



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 121/407



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

628 878

⑫① Gesuchsnummer: 8250/77

⑫② Anmeldungsdatum: 05.07.1977

⑫③ Priorität(en): 07.07.1976 GB 28262/76

⑫④ Patent erteilt: 31.03.1982

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.1982

⑦③ Inhaber:
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag (NL)

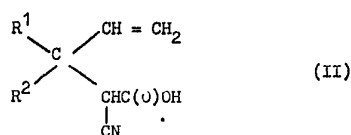
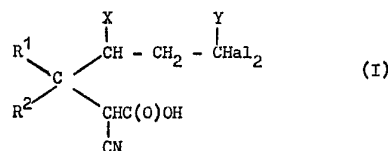
⑦② Erfinder:
Helena Austermühle-Bertola, Amsterdam (NL)
Frank Baardman, Amsterdam (NL)
Arend Reinink, Amsterdam (NL)

⑦④ Vertreter:
Kirker & Cie, Genève

⑤④ Verfahren zur Herstellung von 2-Cyanohexansäure-Derivaten.

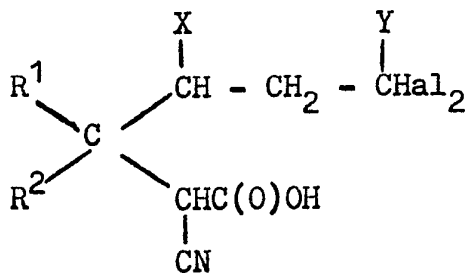
⑤⑦ Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin die Symbole die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, sind als Zwischenprodukte zur Herstellung von insektizidwirksamen Verbindungen geeignet.

Man stellt diese Verbindungen her, indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel II mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III in Gegenwart eines Katalysators und in einem inerten Lösungsmittel umsetzt.

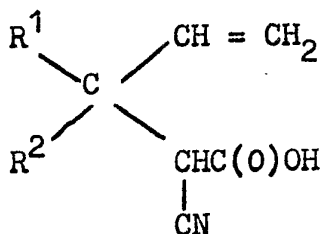


PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyanohehexansäure-Derivaten der allgemeinen Formel



in der X und Y jeweils ein Chlor- oder Bromatom, Hal ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom und R¹ und R² jeweils ein Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder ein Salz davon, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Pentensäureverbindung der allgemeinen Formel



in der R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt mit einer Tetrahalogenmethanverbindung der allgemeinen Formel



in der Hal, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart eines Katalysators und in einem inerten Lösungsmittel, das imstande ist, die Reaktionsteilnehmer und den Katalysator zu lösen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Tetrahalogenmethan der allgemeinen Formel III Tetrachlorkohlenstoff verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel ein polares Lösungsmittel verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als polares Lösungsmittel Acetonitril, Methylenchlorid, Benzol oder ein Tetrahalogenmethan der allgemeinen Formel III verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator Eisen-III-, Kupfer-II- oder Rutheniumchlorid, -naphthenat, -stearat oder -acetylacetonat verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator Eisen-III- oder Kupfer-II-chlorid verwendet.

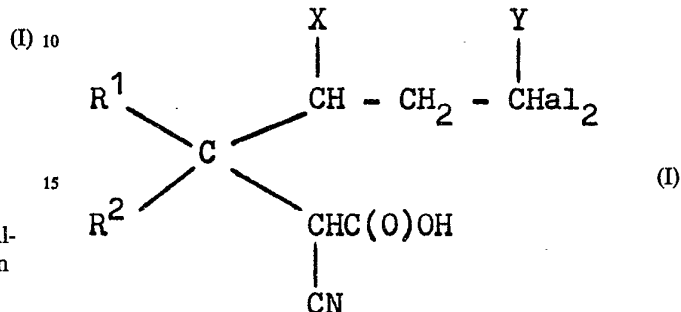
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart eines Löslichkeitsvermittlers für den Katalysator und/oder eines Reduktionsmittels durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsvermittler ein Alkylammoniumhalogenid verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reduktionsmittel Benzoin, Hydrochinon, ein Aldehyd, Zinn-II-chlorid oder ein Alkalisulfid verwendet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Cyanohehexansäure-Derivaten, die geeignet sind als Zwischenprodukte zur Herstellung von insektizidwirksamen Verbindungen.

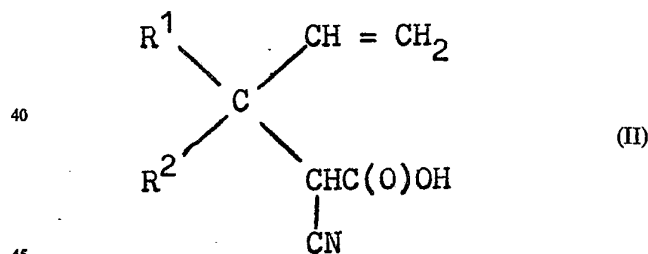
Die erfindungsgemäss hergestellten 2-Cyanohehexansäure-Derivate besitzen die allgemeine Formel



in der X und Y jeweils ein Chlor- oder Bromatom, Hal ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom und R¹ und R² jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder ein Salz davon, vorzugsweise ein Alkali- oder Ammoniumsalz.

Eine besonders bevorzugte Verbindung ist 4,6,6-Tetrachlor-2-cyano-3,3-dimethylhexansäure sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze. Diese Verbindungen sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure, von der bestimmte Ester insektizide Wirksamkeit besitzen.

Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Herstellung der 2-Cyanohehexansäure-Derivate der allgemeinen Formel I, bei dem man eine Pentensäureverbindung der allgemeinen Formel



in der R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben, mit einer Tetrahalogenmethanverbindung der allgemeinen Formel



in der Hal, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise einer Verbindung von Kupfer oder Eisen, und eines Lösungsmittels, das die Reaktionspartner und den Katalysator lösen kann, umgesetzt.

R¹ und R² in der allgemeinen Formel II sind vorzugsweise Methylgruppen. Die bevorzugte Verbindung der allgemeinen Formel III ist Tetrachlorkohlenstoff.

Geeignete Lösungsmittel für die Reaktion sind polare Lösungsmittel, z.B. Acetonitril, Methylenchlorid, Benzol und Tetrahalogenmethanverbindungen der allgemeinen Formel III. Um die Tetrahalogenmethanverbindung als Lösungsmittel in dem erfindungsgemässen Verfahren anzuwenden, muss sie in einem Überschuss über die als Reaktionspartner erforderliche Menge verwendet werden. Es können auch Gemische von Lösungsmitteln angewandt werden.

Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Eisen-III-, Kupfer-II- oder Rutheniumchlorid, -naphthenat, -stearat oder -acetylacetonat. Sehr gute Ergebnisse wurden mit Eisen-III- oder Kupfer-II-chlorid erhalten.

Das Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsvermittlers für den Katalysator und/oder eines Reduktionsmittels durchgeführt. Beispiele für Verbindungen, die die Löslichkeit des Katalysators in dem Lösungsmittel erhöhen, sind Alkylammoniumhalogenide, z.B. Diäthylammoniumchlorid, Di-n-butylammoniumbromid, Diäthylpropylammoniumchlorid und Trioctylammoniumchlorid. Beispiele für Reduktionsmittel sind Benzoin, Hydrochinon, Aldehyde, Zinn-II-chlorid und Alkalisulfite.

Das Molverhältnis von Lösungsvermittler zur Verbindung der allgemeinen Formel II und von Katalysator zu der Verbindung der allgemeinen Formel II kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Sehr gute Ergebnisse werden üblicherweise erhalten, wenn diese Molverhältnisse zwischen 0,001 und 0,2 liegen.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt darin, dass die Carbonsäuren der allgemeinen Formel I und II nicht in nennenswertem Ausmass decarboxyliert werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

In einen 250-ml-Glasautoklaven wurden 0,3 Mol 2-Cyano-3,3-di-methyl-4-pentensäure, 0,9 Mol Tetrachlorkohlensstoff, 0,6 Mol Acetonitril, 0,03 Mol Eisen-III-chlorid . 6H₂O, 0,03 Mol Benzoin und 0,018 Mol Diäthylammoniumchlorid gegeben. Der Inhalt des Autoklaven wurde mit einem Turbinenrührer (620 UpM) zunächst 2 Stunden bei 105°C und dann 18 Stunden bei 75°C gerührt. Anschliessend wurde der Inhalt des Kolbens auf 22°C abgekühlt, 150 ml Diäthyläther zugegeben und die entstehende Lösung 4mal mit je 50 ml 10%iger wässriger Salzsäure gewaschen, um den grössten Anteil des Eisensalzes zu entfernen. Dann wurde die organische Phase über 50 ml Silicagelkörner geleitet, um wei-

teres Eisensalz zu entfernen. Die so erhaltene organische Phase wurde bei 30°C und 12 mm Hg eingengt. Das NMR-Spektrum des Rückstandes zeigte keine Ausgangssäure, und es waren keine Decarboxylierungsprodukte vorhanden. Die Ausbeute an 4,6,6,6-Tetrachlor-2-cyano-3,3-dimethylhexansäure betrug mehr als 85%, berechnet auf die Ausgangssäure.

Das NMR-Spektrum der entstandenen Säure bei 60 MHz in Deuteriochloroform zeigte die folgenden Absorptionen, bezogen auf einen Tetramethylsilanstandard. Aufgrund dieses Spektrums wurde festgestellt, dass die Säure aus zwei geometrischen Isomeren, Konfiguration 1 und Konfiguration 2 bestand.

				δ, ppm,	
				1	2
15					
20	CH ₂	1H	Dublett	3,42	3,18
	CH ₂	1H	Singulett	4,23	4,33
	CHCl	1H	Quadruplett	4,57	4,90
25	HCCN	1H	Dublett	3,58	3,58
	CH ₃	3H	Singulett	1,40	1,40
	CH ₃	3H	Singulett	1,53	1,53
30	COOH	1H	Singulett	8,92	8,92

Beispiel 2

Der Versuch des Beispiels 1 wurde wiederholt, aber es wurden 0,1 Mol 2-Cyano-3,3-dimethyl-4-pentensäure, 0,01 Mol Eisen-III-chlorid . 6H₂O, 0,01 Mol Benzoin und 0,006 Mol Diäthylammoniumchlorid angewandt. Der Inhalt des Autoklaven wurde bei 98°C 20 Stunden gerührt. Man erhielt mehr als 90% 4,6,6,6-Tetrachlor-2-cyano-3,3-dimethylhexansäure, bezogen auf die Ausgangssäure.