



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.09.75 (P. 183224)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.76

Opis patentowy opublikowano: 17.09.1979

Int. Cl.² C07C 69/74
A01N 9/00

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Sagami Chemical Research Center, Tokio
(Japonia)

Sposób wytwarzania nowych cyklopropanokarboksylanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych cyklopropanokarboksylanów o ogólnym wzorze 1, w którym R² i R³ oznaczają atomy wodoru, niższe rodniki alkilowe, alkenylowe, alkinyłowe lub cykloalkilowe, rodniki fenyłowe lub aralkilowe, albo R² i R³ razem tworzą niższy rodnik alkilenowy o co najmniej 2 atomach węgla, a gdy jeden z podstawników R² i R³ jest inny niż atom wodoru, wówczas drugi z nich może oznaczać niższą grupę alkoksycarbonyłową, alkanoilową lub dwualkiloamidową, grupę aroiloową albo grupę nitrylową, R⁷ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, alkenylowy, alkinyłowy lub cykloalkilowy, rodnik fenyłowy, rodnik aralkilowy, niższą grupę alkoksycarbonyłową, alkanoilową lub dwualkiloamidową, grupę aroiloową lub grupę nitrylową, R oznacza niższy rodnik alkilowy albo grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R⁹ oznacza atom wodoru lub grupę cyjanową, R¹⁰ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, rodnik benzylowy, grupę fenoksyłową lub grupę fenylotio, R¹¹ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, a R¹² oznacza atom tlenu lub siarki albo rodnik winylenowy, zaś X we wzorze 1 oznacza atom fluoru, chloru, bromu albo jodu.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku są użyteczne jako substancje czynne piretroidowych środków owadobójczych oraz jako produkty wyjściowe do wytwarzania innych związków o właściwościach owadobójczych.

2

Klasa piretroidowych środków owadobójczych obejmuje zarówno związki naturalne jak i syntetyczne. Czynne produkty naturalne ekstrahuje się z kwiatów złocenia dalmatyńskiego (*Chrysanthemum cinerariaefolium*), rosnącego głównie w Afryce Wschodniej. Ekstrakty zawierają co najmniej 6 strukturalnie zbliżonych estrów kwasu winylcyklopropanokarboksylowego: piretrynę I, piretrynę II, cinerynę I, cinerynę II, jasmolinę I i jasmolinę II. Najważniejszy naturalny piretroid, piretryna I, ma budowę odpowiadającą wzorowi 4, a struktury pozostałych pięciu estrów różnią się od struktury piretryny I w części cząsteczki oznaczonej strzałką. W cinerynie II i jasmolinie II w położenie 2 w miejsce grupy dwumetylowinyłowej wchodzi grupa metylokarbometoksy-winyłowa. Pentadienylowy łańcuch boczny w alkoholowej części piretryny jest w przypadku cineryn zastąpiony rodnikiem 2-butenylowym, a w przypadku jasmolin rodnikiem 2-pentenylowym.

Jako środki owadobójcze stosowano do niedawna w szerokim zakresie 1,1,1-trójkloro-2,2-dwu/p-chloro-fenylotetan (DDT) i 1,2,3,4,5,6-sześciochlorocykloheksan (BHC). Jednakże z uwagi na odporność tych związków na biodegradację i utrzymywanie się ich w środowisku w ciągu długiego okresu czasu, poszukiwano związków mniej szkodliwych dla środowiska. Duże zainteresowanie wzbudzają piretroidy, ponieważ przejawiają one aktywność w stosunku do wielu gatunków owadów, są stosunkowo

mało toksyczne dla ssaków i nie pozostawiają szkodliwych pozostałości.

Przykładowo, piretryna I jest ponad 100 razy toksyczniejsza dla żaczki warzuchówki (*Phaedon cochleriae*) niż DDT, lecz jej toksyczność w stosunku do szczura wynosi zaledwie 1/4—1/2 toksyczności DDT.

Piretroidy naturalne mają szereg pożądanych właściwości lecz również szereg wad, do których należą: szybka biodegradacja, mała odporność na fotoutlenianie, niepewna podaż i wysokie koszty ekstrakcji i przerobu. Wyjaśnienie struktury naturalnych piretroidów umożliwiło podjęcie produkcji piretroidów syntetycznych. Od szeregu lat prowadzi się w świecie prace zmierzające do uzyskania syntetycznych piretroidowych związków owadobójczych wolnych od wad związków naturalnych. Dużym osiągnięciem było odkrycie estru kwasu dwuchlorowocyklopropanokarboksylowego o wzorze 5, którego toksyczność w stosunku do owadów jest ponad 10 000 razy większa od toksyczności DDT, natomiast toksyczność w stosunku do ssaków, przy podawaniu doustnym, jest podobna do toksyczności piretryny I (Elliot i inni, *Nature*, 244, 456, 1973). Związki o wzorze 5, w których fragmentem alkoholowym jest rodnik 5-benzyl-3-furylometylowy, są mało odporne na fotoutlenianie lecz, jak stwierdził Elliot i inni, analogi 3-fenoksybenzylowe tego związku (wzór 6, w którym X oznacza atom chlorowca) wykazują znaczną odporność na degradację przez fotoutlenianie (*Nature*, 246, 169, 1973) oraz belgijskie opisy patentowe nr 800 006 i 818 811).

Wynalazek umożliwia wytwarzanie nowych piretroidów, w których fragment kwasowy jest w położeniu 2 pierścienia cyklopropanowego podstawiony rodnikiem dwuchlorowocynylowym.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się estrы takich kwasów, które bądź to wykazują właściwości owadobójcze, bądź też mogą być łatwo przeprowadzone w piretroidowe związki owadobójcze.

Dotychczas znano następujące sposoby modyfikacji podstawników w położeniu 2 pierścienia cyklopropanowego:

(I) Kwas chryzantemowy lub naturalne chryzantemiany poddaje się ozonalizacji, otrzymując aldehyd karonowy (Farkas i inni, *Coll. Czech. Chem. Com.*, 24, 2230, 1959), na który następnie działa się ylidem fosfonowym lub sulfoniowym w obecności mocnej zasady, a otrzymany związek poddaje hydrolizie (Crombie i inni, *J. Chem. Soc. (c)*, 1076, (1970), brytyjski opis patentowy nr 1 285 350).

W reakcji tej można stosować ylidy, w których X jest rodnikiem alkilowym lub atomem chlorowca (opis patentowy Republiki Południowej Afryki nr 733 528, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 854, 1312, 1745 (1962)). Reakcję tę zastosowano do otrzymania estru etylowego kwasu 2- β,β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylopropanokarboksylowego-1, prekursora związków o wzorach 5 i 6. Reakcja ylidowa zachodzi z wydajnością około 80%, natomiast wydajność aldehydu w procesie utlenienia wynosi zwykle tylko około 20%.

Utleniająca degradacja miała na celu jedynie udowodnienie budowy związku, nie była natomiast przewidziana do stosowania w syntezie na dużą skalę. Utlenianie trwa wiele godzin, ponieważ trzeba je prowadzić w łagodnych warunkach, ograniczających możliwość dalej posuniętego utleniania. Wydajność ogólna 16% może być dostateczna w pracach badawczych, lecz jest za niska, by można ją przyjąć w produkcji na skalę przemysłową. Ponadto, kosztowne są materiały wyjściowe, które wytwarza się z drogich produktów pochodzenia naturalnego.

(2) Oryginalna synteza Staudingera kwasu chryzantemowego obejmuje reakcję dwuazooctanu etylu z 2,5-dwumetyloheksadienem-2,4 i zmydlenie estru [*Helv. Chim. Acta*, 7, 390 /1924/]. Addycja karbenu do nienasyconego wiązania węgiel—węgiel jest ogólnym sposobem syntezy pierścieniowego układu cyklopropanu (Mills i inni, *J. Chem. Soc.*, 133 /1973/, opisy patentowe Stanów Zjedn. Ameryki nr 2 727 900 i 3 808 260/. Reakcję tę zastosowano do syntezy piretroidów i estru etylowego kwasu 2- β,β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1, prekursora związków o wzorach 5 i 6 (Farkas i inni, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 24, 2230 /1959/).

W syntezie estru etylowego kwasu 2- β,β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 substratem może być mieszanina pentenoli, otrzymanych w wyniku kondensacji chloralu z izobutylenem. Konwersja mieszaniny pentenoli do 1,1-dwuchloro-4-metylopentadienu-1,3 zachodzi z wydajnością jedynie około 50%. Niska wydajność tej konwersji oraz duże niebezpieczeństwo związane z wytwarzaniem i przerobem dwuazooctanu w ostatnim etapie produkcji znacznie ograniczają użyteczność tego sposobu. Ponadto, jak się oblicza, gdyby piretroidy o strukturze przedstawionej wzorem 6 miały znaleźć powszechne zastosowanie w rolnictwie, to wytwarzanie tym sposobem estru dwuchlorowocynylowocyklopropanokarboksylowego w ilości pokrywającej potencjalny popyt mogłoby wyczerpać światowe zasoby cynku.

(3) Trzeci ogólny sposób modyfikacji podstawnika w położeniu 2 pierścienia cyklopropanu jest znany z opisów patentowych Stanów Zjedn. Ameryki nr 3 077 496, 3 354 190 i 3 652 652 i z publikacji *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1476, 1487 /1964/. Według tego sposobu na odpowiednio podstawiony lakton działa się czynnikiem chlorowującym, otwierając pierścień, a następnie działając zasadą odszczepia chlorowcowodór, co prowadzi do utworzenia pierścienia cyklopropanu.

Nawet w stosunkowo mało skomplikowanym przypadku, gdy podstawnikami grupy winylowej są rodniki metylowe, a produktem chryzantemian etylu, wydajność syntezy wynosi tylko 40%. Ponadto, odpowiednie laktony, jak 3- β,β -dwuchlorowocynyl-4-metylo- γ -walerolakton, nie są łatwo dostępne. Nawet 3-izobutenylo-4-metylo- γ -metylowalerolakton, substrat w syntezie chryzantemianu etylu, otrzymuje się w trójstopniowej syntezie, obejmującej reakcję Grignarda, z 2-metyloheksen-2-onu-5. Reakcje Grignarda są trudne do przeprowadzenia na większą skalę i prawdopodob-

nie nie mogłyby zająć bez zniszczenia ugrupowania dwuchlorowcowinylowego.

W sumie, znane dotychczas sposoby modyfikacji podstawników w położeniu 2 pierścienia cyklopropanu, zwłaszcza sposób wprowadzania rodnika 2-chlorowcowinylowego, mają liczne wady, z których najważniejsze to niska wydajność estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego, konieczność syntezy materiałów wyjściowych, co zwiększa koszt produkcji ponad możliwości rynkowe oraz to, że we wszystkich tych sposobach co najmniej jedna reakcja jest trudna do przeprowadzenia na skalę przemysłową i związana z niebezpieczeństwem pożaru lub wybuchu.

Sposób według wynalazku nie ma wad dotychczas znanych sposobów. Proces ten zachodzi z dużą wydajnością, przy zastosowaniu łatwo dostępnych, stosunkowo tanich materiałów wyjściowych, w kilku bezpiecznych, łatwych do przeprowadzenia operacjach, prowadzących poprzez nowe związki przejściowe, do żądanych piretroidów. Wydajność procesu wynosi do 90% i więcej. Ponadto, prawie bez zmiany wydajności można otrzymywać produkty z 50–90% zawartością aktywniejszego izomeru trans.

Sposobem według wynalazku, związki o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się przez odłączenie chlorowcowodoru od związku o ogólnym wzorze 3, w którym R, R², R³, R⁷ i X mają wyżej podane znaczenie, D ma znaczenie podane dla X, E oznacza atom wodoru, F oznacza atom wodoru i G ma znaczenie podane dla X, albo D i E razem oznaczają dodatkowe wiązanie, F oznacza atom wodoru i G ma znaczenie podane dla X, albo D ma znaczenie podane dla X, E i G razem oznaczają dodatkowe wiązanie i F oznacza atom wodoru, albo D i F razem oznaczają dodatkowe wiązanie, E oznacza atom wodoru i G ma znaczenie podane dla X, przy czym przy atomie węgla w pozycji 6 tego związku mogą być przyłączane najwyżej 2 atomy fluoru i 1 atom jodu. Odszczepianie chlorowcowodoru, któremu towarzyszy proces zamykania pierścienia, prowadzi się w środowisku korzystnie bezwodnego rozpuszczalnika 1–5 równoważnikami molowymi zasady, korzystnie bezwodnej.

Jako rozpuszczalnik korzystnie stosuje się metanol, etanol, III-rzęd.butanol, albo eter, np. eter dwuetylowy, czterowodorofuran lub dwumetoksyetan. Jako zasadę stosuje się korzystnie wodorek sodu lub alkanolan alkalicznego metalu, np. etanolan, metanolan albo III-rzęd.butanolan sodu lub III-rzęd.butanolan potasu, ale można również stosować wodorotlenek sodowy lub potasowy. Od rodzaju i ilości użytej zasady, rodzaju rozpuszczalnika i temperatury zależy, czy produktem reakcji jest ester kwasu dwuchlorowcowinylocyklopropanokarboksylowego o wzorze 1, czy też jeden ze związków przejściowych o wzorze 7, 8 i 9, w których R, R², R³, R⁷ i X mają wyżej podane znaczenie.

Stwierdzono, że w zależności od temperatury reakcji otrzymuje się związki o wzorze 5 o różnym stosunku izomerów cis i trans. Jeżeli np. jako rozpuszczalnik stosuje się czterowodorofuran, a jako zasadę II-rzęd.butanolan sodu, to przy prowadzeniu

reakcji w temperaturze około 0°C stosunek izomerów cis : trans w produkcie wynosi 50 : 50, a w temperaturze pokojowej poprzez związek przejściowy o wzorze 8 otrzymuje się związek o wzorze 5, w którym stosunek izomerów cis do izomerów trans wynosi 10 : 90.

Jeżeli reakcję prowadzi się w temperaturze 50–200°C, korzystnie w temperaturze 60–100°C, to otrzymuje się bezpośrednio związki o wzorze 1. Można jednak prowadzić proces tak, aby przez odłączenie jednej tylko cząsteczki kwasu chlorowcowodorowego otrzymywać związki pośrednie o wzorach 7, 8 lub 9 i te następnie przez odszczepienie drugiej cząsteczki kwasu chlorowcowodorowego przeprowadzać w związki o wzorze 1. W celu zatrzymania reakcji na związku przejściowym o wzorze 7 należy stosować temperaturę nie wyższą niż 25°C, co zapobiega przetwarzaniu się tego związku w związek o wzorze 8. Zatrzymaniu się reakcji na związku o wzorze 7 sprzyja też wyższy ciężar atomowy chlorowca związku o wzorze 3, a więc winien to być atom bromu lub jodu. Ogólnie, stosowanie aprotycznego rozpuszczalnika sprzyja powstawaniu związku o wzorze 7, można więc w reakcji stosować eter dwuetylowy, czterowodorofuran, dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek itp. Jako zasadę można stosować którąkolwiek z wyżej wymienionych, lecz szczególnie użyteczne są niższe alkoholany, zwłaszcza etanolany sodu i potasu. Zwykle stosuje się 1–2, np. 1,2 mole zasady na 1 mol estru kwasu γ-chlorowcowokarboksylowego.

W celu zatrzymania przemiany związku o wzorze 3 na etapie związku o wzorze 8, należy z reguły stosować polarne rozpuszczalniki aprotyczne i wyższą temperaturę. Skuteczną kombinacją jest etanolan sodu w dwumetyloformamidzie, stosowany w temperaturze 25–150°C, korzystnie w temperaturze 50–150°C. Przejściowy związek o wzorze 8 można również otrzymać ze związku przejściowego o wzorze 7, ogrzewając go lub stosując kwas w ilościach katalitycznych. Izomeryzację tę można prowadzić w temperaturze 50–200°C.

Poniżej temperatury 50°C reakcja zachodzi powoli, a powyżej temperatury 200°C powstają niepożądane produkty uboczne. Najodpowiedniejsza jest temperatura 100–170°C. Proces tej izomeryzacji można katalizować za pomocą alifatycznych kwasów karboksylowych, takich jak kwas octowy, propionowy, masłowy, izomasłowy a także za pomocą fenoli, takich jak fenol, hydrochinon, jak również za pomocą kwasów Lewisa, takich jak chlorek glinu, chlorek cynku itp. Kwasy protonowe są korzystniejsze niż kwasy Lewisa, ponieważ dają wyższe wydajności produktu. Kwasowy katalizator stosuje się zwykle w ilości 0,05–10% moliowych w odniesieniu do związku o wzorze 7. Kombinacja katalizatora kwasowego z obróbką cieplną zwiększa szybkość izomeryzacji. W reakcji izomeryzacji obecność rozpuszczalnika nie jest konieczna lecz, jeżeli to jest pożądané, można stosować rozpuszczalniki nie wpływające ujemnie na przebieg reakcji lub jej produkt, jak np. benzen, toluen, ksylen, tetralinę, eter naftowy, dwumetoksyetan, eter dwumetoksyetylowy itp.

Można również ze związku o wzorze 3 otrzymać związek o wzorze 9, stosując jako katalizator III-rzęd. butylan sodu lub potasu, korzystnie w nadmiarze w stosunku do estru kwasu γ -chlorowokarboksylowego. Spośród rozpuszczalników można stosować takie jak benzen, dioksan, dwumetyloformamid lub czterowodorofuran. Stosować można również III-rzęd. butanol, zwłaszcza w połączeniu z benzenem. Reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze 25–50°C.

W celu otrzymania ze związków przejściowych o wzorach 7, 8 i 9 estrów kwasu dwuchlorowinylcyklopropanokarboksylowego o wzorze 1, stosuje się wyżej opisane warunki otrzymywania tych związków ze związków o wzorze 3.

Związki wyjściowe o wzorze 3 wytwarza się np. w ten sposób, że na alkenol o wzorze 10, w którym R^2 i R^3 mają wyżej podane znaczenie, a R^4 i R^5 mają znaczenie podane dla R^2 i R^3 , działa się ortoestrem o wzorze 11, w którym R^7 ma wyżej podane znaczenie, R^1 oznacza niższy rodnik alkilowy i R^6 oznacza atom wodoru, otrzymując przejściowo zmieszany ester o wzorze 12, w którym R^1 – R^7 mają wyżej podane znaczenie, a który następnie przekształca się w γ -nienasycony ester o wzorze 13, w którym R^1 – R^7 mają wyżej podane znaczenie. Ester ten ewentualnie poddaje się reakcji z alkoholem o wzorze R^8OH , w którym R^8 oznacza grupę o wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, otrzymując związek o wzorze 14, w którym R^2 – R^8 mają wyżej podane znaczenie. Związek o wzorze 13 lub 14 poddaje się reakcji z czterohalogenkiem węgla, otrzymując związek o wzorze 15, w którym R , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 i X mają wyżej podane znaczenie, to jest związek o wzorze 3, w którym R^2 , R^3 , R^7 , R i X mają wyżej podane znaczenie, D oznacza atom chlorowca, E oznacza atom wodoru, G oznacza atom chlorowca i F oznacza atom wodoru.

W poniższych przykładach procenty oznaczają procenty wagowe. Temperaturę wrzenia pod zmniejszonym ciśnieniem podano łącznie z wartością tego ciśnienia, wyrażoną w mm słupa rtęci, np. 116°/0,18 mm Hg oznacza temperaturę wrzenia 116°C pod ciśnieniem 0,18 mm słupa rtęci. W opisie widm w podczerwieni podano jedynie położenia najważniejszych pasm. W spektrofotografii magnetycznego rezonansu jądrowego jako wzorzec /wewnętrzny/ stosowano czterometylosilan. W opisie widm zastosowano następujące skróty: s — singlet, d — dublet, t — triplet, q — kwartet, m — multiplet. Skróty te mogą poprzedzać symbole b /szeroki lub d /dublet/, np. d.d oznacza dublet dubletów, zaś b.t. oznacza szeroki triplet.

Przykład I. Synteza estru 3-fenoksybenzylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1.

Do ochłodzonej lodem zawiesiny 124 mg III-rzęd. butanolanu sodu w 5 ml bezwodnego czterowodorofuranu wkrapla się roztwór 200 mg estru 3-fenoksybenzylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 w 1 ml bezwodnego czterowodorofuranu. Po godzinie mieszaninę doprowadza się do temperatury pokojowej, a następnie w ciągu godziny utrzymuje w stanie

wrzenia pod chłodnicą zwrotną, po czym zobojętnia się przez dodanie roztworu chlorowodoru w bezwodnym eterze. Zobojętnioną mieszaninę wlewa się do wody z lodem i ekstrahuje eterem dwuetylowym. Eterowy ekstrakt suszy się nad siarczanem magnezu i pod zmniejszonym ciśnieniem odparowuje rozpuszczalniki. Pozostałość oczyszcza się w drodze chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując benzen jako czynnik eluujący. Uzyskuje się 126 mg /wydajność 75%/ estru 3-fenoksybenzylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1.

Widmo NMR w CCl_4 / δ ppm/: 6,80 — 6,50/m, 9H/, 6,25 /b.d, 0,5 H/, 5,60 /d, 0,5 H/, 5,05 /s, 2H/, 2,40 — 1,40 /m, 2H/, 1,40 — 1,05 /m, 6H/.

Przykład II. Synteza estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1.

Do roztworu 3,1 g /10 milimoli/ estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 w 40 ml bezwodnego etanolu wkrapla się 20 ml etanolowego roztworu zawierającego 1,5 g /22 milimola/ etanolu sodu. Po zakończeniu wkraplania całość miesza się w ciągu godziny w temperaturze pokojowej, a następnie w ciągu godziny w temperaturze wrzenia, pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę zateża się w drodze destylacji do około 1/10 pierwotnej objętości i oziębia lodem, a następnie zobojętnia 1 n kwasem solnym.

Obojętny roztwór ekstrahuje się eterem dwuetylowym, a eterowy ekstrakt przemycwa kolejno nasyconym roztworem wodnym kwaśnego węglanu sodu i nasyconym roztworem chlorku sodu. Po wysuszeniu nad siarczanem magnezu roztwór odparowuje się, otrzymując 2,12 g /wydajność 89%/ estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 77°/0,3 mm Hg /właściwości fizyczne podano w przykładzie III/.

Przykład III. Wytwarzanie estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1.

Do zawiesiny 448 mg /4 milimole/ III-rzęd. butylanu potasu w 15 ml czterowodorofuranu wkrapla się roztwór 709 mg /2 milimole/ estru etylowego kwasu 3-bromo-5,5,5-trójkloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 w 5 ml bezwodnego czterowodorofuranu, po czym całość ogrzewa w ciągu 2 godzin do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie mieszaninę oziębia się i dodaje dodatkowo porcję 220 mg III-rzęd. butylanu sodu, po czym prowadzi ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną w ciągu dalszej godziny.

Powyższy cykl czynności powtarza się jeszcze raz, po czym mieszaninę wylewa do wody z lodem i ekstrahuje eterem dwuetylowym. Eterowy ekstrakt suszy się nad siarczanem magnezu, oddestylowuje eter, a pozostałość przedestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 330 mg /wydajność 70%/ estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 86°/0,5 mm Hg.

Widmo NMR w CCl_4 / δ ppm/: 6,22 /d, 0,5H/, 5,56 /d, 0,5H/, 4,05 /b.q, 2H/, 2,35 — 1,05 /m, 11H/.

Widmo IR $/\text{cm}^{-1}$: 3060, 1730, 1615, 1230, 1182, 1145, 1120, 1087, 925, 860, 817, 790, 765, 702, 650.

Przykład IV. Wytwarzanie estru etylowego kwasu 2- β , β -dwubromowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1.

Do 1,46 g estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterobromo-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 w 16 ml bezwodnego etanolu wkrapla się 5 ml etanolowego roztworu zawierającego 0,62 g etanolanu sodu. W czasie wkraplania mieszaninę oziębia się lodem. Następnie mieszaninę doprowadza się do temperatury pokojowej i miesza w tej temperaturze w ciągu 6 godzin, po czym dodaje dalszą porcję 2,5 ml etanolowego roztworu etanolanu sodu /około 0,3 g/ i kontynuuje mieszanie w ciągu dalszych 12 godzin. Mieszaninę wylewa się do wody i ekstrahuje eterem. Eterowy roztwór suszy się nad siarczanem magnezu i destyluje, otrzymując 0,77 g /wydajność 79%/ estru etylowego kwasu 2- β , β -dwubromowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 98–101°/0,4 mm Hg.

Analiza elementarna: wartości obliczone dla $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$:

C 36,84%, H 4,33%, Br 49,02% wartości znalezione: C 37,07%, H 4,40%, Br 49,27%.

Widmo NMR w CCl_4 $/\delta\text{ppm}/$: 6,12 /d, 1H/, 4,08 /q, 2H/, 2,20 — 1,40/m, 2H, 1,37 — 1,10/m, 9H/.

Widmo IR $/\text{cm}^{-1}$: 1725, 1223, 1175, 855, 800, 762.

Przykład V. Bezpośrednia synteza estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 z estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1.

A. Synteza z III-rz.butanolanem potasu w czterowodorofuranie.

Do zawiesiny 1,3 g /11,6 milimoli/ III-rz.butanolanu potasu w 20 ml bezwodnego czterowodorofuranu wkrapla się roztwór 1,8 g /5,8 milimoli/ estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego w 2 ml bezwodnego czterowodorofuranu. Całość miesza się w ciągu godziny w temperaturze pokojowej, po czym dodaje 0,65 g /5,8 milimoli/ III-rzęd.butanolanu potasu i w ciągu 2 godzin ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Okrzepłą mieszaninę wylewa się do wody z lodem i ekstrahuje eterem dwuetylowym. Eterowy roztwór suszy się nad siarczanem magnezu i przedestylowuje, otrzymując 0,93 g co stanowi 68% wydajności teoretycznej estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 70–72°C/0,1 mm Hg.

B. Synteza z III-rz.butanolanem sodu w czterowodorofuranie.

Zawiesinę 2,11 g /0,011 mola/ III-rz.butanolanu sodu w 40 ml bezwodnego czterowodorofuranu oziębia się do temperatury 0°C, po czym wkrapla się roztwór 1,55 g estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 w 10 ml bezwodnego czterowodorofuranu. Po zakończeniu wkraplania miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze około 0°C. Zimną mieszaninę zobojętnia się eterowym roztworem chlorowodoru. Roztwór przesącza się, a przesącz rozcieńcza ete-

rem dwuetylowym, po czym przemywa go wodą, suszy nad siarczanem magnezu i przedestylowuje, otrzymując 1,08 g co stanowi 91% wydajności teoretycznej mieszaniny izomerów cis i trans estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 63–66°/0,2 mm Hg. Analiza widma NMR wykazuje, że udział w mieszaninie obu izomerów wynosi 1:1.

C. Synteza z sodem w etanolu.

Do zimnego roztworu 1,01 g /44 milimole/ metalicznego sodu w 80 ml bezwodnego etanolu wkrapla się, oziębiając lodem, 20 ml etanolowego roztworu 6,2 g /20 milimoli/ estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1. Po zakończeniu wkraplania miesza się w ciągu godziny w temperaturze pokojowej, a następnie utrzymuje w ciągu 0,5 godziny w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną.

Mieszaninę oziębia się do temperatury 0°C i zobojętnia wkraplając etanolowy roztwór chlorowodoru. Obojętną mieszaninę przesącza się i przesącz zatęża do 1/10 początkowej objętości. Zatężoną mieszaninę rozcieńcza się eterem dwuetylowym i eterowy roztwór przemywa kolejno nasyconym roztworem wodnym kwaśnego węgla sodu i chlorku sodu. Przemyty roztwór suszy się nad siarczanem magnezu i przedestylowuje, otrzymując 4,47 g co stanowi 94% wydajności teoretycznej estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 72–74°/0,4 mm Hg. Udział izomerów cis i trans wynosi odpowiednio 34 i 66% /analiza metodą chromatografii gazowej/.

D. Synteza z potasem w etanolu.

20 ml roztworu zawierającego 3,10 g /10 milimoli/ estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 w bezwodnym etanolu wkrapla się chłodząc, do zimnego roztworu 869 mg /22 milimoli/ potasu w 80 ml bezwodnego etanolu. Po zakończeniu dodawania całość miesza się w ciągu godziny w temperaturze pokojowej, a następnie utrzymuje w ciągu 0,5 godziny w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę przerabia się w sposób opisany w przykładzie V—C, otrzymując 2,30 g produktu, co stanowi 96% wydajności teoretycznej estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o zawartości izomerów cis i trans odpowiednio 25 i 74% /analiza metodą chromatografii gazowej/.

E. Synteza z sodem w metanolu.

Syntezę prowadzi się w sposób opisany w przykładzie V—D, stosując roztwór 575 mg /25 milimoli/ sodu w 80 ml metanolu, do którego dodaje się 20 ml roztworu 3,1 g /10 milimoli/ estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 w bezwodnym metanolu. Otrzymuje się 2,09 g /93% wydajności teoretycznej/ estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 68–70°/0,2 mm Hg, o zawartości 23% izomeru cis i 77% izomeru trans /analiza chromatografii gazowej/.

F. Synteza z potasem w metanolu.

Syntezę prowadzi się w sposób opisany w przykładzie V—D, stosując roztwór 860 mg /22 milimoli/ potasu w 80 ml bezwodnego metanolu, do którego dodaje się 20 ml roztworu 3,1 g /10 milimoli/ estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 w bezwodnym metanolu. Otrzymuje się 2,13 g /95% wydajności teoretycznej/ estru metylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o składzie 25% izomeru cis i 75% izomeru trans /analiza metodą chromatografii gazowej/.

Przykład VI. Synteza estru etylowego kwasu 5,5,5-trójkloro-2,2-dwumetylopentano-3-karboksylowego-1 /związek przejściowy o wzorze 7/.

Do zawiesiny 163 mg /2,4 milimola etanolanu sodu w 20 ml bezwodnego czterowodorofuranu wkrapla się 2 ml roztworu 700 mg /2 milimole/ estru etylowego kwasu 3-bromo-5,5,5-trójkloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 w bezwodnym czterowodorofuranie. Całość miesza się w ciągu 16 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie wlewa do wody z lodem i na zimno ekstrahuje eterem dwuetylowym. Ekstrakt suszy się nad siarczanem magnezu i przedestylowuje, otrzymując 448 mg /82% wydajności teoretycznej/ estru etylowego kwasu 5,5,5-trójkloro-2,2-dwumetylopentano-3-karboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 83—85°/0,1 mm Hg.

Analiza elementarna; wartości obliczone dla $C_{10}H_{15}Cl_3O_2$: C 43,90%, H 5,53%, Cl 38,87%, wartości znalezione: C 44,12%, H 5,35%, Cl 38,11%.

Widmo NMR w CCl_4 / δ ppm/: 6,13 /q, 2H/, 4,07 q, 2H/, 2,29/s, 2H/, 1,50 — 1,00 /m, 9H/.

Przykład VII. Synteza estru etylowego kwasu 3,5,5-trójkloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 /związek przejściowy o wzorze 8/.

A. Synteza z estru etylowego kwasu 3,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1.

Synteza z etanolanem sodu.

Do gorącego roztworu 3,1 g estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 w 20 ml dwumetyloformamidu i temperaturze 140°C dodaje się roztwór 2,04 g etanolanu sodu w 60 ml dwumetyloformamidu. Mieszaninę utrzymuje się w ciągu 2 godzin w temperaturze 140°C, a następnie oziębia do temperatury 0°C, zobojętnia suchym chlorowodorem i wlewa do wody z lodem.

Wodną mieszaninę ekstrahuje się eterem i ekstrakt przemywa kolejno nasyconym roztworem wodnym kwaśnego węgla sodu i chlorku sodu. Przemity ekstrakt suszy się nad siarczanem magnezu i przedestylowuje, otrzymując 1,81 g /77% wydajności teoretycznej/ estru etylowego kwasu 3,5,5-trójkloro-2,2-dwumetylopenteno-4-karboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 98—101°/0,6 mm Hg.

Przykład VIII. Synteza estru etylowego kwasu 2- β , β , β -trójkloroetylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 /związek przejściowy o wzorze 9/.

Sporządza się roztwór III-rzęd. butanolanu sodu przez rozpuszczenie 280 mg sodu w mieszaninie 60 ml III-rz. butanolu i 30 ml benzenu, chroniąc

mieszaninę przed dostępem wilgoci. Do otrzymanego roztworu dodaje się w temperaturze pokojowej 3,1 g /0,01 mola/ estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1, a następnie całość miesza się w ciągu 2 godzin, po czym dodaje się nadmair suchego chlorowodoru, mieszaninę rozciefcza się wodą i ekstrahuje eterem dwuetylowym. Eterowy ekstrakt przemywa się kolejno nasyconym roztworem wodnym kwaśnego węgla sodu i chlorku sodu. Przemity ekstrakt suszy się nad siarczanem magnezu i przedestylowuje, otrzymując 2,03 g co stanowi 74% wydajności teoretycznej estru etylowego kwasu 2- β , β , β -trójkloroetylo--3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 78—80°/0,1 mm Hg.

Analiza elementarna; wartości obliczone dla $C_{10}H_{15}Cl_3O_2$: C 43,90%, H 5,53%, Cl 38,87%, wartości znalezione: C 43,80%, H 5,41%, Cl 38,87%.

Widmo NMR w CCl_4 / δ ppm/: 4,03 /d.q, 2H/, 3,1 — 2,7 /m, 2H/, 2,1 — 1,5 /m, 2H/, 1,35 /s, 6H/, 1,34 /d.t, 3H/.

W podobny sposób ten sam związek przejściowy o wzorze 14 otrzymuje się z estru etylowego kwasu 3-bromo-5,5,5-trójkloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1.

Przykład IX. Synteza estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 ze związku przejściowego o wzorach 7, 8 i 9.

A. Synteza z estru etylowego kwasu 5,5,5-trójkloro-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 /związek o wzorze 7/.

Do zawiesiny 202 mg III-rzęd. butanolanu potasu w 20 ml bezwodnego czterowodorofuranu wkrapla się, mieszając, roztwór 410 mg estru etylowego kwasu 5,5,5-trójkloro-2,2-dwumetylopenteno-3-karboksylowego-1 w 1,5 ml bezwodnego czterowodorofuranu. Całość utrzymuje się, mieszając w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin, a następnie wlewa do wody z lodem. Wodną mieszaninę ekstrahuje się eterem dwuetylowym, a eterowy ekstrakt suszy nad siarczanem magnezu i przedestylowuje, otrzymując 281 mg /wydajność 79% estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 72—74°C/0,2 mm Hg.

B. Synteza z estru etylowego kwasu 3,5,5-trójkloro-2,2-dwumetylopenteno-4-karboksylowego-1 /związek przejściowy o wzorze 8/.

1. Synteza z sodem w etanolu.

Do roztworu 57 mg /2,5 milimola/ sodu w 10 ml bezwodnego etanolu wkrapla się, mieszając, roztwór 547 mg /2 milimole/ estru etylowego kwasu 3,5,5-trójkloro-2,2-dwumetylopenteno-4-karboksylowego-1 w 2 ml etanolu. Całość miesza się w ciągu 5 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie oziębia w lodzie i zobojętnia roztworem chlorowodoru w bezwodnym etanolu. Mieszaninę zatęża się do 1/10 pierwotnej objętości, przez oddestylowanie etanolu, po czym dodaje 50 ml eteru dwuetylowego i wlewa do wody z lodem, rozdziela warstwy i warstwę eterową przemywa kolejno nasyconym roztworem wodnym kwaśnego węgla

sodu i chlorku sodu. Przemity roztwór suszy się nad siarczanem magnezu i przedestylowuje, otrzymując 436 mg /wydajność 92%/ estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 75—76°C/0,25 mm Hg.

Analiza metodą chromatografii gazowej wykazuje, że stosunek izomeru cis do izomeru trans wynosi około 2:8. Widmo NMR w CCl_4 izomeru trans δ ppm/: 5,56 /d, 1H/, 4,05 /b.q, 2H/, 2,12 /d.d, 1H/, 1,47 /d, 1H/, 1,50 — 1,10 /m, 9H/. Absorpcja izomeru cis występuje przy 6,22/d i 2,35—2,10 /m/.

2. Synteza z III-rzęd.butanolanem sodu w czterowodorofuranie.

Do zawiesiny 288 mg /3 milimole/ III-rzęd.butanolanu sodu w 10 ml suchego czterowodorofuranu wkrapla się roztwór 547 mg /2 milimole/ estru etylowego kwasu 3,5,5-trójchloro-2,2-dwumetylopenteno-4-karboksylowego-1 w 2 ml suchego czterowodorofuranu. Całość miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie wlewa do wody z lodem.

Wodną mieszaninę ekstrahuje się eterem dwuetylowym, eterowy ekstrakt suszy nad siarczanem magnezu i przedestylowuje, otrzymując 427 mg /wydajność 90%/ estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 78—79°C/35 mm Hg. Stosunek izomeru cis do izomeru trans wynosi około 1:9 /analiza metodą chromatografii gazowej/.

C. Z estru etylowego kwasu 2- β , β , β -trójchloroetylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 /związek przejściowy o wzorze 9/.

Do roztworu 250 mg /0,011 mola/ sodu w 80 ml bezwodnego etanolu wkrapla się roztwór 2,72 g /0,01 mola/ estru etylowego kwasu 2- β , β , β -trójchloroetylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1. Całość utrzymuje się w ciągu 5 godzin w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, następnie oziębia w lodzie i zobojętnia suchym chlorowodorem.

Mieszaninę zatęża się do 1/10 pierwotnej objętości i rozcieńcza eterem dwuetylowym. Eterowy roztwór przemitywa się kolejno nasyconym roztworem wodnym kwaśnego węgla sodu i wodą, po czym suszy nad siarczanem magnezu i przedestylowuje, otrzymując 1,94 g /wydajność 82%/ estru etylowego kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 75—76°C/0,25 mm Hg.

Przykład X. Synteza estru etylowego kwasu 2- β , β -dwubromowinylo/-3,3 - dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1.

A. Odszczepienie bromowodoru od estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterobromo-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1.

Do oziębionego roztworu 1,95 g /4 milimole/ estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterobromo-2,2-dwumetylopentanokarboksylowego-1 w 10 ml bezwodnego etanolu wkrapla się 2 ml etanolowego roztworu 92 mg /4 milimole/ sodu. Całość miesza się, chłodząc w ciągu 2 godzin, a następnie wlewa do oziębionego 1n kwasu solnego. Kwaśną mieszaninę ekstrahuje się eterem dwuetylowym, a ekstrakt przemitywa kolejno nasyconym roztworem wodnym

kwaśnego węgla sodu i chlorku sodu, po czym suszy nad siarczanem magnezu i przedestylowuje, otrzymując 846 mg /52% wydajności teoretycznej/ estru etylowego kwasu 3,5,5,5-trójbromo-2,2-dwumetylopenteno-4-karboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 130—133°C/0,3 mm Hg.

Widmo NMR w CCl_4 δ ppm/: 6,64 /d, 1H/, 4,95 /d, 1H/, 4,12 /q, 2H/, 2,38 /b.d, 2H/, 1,4 — 1,1 /m, 9H/.

B. Cyklizacja estru etylowego kwasu 3,5,5-trójbromo-2,2-dwumetylopenteno-4 - karboksylowego-1 /związek przejściowy o wzorze 8/.

Roztwór 407 mg /1 milimol/ estru etylowego kwasu 3,5,5-trójbromo-2,2-dwumetylopenteno-4-karboksylowego-1 w 1,5 ml bezwodnego etanolu wkrapla się do roztworu 30 mg /1,3 milimola/ sodu w 5 ml bezwodnego etanolu. Całość miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie przerabia w sposób opisany w przykładzie IX — A, otrzymując 270 mg /83% wydajności teoretycznej/ estru etylowego kwasu 2- β , β -dwubromowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 95—98°C/0,3 mm Hg.

Widmo NMR w CCl_4 δ ppm/: 6,70 — 6,07 /d, 1H/, 4,05 /q, 2H/, 2,45 — 1,40 /m, 2H/, 1,35 — 1,10 /m, 9H/.

Widmo IR cm^{-1} : 1725, 1223, 1175, 855, 800, 762.

Przykład XI. Synteza innych estrów kwasów 2-dwuchlorowinylocyklopropanokarboksylowych.

Za pomocą wyżej opisanych sposobów otrzymuje się następujące związki:

A. Ester etylowy kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-1,3,3-trójmetylocyklopropanokarboksylowego-1.

Związek ten otrzymuje się z estru etylowego kwasu 3,5,5,5-czterochloro-1,2,2-trójmetylopentanokarboksylowego-1.

Temperatura wrzenia 71—76°C/0,08 mm Hg.

Widmo NMR w CCl_4 δ ppm/: 6,26—5,27 /d, 1H/, 4,10 /b.q, 2H/, 2,28 — 1,52 /d, 1H/, 1,40 — 0,90 /m, 12H/.

Z widma NMR wynika, że produkt jest mieszaniną składającą się w 30% z izomeru cis i 70% z izomeru trans. Absorpcja izomeru trans występuje przy 5,57, 4,10, 2,28 i 1,40—0,90 ppm, natomiast absorpcja izomeru cis przy 6,26 i 1,52 ppm. Ten sam związek otrzymuje się również z następujących związków:

/1/ estru etylowego kwasu 3-bromo-5-5-5-trójchloro-1,2,2-trójmetylopenteno-3 - karboksylowego-1 o wyżej podanej charakterystyce,

/2/ estru etylowego kwasu 5,5,5-trójchloro-1,2,2-trójmetylopenteno-3-karboksylowego-1, związku przejściowego o wzorze 7, o temperaturze wrzenia 92—95°C/0,2 mm Hg, i widmie NMR w CCl_4 charakteryzującym się absorpcją przy 0,15 /q, 2H/, 4,07 /q, 2H/, 2,70—2,10 /m, 1H/ i 1,30—1,90 δ ppm,

/3/ estru etylowego kwasu 3,5,5-trójchloro-1,2,2-trójmetylopenteno-4-karboksylowego-1, związku przejściowego o wzorze 13, o temperaturze wrzenia 91—93°C/0,12 mm Hg i widmie NMR w CCl_4 charakteryzującym się absorpcją przy 5,95—5,94 /d, 1H/, 4,77—4,62 /d, 1H/, 4,03—4,02 /q, 2H/, 2,80—2,35 /m, 1H/, 1,35—0,90 /m, 12H/ δ ppm.

B. Ester etylowy kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3-metylocyklopropanokarboksylowego-1

Związek ten otrzymuje się z estru etylowego kwasu 3,5,5-czterochloro-2-metylopentanokarboksylowego-1.

Temperatura wrzenia 70—77°C/0,5 mm Hg.

Widmo IR /cm⁻¹: 3040, 1725, 1615, 1190, 1045, 922, 883, 861, 824, 645. Ten sam związek otrzymuje się również z estru etylowego kwasu 3-bromo-5,5,5-trójchloro-2-metylopentanokarboksylowego-1 i z estru etylowego kwasu 5,5,5-trójchloro-2-metylopenteno-3-karboksylowego-1 /związek przejściowy o wzorze 7/.

C. Ester etylowy kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3-fenylocyklopropanokarboksylowego-1

Związek ten otrzymuje się z estru etylowego kwasu 3,5,5-czterochloro-2-fenylopentanokarboksylowego-1 i przedestylowuje w temperaturze 105—115°C/0,1 mm Hg. Z widma NMR wynika, że produkt jest mieszaniną izomerów. Główne pasma absorpcji w widmie NMR w CCl₄ występują przy 7,20 /m, 5H/, 6,10 /b.d, 0,5H/, 5,13 /d, 0,5H/ 4,17 /b.q, 2H/, 3,10—2,00 /m, 3H/ i 1,32 /b.t, 3H/ δ ppm.

D. Ester benzylowy kwasu 2- β , β -dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego-1.

Związek ten otrzymuje się z estru benzylowego kwasu 3,5,5-czterochloro-2,2-dwumetylopentano-karboksylowego-1.

Temperatura wrzenia 114—118°C/0,13 mm Hg.

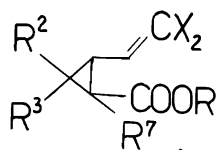
Analiza elementarna; wartości obliczone dla C₁₅H₁₆Cl₂O₂: C 60,22%, H 5,39%, Cl 23,70%, wartości znalezione: C 60,12%, H 5,39%, Cl 23,90%.

Widmo NMR w CCl₄ / δ ppm/: 7,22 /b.s, 5H/, 6,18 /d, 0,5H/, 5,50 /d, 0,5H/, 5,01 /s, 2H/, 2,4—1,5 /m, 2H/ 1,42—1,05 /m, 6H/.

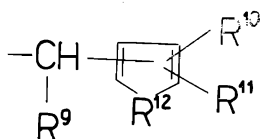
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych cyklopropanokarboksylanów o ogólnym wzorze 1, w którym R² i R³ oznaczają atomy wodoru, niższe rodniki alkilowe, alkenylowe, alkinyłowe lub cykloalkilowe, rodniki

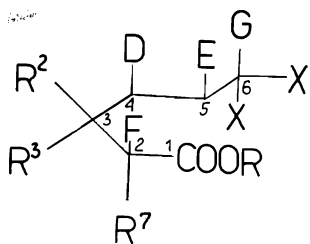
fenylowe lub aralkilowe, albo R² i R³ razem tworzą niższy rodnik alkilenowy o co najmniej 2 atomach węgla, a gdy jeden z podstawników R² i R³ jest inny niż atom wodoru, wówczas drugi z nich może oznaczać niższą grupę alkoksykarbonylową, alkanoilową lub dwualkiloamidową, grupę aroilową albo grupę nitrylową, R⁷ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, alkenylowy, alkinyłowy lub cykloalkilowy, rodnik fenylowy, rodnik aralkilowy, niższą grupę alkoksykarbonylową, alkanoilową lub dwualkiloamidową, grupę aroilową lub grupę nitrylową, R oznacza niższy rodnik alkilowy lub grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R⁹ oznacza atom wodoru lub grupę cyjanową, R¹⁰ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, rodnik benzylowy, grupę fenoksyłową lub grupę fenylotio, R¹¹ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, a R¹² oznacza atom tlenu lub siarki albo rodnik winylenowy, zaś X we wzorze 1 oznacza atom fluoru, chloru, bromu albo jodu, znamienny tym, że od związku o ogólnym wzorze 3, w którym R, R², R³, R⁷ i X mają wyżej podane znaczenie, D ma znaczenie podane dla X, E oznacza atom wodoru, F oznacza atom wodoru i G ma znaczenie podane dla X, albo D i E razem oznaczają dodatkowe wiązanie, F oznacza atom wodoru i G ma znaczenie podane dla X, albo D ma znaczenie podane dla X, E i G razem oznaczają dodatkowe wiązanie i F oznacza atom wodoru, albo D i F razem oznaczają dodatkowe wiązanie, E oznacza atom wodoru i G ma znaczenie podane dla X, przy czym przy atomie węgla w pozycji 6 tego związku mogą być przyłączone najwyżej 2 atomy fluoru i 1 atom jodu, odszczepia się chlorowcowodór, działając w środowisku korzystnie bezwodnego rozpuszczalnika 1—5 równoważnikami molowymi zasady, korzystnie bezwodnej, takiej jak wodorek sodowy lub alkanolan metalu alkalicznego, w temperaturze 50—200°C i prowadząc tę reakcję aż do odszczepienia co najmniej jednego, ale nie więcej niż dwóch moli kwasu chlorowcowodorowego o wzorze HX, w którym X ma wyżej podane znaczenie.



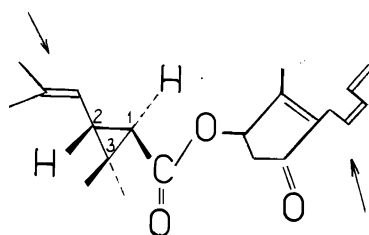
Wzór 1



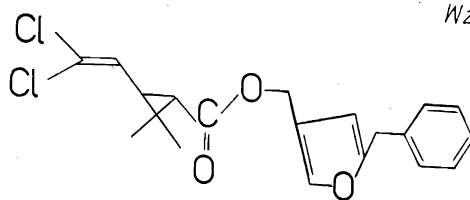
Wzór 2



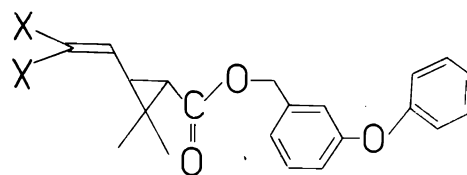
Wzór 3



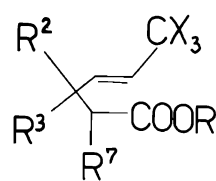
Wzór 4



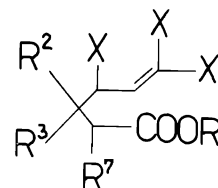
Wzór 5



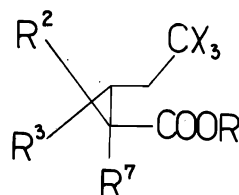
Wzór 6



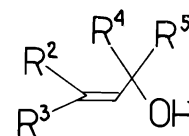
Wzór 7



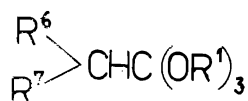
Wzór 8



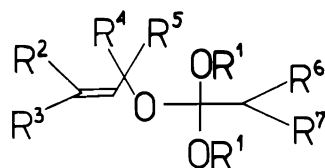
Wzór 9



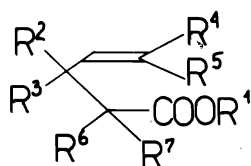
Wzór 10



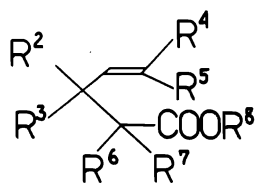
Wzór 11



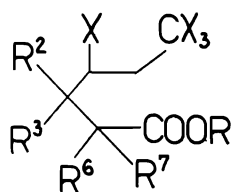
Wzór 12



Wzór 13



Wzór 14



Wzór 15