
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8006593

Nederland

⑲ NL

⑤4 Cyclopropaanderivaten, werkwijzen ter bereiding ervan en hun toepassing.

⑤1 Int.Cl³: C07F 7/18, C07C 69/747.

⑦1 Aanvrager: Ciba-Geigy A.G. te Basel, Zwitserland.

⑦2 Uitvinder(s): - -

**⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.**

②1 Aanvraag Nr. 8006593.

②2 Ingediend 3 december 1980.

③2 Voorrang vanaf 21 december 1979, 20 juni 1980, 27 oktober 1980.

③3 Land van voorrang: Zwitserland (CH).

③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 11407/79 , 4751/80 , 7995/80 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Cyclopropaanderivaten, werkwijzen ter bereiding ervan en hun toepassing.

De onderhavige uitvinding betreft 1-(dicyanotrimethylsiloxymethyl)-2,2-dimethylcyclopropaanderivaten, werkwijzen ter bereiding ervan en hun toepassing als tussenprodukten voor de bereiding van biocide verbindingen. De 1-(dicyanotrimethylsiloxymethyl)-2,2-dimethylcyclopropaanderivaten hebben de formule 1 of 2, waarin R_1 de groep met formule 6, R_2 de groep met formule 7 en X_1 halogeen voorstellen.

Onder halogeen dient fluor, chloor, broom of jood, in het bijzonder echter chloor of broom te worden verstaan.

10 De verbindingen met de formules 1 en 2 worden volgens op zichzelf bekende methoden, bijvoorbeeld volgens de reactievergelijkingen met de figuren 1 en 2 bereid.

In formule 3 heeft R_1 dezelfde betekenis als in formule 1 en stelt X chloor of broom voor.

15 De werkwijzen volgens de fig. 1 en 2 worden bij een reactietemperatuur tussen 0 en 110°C, bij voorkeur tussen 10 en 80°C, bij normale of verhoogde druk en bij voorkeur in een inert oplos- of verdunningsmiddel uitgevoerd. Als oplos- of verdunningsmiddelen zijn bijvoorbeeld ethers zoals diëthylether, dipropylether, dioxan, dimethoxy-
20 ethaan en tetrahydrofuran, alifatische, aromatische alsmede gehalogeneerde koolwaterstoffen, in het bijzonder benzeen, tolueen, xyleen, chloroform en chloorbenzeen geschikt.

De uitgangsstoffen met de formules 3 en 4 zijn bekend of kunnen analoog aan bekende methoden bereid worden.

25 De verbindingen met de formules 1 en 2 zijn als mengsel van verschillende optisch actieve isomeren aanwezig, wanneer bij de bereiding niet uniform optisch actieve uitgangsprogramten toegepast worden. De verschillende isomerenmengsels kunnen volgens bekende methoden in de afzonderlijke isomeren gescheiden worden. Onder de verbinding met
30 de formules 1 en 2 verstaat men zowel de afzonderlijke isomeren, als ook hun mengsels.

De verbindingen met de formules 1 en 2 zijn tussenprodukten voor de bereiding van insecticide en acaricide werkzame cyclopropaanzuuresters met formule 5, waarin R_1 en R_2 dezelfde betekenis hebben
35 als voor de formules 1 en 2 en R_3 een in de pyretroïdechemie bekende alcoholrest voorstelt.

De eigenschappen van de verbindingen met formule 5 zijn in de

8006593

literatuur beschreven (zie bijvoorbeeld Nature 246, (1973) 169-170; Nature 248, (1974) 710-711; Preceedings 7th British Insecticide and Fungicide Conference, 721-728 (1973); Proceeding 8th British Insecticide and Fungicide Conference, 373-378 (1975); J. Agr. Food Chem. 23, (1973) 115; Amerikaans octrooischrift 3.961.070; Duitse Offenlegungsschriften 2.553.991, 2.439.177, 2.326.077 en 2.641.648.

Voorbeeld I: Bereiding van 1-(dicyano-trimethylsiloxo)-methyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichloorvinyl)-cyclopropaan.

Aan 15 g 3-(2,2-dichloorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropaan-10
zuurchloride voegt men druppelsgewijze onder droog inert gas 15 ml
trimethylsilylcyanide toe. De oplossing wordt 16 uren bij 20°C ge-
roerd.

Na de destillatie verkrijgt men de verbinding met formule 8 met
een brekingsindex $n_D^{20} = 1,4765$ en een kookpunt van 75 - 80°C/0,013
15 kPa. Op analoge wijze wordt ook de verbinding met formule 9 bereid:
NMR 6,1 en 6,4 dpm (d, 1H)

1-2 dpm (m, 6H)

0,3 dpm (s, 9H).

Voorbeeld II: Bereiding van 1-(dicyano-trimethylsiloxo)-methyl-2,2-dimethyl-3-(1,2-dibroom-2,2-dichloorethyl)-cyclopropaan.

4,7 g 1-(Dicyano-trimethylsiloxo)-methyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-
dichloorvinyl)-cyclopropaan (volgens voorbeeld I) worden in 30 ml
koolstoftetrachloride onder stikstof tot 70°C verwarmd. Aan deze op-
lossing voegt men druppelsgewijze 2,4 g broom, opgelost in 3 ml
25 koolstoftetrachloride, toe. Het reactiemengsel wordt na toevoeging
van een spatelpunt azo-bis-isobutyronitrile nog 2 uren bij 70°C ge-
roerd.

Na de kogelbuisdestillatie (oventemperatuur 120°C/0,013 kPa)
verkrijgt men de verbinding met formule 10 met een brekingsindex
30 $n_D^{20} = 1,5200$.

Op analoge wijze wordt ook de verbinding met formule 11 bereid
met een brekingsindex $n_D^{20} = 1,5341$.

Voorbeeld III: Bereiding van α -cyano-3-fenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichloorvinyl)-cyclopropaan-1-carboxylaat.

35 Aan een oplossing van 1 g 1-(dicyano-trimethylsiloxo)-methyl-
2,2-dimethyl-3-(2,2-dichloorvinyl)-cyclopropaan en 0,64 g (3-fenoxy-
benzaldehyde in 3 ml tetrahydrofuran worden 10 mg tetrabutylammonium-
fluoride. $3H_2O$ toegevoegd. Na 18 uren bewaren bij 20°C wordt met ether
verdund, wordt de organische fase met een 10-procentige oplossing
40 van kaliumcarbonaat, een oplossing van kaliumwaterstofcarbonaat en

zoutoplossing gewassen en wordt met magnesiumsulfaat gedroogd.

Na het verwijderen van het oplosmiddel en de chromatografische behandeling met hexaan/tetrahydrofuran 95: 5 als elueermiddel verkrijgt men de verbinding met formule 12 met een brekingsindex $n_D^{20} = 1,5680$.

Met de verbinding volgens voorbeeld II en 3-(p-fluorfenoxy)-benzaldehyde verkrijgt men op analoge wijze de verbindingen met de formule 13 met $n_D^{20} = 1,5753$ en met formule 14 met $n_D^{30} = 1,5840$.

C O N C L U S I E S

1. 1-(Dicyanotrimethylsiloxyl)-methyl-2,2-dimethylcyclopropan-
derivaat met de formule 1 of 2, waarin R_1 de groep met formule 6,
 R_2 de groep met de formule 7 en X_1 halogeen voorstellen.
- 5 2. Verbinding volgens conclusie 1 met formule 8.
3. Verbinding volgens conclusie 1 met formule 10.
4. Werkwijze ter bereiding van verbinding volgens conclusie 1,
m e t h e t k e n m e r k , dat men
 - a) een verbinding met formule 3, waarin R_1 dezelfde betekenis
10 heeft als bij conclusie 1 en X chloor of broom voorstelt, en de ver-
binding met formule 4 omzet, of
 - b) een verbinding met formule 1 bromeert.
5. Toepassing van verbindingen volgens conclusie 1 ter berei-
ding van verbindingen met formule 5, waarin R_1 en R_2 dezelfde bete-
15 kenis hebben als bij conclusie 1 en R_3 een in de pyretroïdechemie
bekende alcoholrest voorstelt.
6. Verbinding volgens conclusie 1 met formule 9.
7. Verbinding volgens conclusie 1 met formule 11.

fig.1.

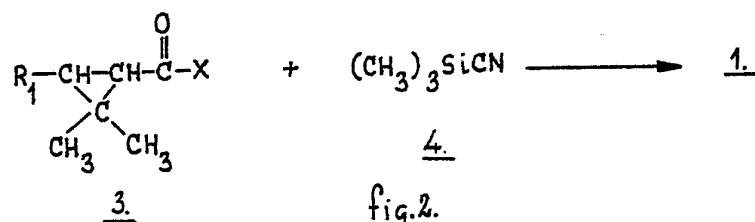
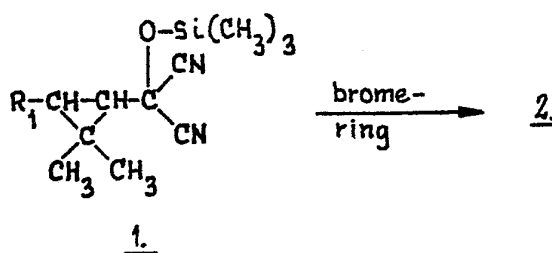
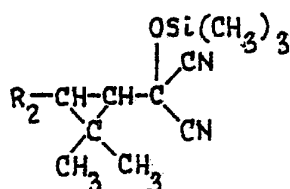


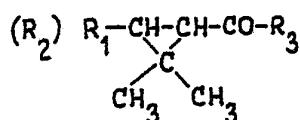
fig.2.



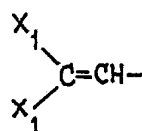
2.



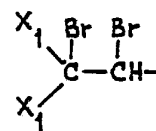
5.



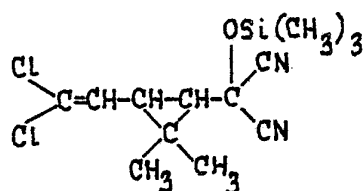
6.



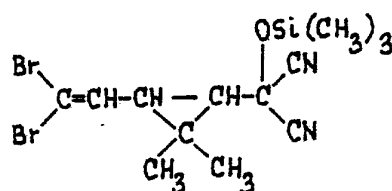
7.



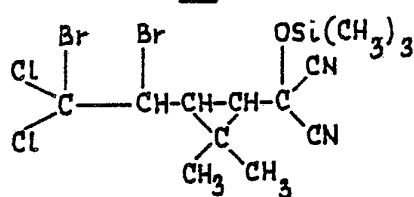
8.



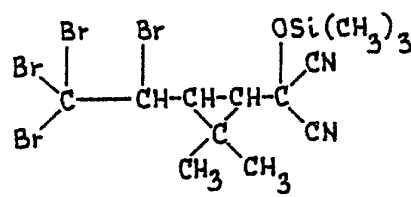
9.



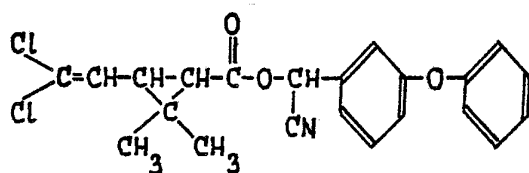
10.



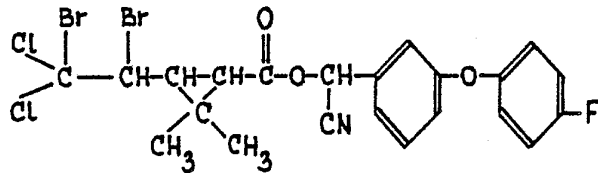
11.



12.



13.



14.

