



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 69/757**Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein**

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

⑫ **FASCICOLO DEL BREVETTO** A5

⑪

645 338

⑳ Numero della domanda: 5279/80

⑦③ Titolare/Titolari:
Montedison S.p.A., Milano (IT)

㉔ Data di deposito: 10.07.1980

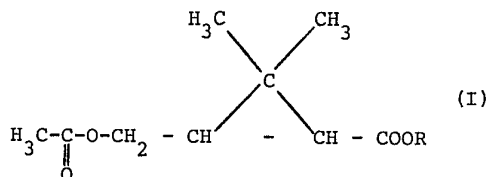
③① Priorità: 10.07.1979 IT 24225/79

⑦② Inventore/Inventori:
Palla, Ottorino, Crema/Cremona (IT)
Gozzo, Franco, S. Donato Milanese/Milano (IT)

㉔ Brevetto rilasciato il: 28.09.1984

④⑤ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 28.09.1984⑦④ Mandatario:
Dr. Mario Pozzi, Lugano⑤④ **Esteri dell'acido 2,2-dimetil-3-acetossimetil-ciclopropancarbossilico e loro preparazione.**

⑤⑦ Vengono descritti composti di formula generale

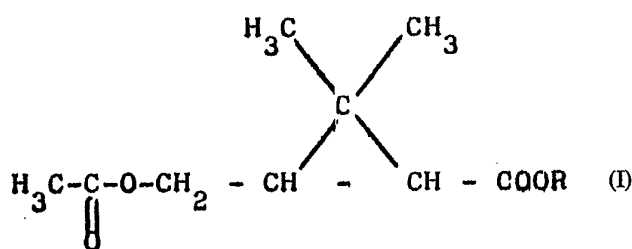


in cui R = alchile inferiore,
e loro processo di preparazione, consistente nel far reagire acetato di prenile (3,3-dimetil-allile) con diazoacetato in presenza di solfato di rame e rame metallico in polvere.

Gli esteri dell'acido 2,2-dimetil-3-acetossimetil-ciclopropancarbossilico sono utili intermedi per la preparazione di piretroidi.

RIVENDICAZIONI

1. Composti di formula generale:



in cui R = alchile inferiore.

2. Composto secondo la rivendicazione 1, in cui il composto di formula (I) è l'estere etilico dell'acido 2,2-dimetil-3-acetossimetil-ciclo-propancarbossilico.

3. Processo per la preparazione dei composti della rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'acetato di 3,3-dimetil-allile viene fatto reagire con un diazoacetato di formula:



(in cui R = alchile inferiore)

in un solvente inerte ed in presenza di solfato di rame anidro e rame metallico in polvere.

4. Processo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che come solvente si usa cicloesano.

5. Processo secondo le rivendicazioni 3 o 4, caratterizzato dal fatto che il solfato di rame viene impiegato in rapporto molare circa 1 a 10 rispetto all'acetato di 3,3-dimetil-allile.

6. Processo secondo una delle rivendicazioni 3, 4 o 5, caratterizzato dal fatto che il rame metallico viene impiegato in rapporto molare circa 1 a 10 rispetto all'acetato di 3,3-dimetil-allile.

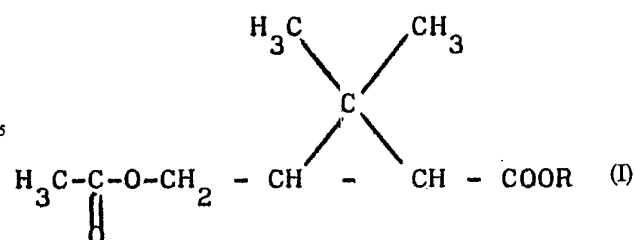
7. Processo secondo una delle rivendicazioni da 3 a 6, caratterizzato dal fatto che la reazione tra l'acetato di 3,3-dimetil-allile e il diazoacetato viene condotta a circa 80°C.

8. Processo secondo una delle rivendicazioni da 3 a 7, caratterizzato dal fatto che la reazione fra l'acetato di 3,3-dimetil-allile ed il diazoacetato viene condotta aggiungendo una soluzione di quest'ultimo in cicloesano ad una sospensione di solfato di rame, rame metallico e acetato di 3,3-dimetil-allile in cicloesano mantenuta in agitazione in atmosfera di azoto a 80°C.

9. Processo secondo una delle rivendicazioni da 3 a 8, caratterizzato dal fatto che il diazoacetato di formula (VI) è diazoacetato di etile.

La presente invenzione riguarda esteri con alcoli inferiori dell'acido 2,2-dimetil-3-acetossimetil-ciclopropancarbossilico ed il loro metodo di preparazione.

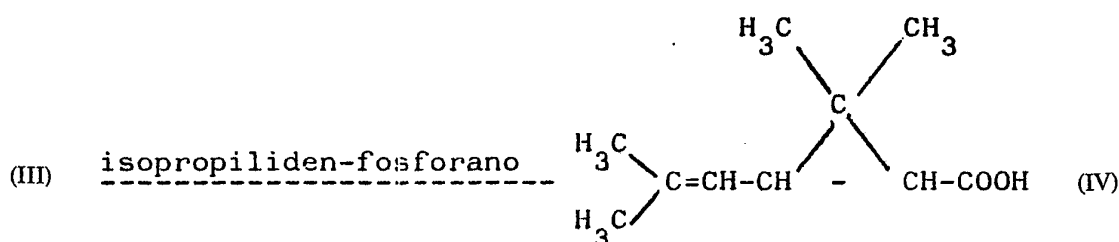
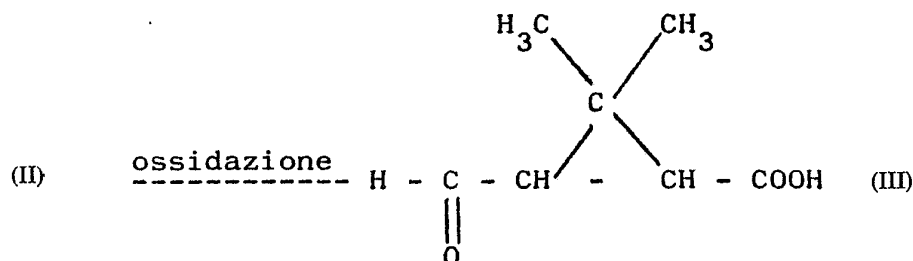
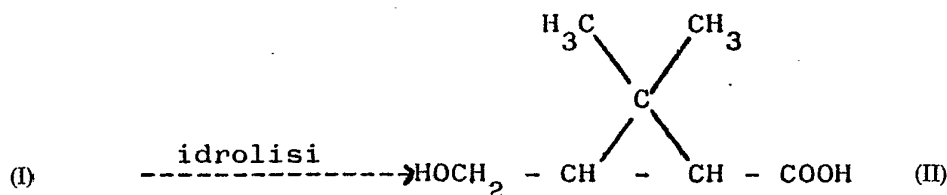
I suddetti composti, aventi formula generale



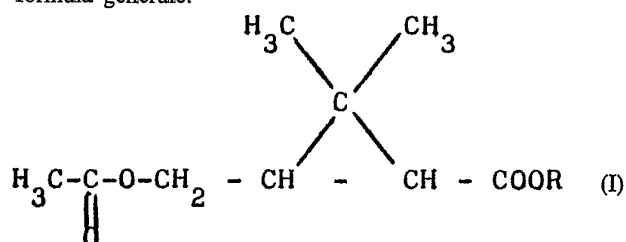
(in cui R = alchile inferiore)

sono utili intermedi per la sintesi di insetticidi piretroidi.

Infatti per semplice idrolisi i composti di formula (I) vengono trasformati nell'acido 2,2-dimetil-3-idrossimetil-ciclopropancarbossilico (II) e questo per ossidazione fornisce la caronaldeide (acido 2,2-dimetil-3-formil-ciclopropancarbossilico) (III) dalla quale è possibile ottenere l'acido crisantemico (IV) mediante reazione con isopropiliden-trifenilfosforano [vedi ad esempio Tetrahedron Letters 43, 3915 (1976)]

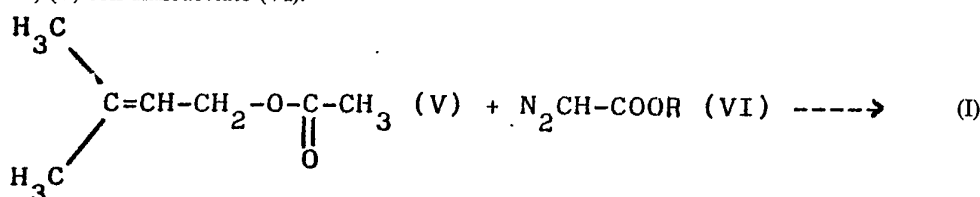


Formano oggetto della presente invenzione i composti di formula generale:



in cui R = alchile inferiore.

La preparazione dei composti di formula (I), che costituisce un secondo oggetto della presente invenzione, si attua facendo reagire l'acetato di prenile (acetato di 3,3-dimetil-allile) (V) con diazoacetato (VI).



(in cui R = alchile inferiore).

La suddetta reazione viene eseguita in un solvente inerte quale cicloesano ed in presenza di solfato di rame anidro e rame metallico in polvere come catalizzatori.

La quantità di solfato di rame anidro impiegata è di circa un decimo di mole per mole di acetato di prenile.

Il rame metallico viene impiegato circa nella stessa quantità del solfato di rame.

In una sua pratica forma di attuazione la reazione viene condotta aggiungendo lentamente un leggero eccesso di diazoacetato sciolto in cicloesano ad una sospensione di solfato di rame e rame metallico in cicloesano contenente già la quantità prestabilita di acetato di prenile.

Il tutto viene mantenuto sotto leggera corrente di azoto e scaldato a leggero riflusso (circa 80°C).

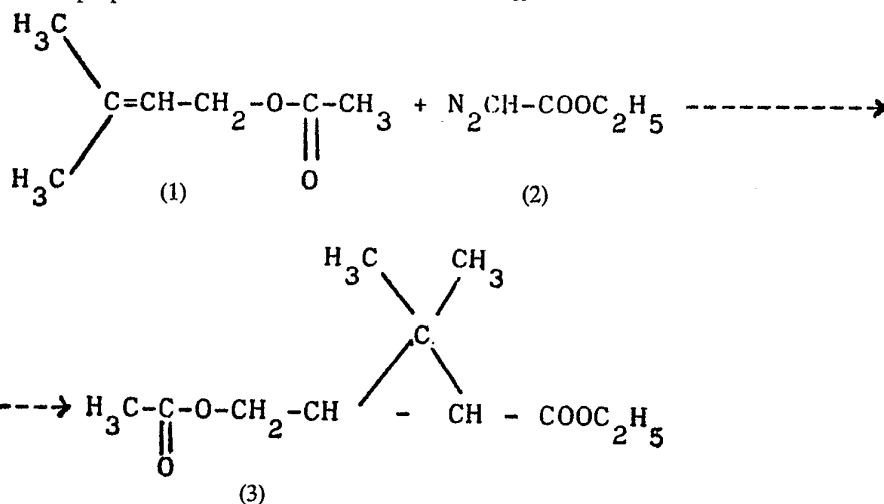
Terminata l'aggiunta del diazoacetato la miscela di reazione viene lasciata alcuni minuti a riflusso e viene quindi elaborata secondo le normali tecniche di laboratorio.

Dopo eliminazione del solvente si ottiene un grezzo che si sottopone a distillazione per raccogliere il prodotto.

Con lo scopo di meglio illustrare l'invenzione vengono ora forniti i seguenti esempi.

Esempio 1

Preparazione dell'estere etilico dell'acido 2,2-dimetil-3-acetossimetil-ciclopropanocarbossilico.



In un pallone munito di agitatore, ricadere, termometro e imbuto gocciolatore, si pongono 0,6 moli di acetato di pre-nile, 0,07 moli di solfato di rame anidro, 0,05 moli di rame in polvere e cc 340 di cicloesano. La sospensione viene scaldata a leggero riflusso (circa 80°C). Sotto leggera corrente di azoto si aggiungono, per gocciolamento in circa 2 ore, 0,72 moli di diazoacetato di etile miscelato con 300 cc di cicloesano. Durante il gocciolamento si diminuisce il riscaldamento esterno in modo da mantenere la reazione a gentile riflusso. Terminato il gocciolamento si tiene ancora 10 minuti a ricadere e poi si filtra, si lava il sale con 2 porzioni di 30 cc di cicloesano, si lavano le fasi organiche riunite con acqua (3 × 100 cc), si anidrifica su solfato di sodio e si elimina il solvente per evaporazione a 15 mmHg e 40°C. Si distilla il grezzo di reazione (peso 140-150 g) a 0,1 mmHg/75°-80°C, ottenendo il composto 3 con rese tra 55 e 60%.

L'analisi NMR (Risonanza Magnetica Nucleare) ha evidenziato che il rapporto tra gli isomeri cis e trans è di circa 1 : 1.

L'analisi all'infrarosso evidenzia bande significative a 1720, 1380, 1240, 1175 e 1025 cm⁻¹.

Esempio 2

Scopo del presente esempio è quello di mostrare la pre-

parazione di esteri alchilici inferiori dell'acido 2,2-dimetil-3-idrossimetil-ciclopropancarbossilico partendo dai composti preparati per mezzo del processo oggetto dell'invenzione.

Ad una soluzione di 0,2 g di sodio (0,01 moli) in 100 ml di alcool etilico assoluto mantenuta in agitazione a temperatura ambiente, viene aggiunta lentamente una soluzione di 10,7 g (0,05 moli) di 2,2-dimetil-3-acetossimetil-ciclopropancarbossilato di etile (preparato come descritto nell'esempio 1) in 20 ml di alcool etilico.

La miscela di reazione viene quindi lasciata in agitazione per una notte a temperatura ambiente quindi il solvente viene allontanato per distillazione a pressione ridotta.

Il residuo viene ripreso con 200 ml di etere etilico e 20 ml di acqua.

La fase organica viene separata, anidrificata con Na₂SO₄ anidro ed il solvente viene allontanato per distillazione.

Il residuo viene distillato a pressione ridotta raccogliendo la frazione che bolle a 100-108°C alla pressione di 1,6 mmHg. Detta frazione è costituita dal composto 2,2-dimetil-3-idrossimetil-ciclopropancarbossilato di etile (Analisi all'infrarosso consistente con la struttura assegnata).

L'ossidazione del suddetto composto a caronaldeide può essere effettuata secondo tecniche note [Journal of Organic Chemistry, pag. 885 (1976)].