^{\circ}$  ( $c = 1$  tömeg%, benzol)

15

36. példa

1R,transz 3-[ $\Delta E$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-[(6'-fenoxi-2'-piridil)-metil]-észter előállítása

20

A 28. példa szerinti eljárást követve, 1R,transz 3-[ $\Delta E$ -2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavból és (6-fenoxi-2-piridil)-metil-alkoholból kiindulva, a cím szerinti terméket kapjuk meg.

25

$[\alpha]_D = +9^{\circ}$  ( $c = 0,7\%$ , kloroform)

37. példa

1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása

30

A 28. példa eljárásával analóg módon, 1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavból és (S)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-alkoholból kiindulva, a cím szerinti vegyületet állítjuk elő. Olvadáspont:  $72^{\circ}\text{C}$ .  
 $[\alpha]_D = -90^{\circ}$  ( $c = 0,7$  tömeg%, kloroform)

35

A 37. példában kiindulási anyagként használt 1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavat a következőképpen állíthatjuk elő:

40

A lépés: 1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észter – E és Z izomer – előállítása

45

$0,88\text{ g}$  kálium-terc-butílatot,  $4\text{ cm}^3$  terc-butil-alkoholt,  $2\text{ cm}^3$  dimetil-formamidot és  $4\text{ cm}^3$  tetrahidrofuránt összekeverünk és  $0^{\circ}\text{C}$ -on,  $2,13\text{ g}$  metil-0,0-dietil-foszfono-terc-butoxi-acetátot  $3\text{ cm}^3$  tetrahidrofuránban feloldva, az elegybe adagolunk. 30 perces keverés után, ugyancsak  $0^{\circ}\text{C}$ -on  $6\text{ cm}^3$  tetrahidrofuránban oldott 1R,transz 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropán-karbonsav-(metoxi-metil)-észtert adunk az elegyhez, amelynek keverését  $0^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten 1 órán keresztül folytatjuk. Ekkor a reakcióelegyet vízre öntjük és diizopropil-éterrel kirázva extraháljuk. A szerves fázist dekantáljuk és csökkentett nyomáson szárazra bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélen kromatografáljuk; eluálószerként benzol és etil-acetát 95/5 térfogatarányú elegyét alkalmazzuk.  $0,97\text{ g}$   $\Delta Z$  konfigurációjú illetve  $0,45\text{ g}$   $\Delta E$  konfigurációjú cím szerinti vegyületet kapunk a kromatográfias szétválasztással.

50

55

60

65

**$\Delta Z$  izomer:****NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):**

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                           |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1,25–1,32 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                     |
| 1,32 ppm-nél     | a terc-butil-csoport hidrogénjei                                      |
| 1,66–1,76 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szén-atomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,4–2,65 ppm     | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szén-atomjához kapcsolódó hidrogén |
| 3,5 ppm-nél      | a metoxi-metil-csoport metiljének hidrogénjei                         |
| 3,75 ppm-nél     | a metoxi-karbonil-csoport metiljének hidrogénjei                      |
| 5,25 ppm-nél     | a metoxi-metil-csoport metilénjének hidrogénjei                       |
| 6,0–6,2 ppm      | több csúcs az etilén-csoport hidrogénjei                              |

 **$\Delta E$  izomer****NMR-spektrum (deutero-kloroformos oldat):**

| kémiai eltolódás | asszignáció                                                           |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1,18–1,32 ppm    | több csúcs a geminális metilcsoportok hidrogénjei                     |
| 1,25 ppm-nél     | a terc-butil-csoport hidrogénjei                                      |
| 1,5–1,6 ppm      | több csúcs a ciklopropángyűrű 1-es szén-atomjához kapcsolódó hidrogén |
| 2,68–2,93 ppm    | több csúcs a ciklopropángyűrű 3-as szén-atomjához kapcsolódó hidrogén |
| 3,5 ppm-nél      | a metoxi-metil-csoport metiljének hidrogénjei                         |
| 3,8 ppm-nél      | a metoxi-karbonil-csoport metiljének hidrogénjei                      |
| 5,25 ppm-nél     | a metoxi-metil-csoport metilénjének hidrogénjei                       |
| 5,4–5,5 ppm      | több csúcs az etilén-csoport hidrogénjei                              |

**B lépés: 1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása**

910 mg 1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-metoxi-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észtert, 17,5 cm<sup>3</sup> metanolt, 17,5 cm<sup>3</sup> acetont és 35 cm<sup>3</sup> 1n vizes sósavoldatot összekeverünk, s az elegyet 6 óra 30 percen keresztül 20 °C hőmérsékleten keverjük. A reakcióelegyet ekkor vízre öntjük, az így kapott szuszpenziót di-eterrel extraháljuk. Az extraktumokat az oldószer csökkentett nyomáson történő desztillálásával oldószermentesre bepároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélen kromatografáljuk. Az eluálást hexán és etil-acetát 4/6 térfogatarányú elegyével végezzük. Így módon 0,47 g kívánt terméket kapunk.

**Infravörös elnyelési szinkép (etanolos oldat):**

| az abszorpciós sáv    | asszignáció                |
|-----------------------|----------------------------|
| maximumának helye     |                            |
| 3500 cm <sup>-1</sup> | O—H (monomer és dimer sav) |
| 1725 cm <sup>-1</sup> | C=O (észter)               |
| 1695 cm <sup>-1</sup> | C=O (sav)                  |
| 1640 cm <sup>-1</sup> | C=C ( $\Delta Z$ )         |
| 1440 cm <sup>-1</sup> | COO—CH <sub>3</sub> sáv    |
| 1372 cm <sup>-1</sup> | terc-butil                 |

**38. példa****1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-terc-butoxi-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása**

5 A 28. példában leírt eljárással analóg módon, 1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-terc-butoxi-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavból és (S)[ $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil]-alkoholból 10 kiindulva, a kívánt terméket kapjuk meg. Olvadáspont: 81 °C.

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -9° (c = 0,5 tömeg%; kloroform)

15 A 38. példában kiindulási anyagként használt 1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-terc-butoxi-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavat a következőképpen állíthatjuk elő:

**A lépés: 1R,transz 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észter előállítása**

20 25,6 g 1R,transz 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropánkarbonsavat 250 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranban feloldunk, az oldathoz 1,64 g litium-hidridet adunk s az egész elegyet 30 percig +15 °C hőmérsékleten keverjük. 18,2 g (0,225 mól) frissen készített (klór-metil)-metil-éter oldatát az előbbi elegyhez hozzáadjuk és a keverést 20 °C-on 4 órán keresztül folytatjuk. A reakcióelegyet ekkor víz, jég és nátrium-hidrogén-karbonát keverékébe öntjük, és diizopropil-éterrel végzett kirázás után a szerves fázis formájában kapott extraktumot, csökkentett nyomáson végzett desztillációval oldószermentesítjük, illetve szárazra pároljuk. A bepárlási maradékként kapott anyagot vákuum desztillációval tisztítjuk; 35 15,15 g cím szerinti vegyületet kapunk, amelynek forráspontja 6,67 · 10<sup>-3</sup> bar nyomáson 67 °C.

**B lépés: 1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-terc-butoxi-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észter előállítása**

40 2,8 g kálium-terc-butilátot, 13,3 cm<sup>3</sup> terc-butil-alkoholt, 6,6 cm<sup>3</sup> dimetil-formamidot és 13,3 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranát összekeverünk, és 0 °C hőmérsékleten az elegyhez 8,1 g terc-butil-0,0-dietil-foszfono-terc-butoxi-acetát 13,3 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranál készült oldatát adjuk hozzá. 0 °C-on végzett 30 perces keverés után 20 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuranban oldott, 4,66 g 1R,transz 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észtert adagolunk az elegyhez, s a keverést 1 órán keresztül -5 °C-on folytatjuk. A reakcióelegyet ekkor vízre öntjük, diizopropil-éterrel extrakciót végzünk; a szerves fázist csökkentett nyomáson, desztillációval szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélen, eluálószerként hexán és etil-acetát 8/2 térfogatarányú elegyét alkalmazva kromatografáljuk. 55 0,59 g kívánt terméket kapunk.

**B lépés: 1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-(terc-butoxi)-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav előállítása**

60 590 mg 1R,transz 3-[ $\Delta Z$ -2-(terc-butoxi)-2-(terc-butoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észtert, 20 cm<sup>3</sup> etanolt, 10 cm<sup>3</sup> acetont és 20 cm<sup>3</sup> 1n vizes sósavoldatot egy-mással elegyítünk, s az elegy keverését 20 °C hő-  
65

mérsékleten 6 órán keresztül folytatjuk. A reakció-elegyet ekkor vízre öntjük és diklór-metánnal extraháljuk. A szerves fázist csökkentett nyomáson eltávolítva, az oldószert szárazra pároljuk. A bepárlási maradékot szilikagélén, az eluáláshoz hexán és etil-acetát 4/6 térfogatarányú elegyét használva kromatografáljuk. 364 mg kívánt terméket kapunk. Olvadáspont: 85 °C.

#### 39. példa

*1R,transz 3-[ΔE-2-(terc-butoxi)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[α-ciano-3-fenoxi-benzil]-észter előállítása*

A 28. példában leírt eljárással analóg módon, kiindulási anyagként 1R,transz 3-[ΔE-2-(terc-butoxi)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavat és (S)α-ciano-3-fenoxi-benzil-alkoholt alkalmazva, az előállítani kívánt terméket kapjuk meg. Olvadáspont: 80 °C.

[α]<sub>D</sub> = +7° (c = 1 tömeg%, kloroform)

A 39. példában kiindulási anyagként alkalmazott 1R,transz 3-[ΔE-2-(terc-butoxi)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavat a következő módon állíthatjuk elő:

410 mg, a 37. példa szerint előállított 1R,transz 3-[ΔE-2-(terc-butoxi)-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(metoxi-metil)-észtert, 8 cm<sup>3</sup> metanolt, 8 cm<sup>3</sup> acetont és 16 cm<sup>3</sup> 1n vizes sósavoldatot összekeverünk s az elegy keverését 6 órán keresztül 20 °C hőmérsékleten folytatjuk. A reakcióelegyet ekkor vízre öntjük és dietil-éterrel extrakciót végzünk. A szerves fázist az oldószer csökkentett nyomáson történő eltávolításával szárazra pároljuk. 300 mg kívánt terméket kapunk.

#### 40. példa

*Oldható koncentrátum előállítása*

Homogén keveréket állítunk elő az alábbi összetételben:

|                                                               |        |
|---------------------------------------------------------------|--------|
| - a 7. példa cím szerinti vegyülete                           | 0,25 g |
| - piperonil-butoxid                                           | 1 g    |
| - Tween 80 (polioxi-etilén-szorbitán-monodeát)                | 0,25 g |
| - Topanol A (6-/t-butil/-2,4-dimetil-fenol)(antioxidáns)(ICI) | 0,1 g  |
| - víz                                                         | 98,4 g |

#### 41. példa

*Emulgeálható koncentrátum előállítása*

A következő komponenseket keverjük össze:

|                                      |          |
|--------------------------------------|----------|
| - a 39. példa cím szerinti vegyülete | 0,015 g  |
| - piperonil-butoxid                  | 0,5 g    |
| - Topanol A                          | 0,1 g    |
| - xilol                              | 99,385 g |

#### 42. példa

*Emulgeálható koncentrátum előállítása*

Az alábbi összetevőkből homogén elegyet képezünk:

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| - a 9. példa cím szerinti vegyülete | 1,5 g  |
| - Tween 80                          | 20 g   |
| - Topanol A                         | 0,1 g  |
| - xilol                             | 78,4 g |

#### 43. példa

*Riasztó hatású készítmény előállítása*

|                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| - a 3. példa cím szerinti vegyülete | 0,25 g  |
| - tabu por                          | 25 g    |
| - cédruslevél por                   | 40 g    |
| - fenyőfa por                       | 33,75 g |
| - briliánszöld                      | 0,5 g   |
| - p-nitro-fenol                     | 0,5 g   |

#### 44. példa

*Porkészítmény*

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| - a 7. példa szerinti termék | 80, g |
| - talkum                     | 20, g |

*A (I) általános képletű vegyületek biológiai aktivitása. Házilegre kifejtett taglózó hatás*

A kísérleti állatok 4 napos, nőstény házilegyek voltak. A kísérletet úgy hajtottuk végre, hogy egy Kearns-March-féle kamrában 0,25 g/l koncentrációjú készítmény közvetlen bepermetezésével (másodpercenként 2 ml készítmény bejuttatásával) létrehoztuk a szükséges hatóanyag-koncentrációt. A készítményben oldószerként 5 tf% acetontól és 95 tf% Isopar L<sup>®</sup>-ből (petróleumszármazék) álló keveréket alkalmaztunk. Egy-egy vizsgálatához 50 db legyet használtunk. A taglózó hatást az első 10 percben percenként ellenőriztük, majd a 15. percben; s a KT 50 értékeket (azt az időtartamot, amely alatt a kísérleti populációban a taglózó hatás mértéke 50%-ot ér el) hagyományos módszerekkel határoztuk meg.

A kísérleti eredményeket a következő táblázatban foglaljuk össze;

A vegyület előállítását KT 50 (perc):

ismertető

példa sorszáma:

|    |                       |      |
|----|-----------------------|------|
| 50 | 3                     | 1,2  |
|    | 6                     | 3,5  |
|    | 7                     | 3    |
|    | 8                     | 2,8  |
|    | 9                     | 2,2  |
| 55 | 10                    | 5,0  |
|    | 11                    | 1,1  |
|    | 15                    | 2,1  |
|    | 18                    | 3    |
|    | 19                    | 2,5  |
| 60 | 28                    | 8,45 |
|    | 29                    | 8,33 |
|    | 30 (B sztereioizomer) | 8,1  |
|    | 32                    | 7,5  |
|    | 34 (A sztereioizomer) | 6,2  |
| 65 | 39                    | 3,0  |

Az alábbi kísérlettel a találmány szerinti vegyületek és a bioallethrin [2-metil-4-oxo-3-(2-propenil)-2-ciklopenten-1-il]-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilát, egy ismert knock-down hatású vegyület hatását hasonlítottuk össze.

A táblázat első sora mutatja a  $KT_{50}$  értéket (percben) a találmány szerinti termékre vonatkozóan; a második sor mutatja a  $KT_{50}$  értéket (percben) a bioallethrin-re vonatkozóan az adott kísérletben; a harmadik sor mutatja a bejelentésünk szerinti termékek relatív hatékonyságát bioallethrin-re vonatkoztatva:

$$PR = \frac{\text{bioallethrin } KT_{50}}{\text{termék } KT_{50}}$$

| A példa sorszáma | A termék $KT_{50}$ értéke | A bioallethrin $KT_{50}$ értéke | Relatív hatékonyság |
|------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------|
| 3                | 1,2                       | 8,8                             | 6,9                 |
| 6                | 3,5                       | 7,5                             | 2,1                 |
| 7                | 3,0                       | 8,0                             | 2,7                 |
| 8                | 2,8                       | 7,9                             | 2,8                 |
| 9                | 2,2                       | 7,9                             | 3,5                 |
| 10               | 5,0                       | 7,5                             | 1,5                 |
| 11               | 1,2                       | 7,5                             | 6,4                 |
| 15               | 2,1                       | 8,5                             | 3,8                 |
| 18               | 3,0                       | 9,9                             | 3,2                 |
| 19               | 2,5                       | 8,8                             | 3,4                 |

E táblázatból az a következtetés vonható le, hogy a találmányunk szerinti termékek határozott haladást jelentenek a KD hatásáról ismert bioallethrin-re vonatkoztatva.

#### 45. példa

A következő összetételű oldatokat állítottuk elő:

##### A) Emulgeálható koncentrátum

|                                                 |        |
|-------------------------------------------------|--------|
| 11. példa szerinti vegyület                     | 0,25 g |
| Tween 80 (poli/oxi-etilén/-szorbitán-monooleát) | 0,25 g |
| Topanol A                                       | 0,01 g |
| Víz                                             | 99,4 g |

##### B) Emulgeálható koncentrátum

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| 11. példa szerinti vegyület | 0,25 g  |
| Piperonil-butoxid           | 1,25 g  |
| Tween 80                    | 0,25 g  |
| Topanol A                   | 0,1 g   |
| Víz                         | 98,15 g |

##### C) Emulgeálható koncentrátum

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| 11. példa szerinti vegyület | 0,25 g |
| Piperonil-butoxid           | 2,5 g  |
| Tween 80                    | 0,25 g |
| Topanol A                   | 0,1 g  |
| Víz                         | 96,9 g |

A készítmények inszekticid hatásának vizsgálata során azt találtuk, hogy a B) készítmény ötször, míg a C) készítmény 10-szer aktívabb, mint az A) készítmény, amely nem tartalmaz piperonil-butoxidot [1-(2,5,8-tioxa-docecil)-2-propil-4,5-metiléndioxi-benzol]. (Az inszekticid hatás vizsgálatát az előzőekben leírt módon hajtottuk végre.)

#### Szabadalmi igénypontok

- Eljárás olyan (I) általános képletű helyettesített vinilcsoporttal szubsztituált ciklopropánkarbonsav-észter-származékok összes sztereoizomerjének, illetve sztereoizomer elegyeinek előállítására, amelyek képletében
  - X jelentése oxigén- vagy kénatom vagy szulfinil- vagy szulfonilcsoport,
  - $R^1$  jelentése 1-6 szénatomos alkil- vagy fenilcsoport,
  - $R^3$  jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport
  - $R^2$  jelentése (a), (b), (c), (d) vagy (g) képletű csoport, vagy fenil-(1-4 szénatomos alkil)-, vagy 6-fenoxi-2-piridinil-(1-4 szénatomos alkil)-csoport, azzal jellemezve, hogy
    - (II) általános képletű vegyületet, mely képletben  $R_4$  jelentése 1-6 szénatomos alkil- vagy (1-4 szénatomos alkoxi)-(1-4 szénatomos alkil)-csoport, (III) általános képletű vegyülettel, mely képletben
      - $R^1$  és  $R^3$  jelentése a tárgyi körben megadott,
      - X jelentése oxigén- vagy kénatom,
      - Z jelentése hidrogénatom vagy PY általános képletű csoport, mely képletben Y jelentése 1-6 szénatomos alkoxi- vagy fenilcsoport, reagáltatunk, majd az így kapott (IV) általános képletű vegyületet, mely képletben  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , X jelentése a fentiekben megadott, (IV') általános képletű vegyülettel hidrolizáljuk,
      - majd az így kapott (IV') általános képletű vegyületet, mely képletben  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  és X jelentése a fentiekben megadott,  $R^2$ -OH általános képletű vegyülettel, mely képletben  $R^2$  jelentése a tárgyi körben megadott, reagáltatjuk, és
        - amennyiben X jelentése kénatom, kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet, mely képletben  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  jelentése a tárgyi körben megadott, oxidáljuk, vagy
        - (II cikl.) általános képletű laktont, mely képletben  $R^4$  jelentése hidrogénatom, (III) általános képletű vegyülettel, mely képletben  $R^1$ ,  $R^3$ , X, Z jelentése a fentiekben megadott, reagáltatjuk,
        - majd az így kapott (IV') általános képletű vegyületet, mely képletben  $R^1$ ,  $R^3$  és X jelentése a fentiekben megadott,  $R^2$ -OH általános képletű vegyülettel, mely képletben  $R^2$  jelentése a tárgyi körben megadott, reagáltatjuk,
        - amennyiben X jelentése kénatom, kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet, mely képletben  $R^1$ ,  $R^2$  és  $R^3$  jelentése a tárgyi körben megadott, oxidáljuk.
  - Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy
    - (III) és (II) ill. (II cikl.) kiindulási vegyületek reagáltatását erős bázis, előnyösen alkálifém-alkoholát, még előnyösebben kálium-terc-butilát vagy nátrium-etilát jelenlétében végezzük, illetve ha Z jelentése (PY) általános képletű csoport, erős bázisként előnyösen butil-lítiumot alkalmazunk,
    - Hidrolizáló reagensként savat, előnyösen p-toluol-szulfonsavat, trifluor-ecetsavat vagy sósavat alkalmazunk,
    - az  $R^2$ -OH általános képletű alkohol - mely képletben  $R^2$  jelentése az 1. igénypontban megadott

– és a (IV) általános képletű sav – mely képletben  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  és X jelentése az 1. igénypontban megadott – reakcióját diciklohexil-karbodiimid vagy diizopropil-karbodiimid jelenlétében végezzük.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kénatom oxidálásához oxidálószerként nátrium-metaperjodátot vagy peroxisavat, előnyösen perbenzoesavat vagy metaklór-perbenzoesavat alkalmazunk.

4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy olyan (III) általános képletű vegyületet alkalmazunk kiindulási anyagként, amelynek képletében X jelentése oxigénatom.

5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy olyan (III) általános képletű vegyületet alkalmazunk kiindulási anyagként, amelynek képletében X jelentése kénatom.

6. Inszekticid készítmény *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,01–80 tömeg% legalább egy (I) általános képletű vegyületet, mely képletben

X jelentése oxigénatom vagy szulfinil- vagy szulfonylcsoport,

$R^1$  és  $R^3$  jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport,  $R^2$  jelentése (a), (b), (c), (d) vagy (g) képletű csoport,

tartalmaz, szilárd vagy folyékony hordozóanyagokkal, előnyösen növényi őrleményekkel, talkummal vagy vízzel, xilollal és/vagy felületaktív anya-

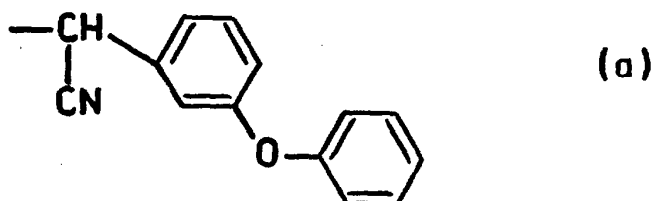
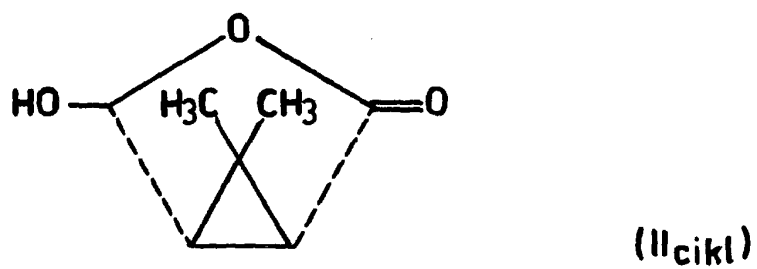
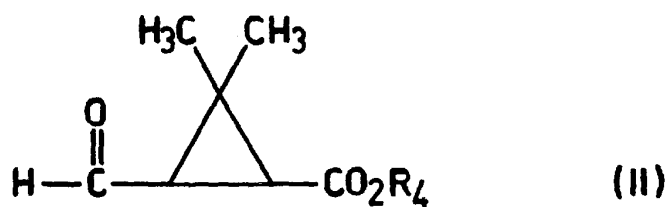
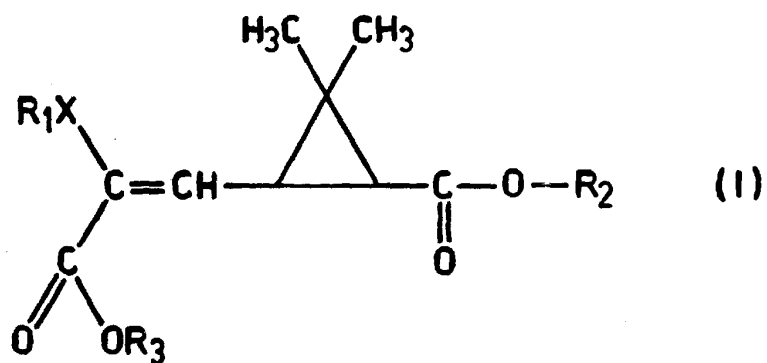
gokkal, előnyösen anionos vagy nemionos felületaktív anyagokkal és adott esetben a készítmény össztömegére számított 1–5 tömeg% piperonil-butoxiddal együtt.

5 7. A 6. igénypont szerinti készítmény *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,01–5 tömeg% (I) általános képletű vegyületet, mely képletben X,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  jelentése a 6. igénypontban megadott és a készítmény össztömegére számított 1–5 tömeg% piperonil-butoxidot tartalmaz.

10 8. A 6. igénypont szerinti készítmény *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként alábbi vegyületet tartalmaz:

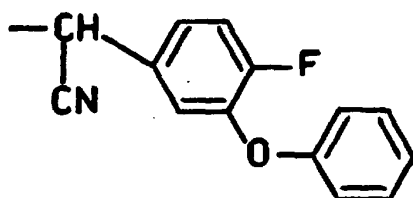
15 1R, transz[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-[1-(3-propin-2-il)-2,5-dioxo-imidazolinil-metil]-észter, 1R,transz 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S)[ $\alpha$ -ciano-1-(3-fenoxi-4-fluor-fenil)-metil-észter, 20 1R,transz 3-[ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S) $\alpha$ -ciano-1-(3-fenoxi-fenil)-metil-észter, 1R, transz [ $\Delta$ Z-2-metoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(RS) $\alpha$ -ciano-6'-fenoxi-2'-piridil-metil-észter vagy 25 1R,transz [ $\Delta$ E-2-terc-butoxi-2-(metoxi-karbonil)-etenil]-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-(S) $\alpha$ -1-ciano-(3-fenoxi-fenil)-metil-észter.

NSZO<sub>4</sub>: A 01 N 53/00  
 A 01 N 43/50  
 C 07 C 69/743  
 C 07 D 213/57  
 C 07 D 233/76

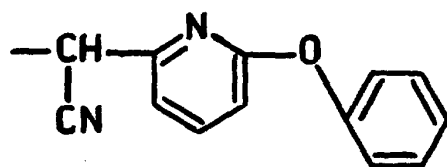


192,188

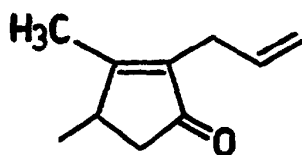
NSZO<sub>4</sub>: A 01 N 53/00  
A 01 N 43/50  
C 07 C 69/743  
C 07 D 213/57  
C 07 D 233/76



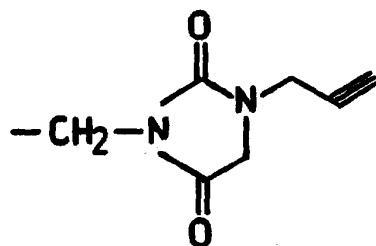
(b)



(c)

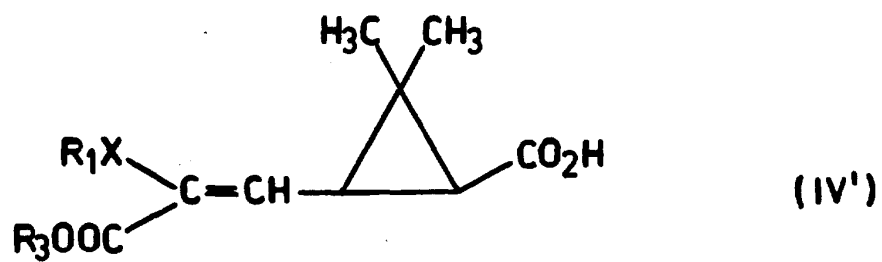
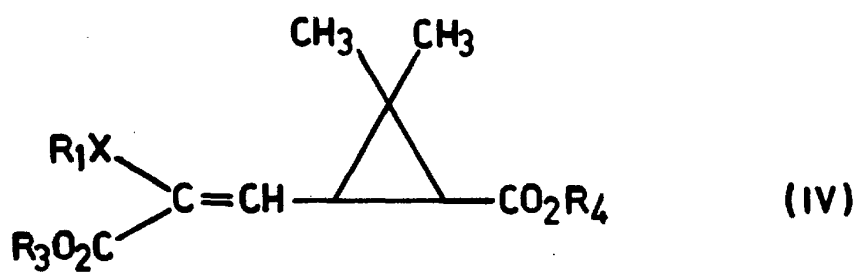


(d)



(g)

NSZO<sub>4</sub>: A 01 N 53/00  
 A 01 N 43/50  
 C 07 C 69/743  
 C 07 D 213/57  
 C 07 D 233/76



Kiadja az Országos Találmányi Hivatal  
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető  
Szedte a Nyomdaipari Fényszedő Üzem (878398/09)  
89-0010 — Dabasi Nyomda, Budapest — Dabas  
Felelős vezető: Bálint Csaba igazgató