

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 008

(21) FV 9344-87.I
(22) Přihlášeno 17 12 87

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 12 02 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 53/00

(75) Autor vynálezu

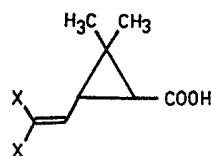
DVOŘÁK DALIMIL ing. CSc.,
ZÁVADA JIŘÍ RNDr. CSc.,
TICHÝ MILOŠ ing. CSc.,
VOTAVA VLADIMÍR ing., PRAHA
VESELÝ IVAN ing. CSc., NERATOVICE
MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, PRAHA
DOLANSKÝ VLADIMÍR ing. CSc.,
PROŠEK ZDENĚK ing., NERATOVICE

(54)

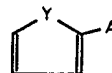
Adiční sloučeniny 2,2-dimethyl-3-/2',2'-
-dihalovinyl/cyklopropankarboxylové
kyseliny

(57)

Adiční sloučeniny 2,2-dimethyl-3-
-/2',2'-dihalovinyl/cyklopropankarboxylové
kyseliny obecného vzorce III
/IRcis-I/ . /IScis-I/ . /II/,
kde složka /IRcis-I/ znamená 2,2-dimet-
hyl-3/2',2'-dihalovinyl/cyklopropankarbo-
xylovou kyselinu obecného vzorce I v kon-
figuraci IRcis, kde X znamená halogen a
složka /IScis-I/ znamená kyselinu obecného
vzorce I v konfiguraci IScis, kde X zna-
mená halogen a /II/ je aromatická slouče-
nina, kde A je atom vodíku, methyl nebo
halogen a Y je skupina -CH=CH-, kyslík,
síra nebo -NH-skupina, jsou v molárním
poměru 1:1:1, jsou důležitými meziprodukty
při výrobě insekticidů. Způsob jejich pří-
pravy spočívá v tom, že na směs stereo-
isomerů 2,2-dimethyl-3-/2',2'-dihalovinyl-
cyklopropankarboxylové kyseliny obecného
vzorce I, kde X má vpředu uvedený význam,
v konfiguraci IRcis a IScis, popřípadě v
přítomnosti jejich dalších stereoisomerů
působí aromatickou sloučeninou obecného
vzorce II, kde A a Y mají vpředu uvedený
význam v teplotním rozmezí -20 až 80 °C.



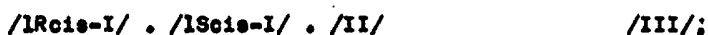
(I)



(II)

(IRcis - I) · (IScis - I) · (II) (III)

Vynález se týká adičních sloučenin, jež jsou sumárně složeny z jednoho molárního ekvivalentu 2,2-dimethyl-3-(2,2'-dihalovinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I, kde X znamená halogen v absolutní konfiguraci lRcis; jednoho molárního ekvivalentu kyseliny obecného vzorce I v absolutní konfiguraci lScis a z jednoho molárního ekvivalentu aromatické sloučeniny obecného vzorce II, kde A znamená vodík, methyl nebo halogen a Y znamená skupinu -CH=CH-, kyslík, síru nebo -NH-skupinu. Těmito adičním sloučeninám přísluší obecný vzorec III



kde složky /lRcis-I/, /lScis-I/ a /II/ mají význam shora uvedený.

Adiční sloučeniny vzorce III jsou nové sloučeniny, které lze využít při syntéze insekticidů. Vznikají v krystalické formě; působením aromatické sloučeniny obecného vzorce II na směs stereoisomerů 2,2-dimethyl-3-(2,2'-dihalovinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I, pokud v této směsi jsou obsaženy stereoisomery lRcis-I a lScis-I, popřípadě v přítomnosti nebasickeho organického rozpouštědla; v širokém teplotním rozmezí, s výhodou však v rozmezí -20 až 80 °C. Přitom žádné další krystalické adiční sloučeniny látek obecného vzorce I a II, lišící se od sloučeniny obecného vzorce III stereoisomeriím nebo stechiometrickým složením, za uvedených podmínek nevznikají.

Složení adičních sloučenin obecného vzorce III bylo prokázáno obvyklými analytickými a fyzikálně-chemickými postupy; zahrnujícími mimo jiné NMR a IČ spektroskopii.

Rozkladem sloučenin obecného vzorce III lze získat racemickou cis-kyselinu obecného vzorce I; to je ekvimolární směs stereoisomerů lRcis-I a lScis-I; v kvantitativním výtěžku. Rozklad lze provést různými o sobě známými postupy, zahrnujícími například zahřívání a vakuaci.

Adiční sloučeniny obecného vzorce III jsou důležitými meziprodukty při syntéze vysoce účinných insekticidů. Vzhledem k tomu, že způsob jejich přípravy je vysoce selektivní, využívá se jejich způsobu přípravy k dělení různých stereoisomerních směsí kyseliny obecného vzorce I; které jsou insekticidními látkami.

Způsoby přípravy sloučenin obecného vzorce III a jejich využití při dělení různých stereoisomerních směsí kyseliny vzorce I jsou blíže objasněny v následujících příkladech, jež však rozsah vynálezu nikterak neomezuji.

Příklad 1

Adukt racemické kyseliny cis-permethrinové /lRScis-I; X=Cl/ a fluorbenzenu /II; Y=-CH=CH-; A=F/

1 g racemické kyseliny cis-permethrinové bylo rozpuštěno za varu ve 2 ml fluorbenzenu a po ochlazení ledem byly vyloučené krystaly odešty. Bylo získáno 1,13 g adiční sloučeniny obecného vzorce III; kde složky lRcis-I; lScis-I a II mají význam shora uvedený. /92% výtěžek; počítáno na výchozí kyselinu/. Složení aduktu bylo stanoveno NMR spektroskopii.

NMR /CDCl₃/: 1,26 s/6 H; 2 CH₃/; 1,7 až 2,3 m /2 H; cyklopropan/; 6,2 d /1 H; -CH=CCl₂/; 10,91 bs /1 H; -CO₂H/; 6,83 až 7,42 /2,5 H; arom./.

Příklad 2

Adukt racemické kyseliny cis-permethrinové /lRScis-I; X=Cl/ a pyrolu /II; Y=-NH-; A=H/

0,5 g racemické cis-permethrinové kyseliny bylo za tepla rozpuštěno v 1 ml pyrolu; po ochlazení byly vyloučené krystaly odešty a promyty malým množstvím pyrolu. Bylo získáno 0,475 g aduktu obecného vzorce III; v něm složky lRcis-I; Scis-I a II mají význam shora uvedený /80% teorie; počítáno na výchozí kyselinu/.

NMR /CDCl₃/: 1,27 s/6 H; 2 CH₃/; 1,7 až 2,3 m /2 H; cyklopropan/; 6,2 d /1 H; -CH=CCl₂/; 10,91 bs/1 H; -CO₂H/; 6,15 až 6,38 m/1 H; pyrol/; 6,88 až 6,92/1 H; pyrol/.

Příklad 3

Adukt racemické kyseliny cis-2;2-dimethyl-3-/2;2'-dibromvinyl/ cyklopropankarboxylové /lRScis-I; X=Br/ a benzenu /II; Y= -CH=CH-; A=H/

0,5 g kyseliny obecného vzorce I s významem shora uvedeným bylo za tepla rozpuštěno v 1 ml benzenu. Po ochlazení byly vyloučené krystaly odsáty a jejich složení bylo stanoveno NMR spektroskopii.

NMR /CDCl₃/: 1;23 s/6 H; 2 CH₃/; 1;68 až 2;33 m /2 H; cyklopropan/; 6;72 d /1 H; -CH=CBr₂/; 7;32 s /3 H; arom./.

Příklad 4

Dělení lRcis isomeru kyseliny cis-permethrinové lRcis-I; X=Cl/ od příelušného racemického páru -lRScis-I; X=Cl/ pomocí aduktu s benzenem

36;3 g levotočivé kyseliny permethrinové; D= -9;8° /CHCl₃/ bylo za varu rozpuštěno v 44 ml benzenu a roztok byl za míchání ochlazen ledem. Vyloučený adukt byl odsát, promyt vychlazeným benzenem a rozložen zahříváním ve vakuu /80°, 24 hod./; čímž bylo získáno 21;6 g racemické cis-kyseliny. Ze spojených matečných louhů bylo odpařením získáno 13;1 g opticky aktivní cis-kyseliny I; D= -27;22° /CHCl₃/.

Příklad 5

Bylo postupováno obdobně jako v příkladu 4; avšak místo benzenu bylo použito 36 ml thofenu. Bylo získáno 24;4 g krystalického aduktu racemické cis-kyseliny a thiofenu, jehož termickým rozkladem bylo získáno 20 g racemické cis-kyseliny obecného vzorce I s významem podle příkladu 4. Odpařením filtrátu bylo získáno 14;6 g opticky aktivní kyseliny D= -29;17° /CHCl₃/.

Příklad 6

Dělení směsi cis- a trans-permethrinové kyseliny /cis- a trans-I; X=Cl/ pomocí aduktu s benzenem.

9;93 g racemické směsi cis- a trans-isomerů kyseliny permethrinové /18% trans-isomeru/ bylo za tepla rozpuštěno v 30 ml thiofenu a po ochlazení ledem byly vyloučené krystaly odsáty. Rozkladem aduktu bylo získáno 7;98 g racemické cis-kyseliny obecného vzorce I; kde X=Cl (98 % teorie počítáno na obsah cis-isomeru ve výchozí směsi); jež obsahovala méně než 1 % trans-isomeru.

Příklad 7

Bylo postupováno podle příkladu 6; ale místo thiofenu bylo použito 2-methylfuranu. Rozkladem aduktu byla získána cis-permethrinová kyselina (58 % teorie) obsahující méně než 2 % trans-isomeru.

Příklad 8

Adukt racemické kyseliny cis-permethrinové (lRScis-I; X=Cl) a furanu (II; Y=O-; A=H)

2;98 g racemické permethrinové kyseliny obsahující 90 % cis- a 10 % trans-kyseliny bylo rozpuštěno ve 4 ml etheru; roztok byl ochlazen ledem a bylo přidáno 1;1 ml furanu. Krystalický produkt byl po 1/2 hod. odsát a promyt vychlazenou směsí ether-furan 2 : 3. Bylo získáno 1;07 g aduktu obecného vzorce III; což odpovídá 34 % cis-isomeru ve výchozí směsi. Podle plynové chromatografie krystalický adukt obsahuje pouze stopy trans-kyseliny.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

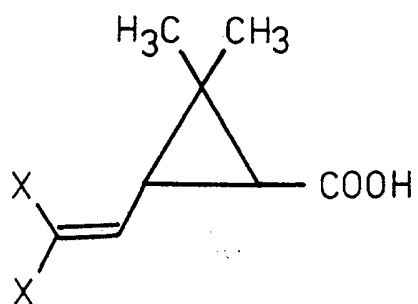
1. Adiční sloučeniny 2;2-dimethyl-3-/2;2'-dihalovinyl/cyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce III

/ Rcis-I/ . /lScis-I/ . /II/ /III/

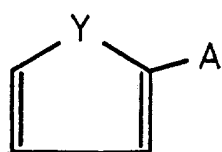
kde složka /lRcis-I/ znamená 2,2-dimethyl-3-(2,2'-dihalovinyl)cyklopropankarboxylovou kyselinu obecného vzorce I v konfiguraci lRcis; kde X znamená halogen a složka /lScis-I/ znamená kyselinu obecného vzorce I v konfiguraci lScis; kde X znamená halogen a /II/ je aromatická sloučenina; kde A je atom vodíku; methyl nebo halogen a Y je skupina -CH=CH-, kyslík; síra nebo -NH- skupina; přičemž jednotlivé složky jsou v molárním poměru 1 : 1 : 1.

2. Způsob přípravy adičních sloučenin obecného vzorce III; kde X a Y a A vzorců I a II mají vpředu uvedený význam podle bodu 1; vyznačující se tím, že na směs stereoisomerů 2,2-dimethyl-3-(2,2'-dihalovinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I; kde X má vpředu uvedený význam; v konfiguraci lRcis a l Scis; popřípadě v přítomnosti jejich dalších stereoisomerů se působí aromatickou sloučeninou obecného vzorce II; kde A a Y mají vpředu uvedený význam; v teplotním rozmezí -20 až 80 °C.

1 výkres



(I)



(II)

(1R cis - I) · (1S cis - I) · (II)

(III)