



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

205110
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 24 01 78
(21) [PV 7498-78]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 23 03 77
(12210/77) Velká Británie

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 15 01 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 53/00
C 07 C 13/04

(72)

Autor vynálezu

HUFF ROGER KENNETH, WOKINGHAM (Velká Británie)

(73)

Majitel patentu

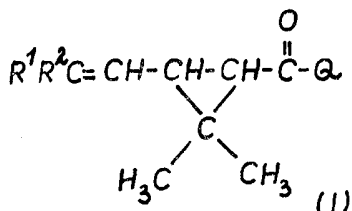
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, LONDÝN
(Velká Británie)

(54) Způsob výroby esterů 3-substituovaných 2,2-dimethylcyklopropan- karboxylových kyselin

1

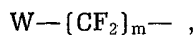
Vynález se týká způsobu výroby nových esterů 3-substituovaných 2,2-dimethylcyklopropankarboxylových kyselin. Tyto sloučeniny jsou užitečné jako výchozí látky pro přípravu insekticidně účinných cyklopropanových derivátů, popsaných v československém patentním spisu č. 205 108.

Sloučeniny vyráběné způsobem podle vynálezu odpovídají obecnému vzorci I



ve kterém

jeden ze symbolů R¹ a R² znamená zbytek vzorce



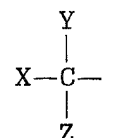
kde

W představuje atom vodíku, fluoru nebo chloru, a

m má hodnotu 1 nebo 2, a druhý z těchto symbolů znamená atom

2

fluoru, chloru nebo bromu nebo zbytek vzorce

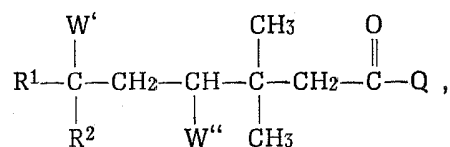


kde

X, Y a Z nezávisle na sobě představují vždy atom vodíku, fluoru nebo chloru, a

Q znamená alkoxylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku.

Způsob výroby sloučenin shora uvedeného obecného vzorce I spočívá v cyklizaci sloučeniny obecného vzorce II



(II)

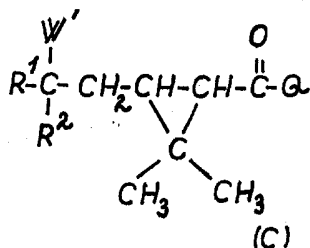
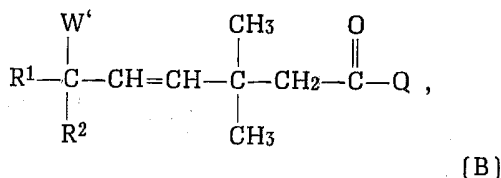
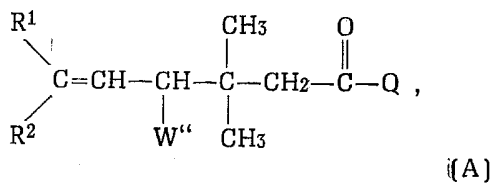
ve kterém

R¹, R² a Q mají shora uvedený význam, a každý ze symbolů W' a W'' představuje atom fluoru, chloru nebo bromu s tím, že znamená-li R² atom bromu, představuje W' rovněž atom bromu, působením báze.

Mezi vhodné báze pro tuto reakci náleží terciární aminy, jako například pyridin, triethylamin, diethylanilin a N-methylpiperidin, jakož i nižší alkoxidy alkalických kovů, tj. alkoxidy obsahující do 6 atomů uhlíku, jako například methoxid sodný, ethoxid sodný a terc.butoxid sodný nebo draselný. Reakce se účelně provádí v ředidle nebo rozpouštědle výchozí látky a báze. Zvlášť účelně se tato reakce provádí tak, že se jako báze použije alkoxid alkalického kovu, kterým se po dobu od 0,5 do 20 hodin působí na roztok sloučeniny obecného vzorce II v alkoholu odpovídajícím použitému alkoxidu alkalického kovu.

K přeměně sloučenin obecného vzorce II na sloučeniny obecného vzorce I je zapotřebí nejméně 2 molů báze a tato přeměna probíhá přes dva separátní stupně — cyklizaci a β -eliminaci halogenovodíku — není však jisté, v jakém pořadí tyto dva stupně probíhají nebo zda probíhají současně.

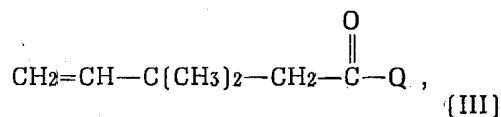
Pokud se shora popsaná reakce provede za použití pouze jednoho molekvivalentu báze, získají se tři rozdílné produkty odpovídající obecným vzorcům A, B a C



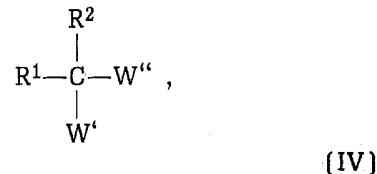
Každá z těchto látek poskytne působením dalšího molekvivalentu báze sloučeninu obecného vzorce I a vynález tedy zahrnuje i způsob výroby sloučenin obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se na sloučeninu obecného vzorce A, B nebo C působí alespoň jedním molekvivalentem báze.

I když tento postup je možno použít pro přípravu všech sloučenin obecného vzorce I, je zvlášť vhodný pro přípravu těch sloučenin, v nichž jeden ze symbolů R^1 a R^2 znamená atom halogenu.

Sloučeniny obecného vzorce II, potřebné jako výchozí látky pro přípravu sloučenin obecného vzorce I, je možno získat reakcí sloučeniny obecného vzorce III



ve kterém Q má shora uvedený význam, se sloučeninou obecného vzorce IV

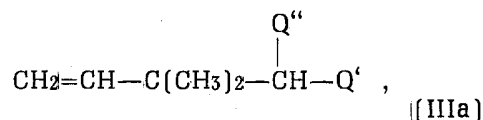


ve kterém R^1 , R^2 , W' a W'' mají shora uvedený význam, v přítomnosti iniciátoru volných radikálů. Iniciátorem volných radikálů může být v tomto případě iniciátor fyzikálního typu, jako ozáření vhodným zdrojem záření, například ultrafialového záření, nebo běžný chemický iniciátor volných radikálů, jako benzoylperoxid nebo azobisisobutyronitril. Reakci je možno účelně uskutečnit za použití nadbytku sloučeniny obecného vzorce III jako ředidla, při teplotě 50 °C až 150 °C, s výhodou od 80 °C až 120 °C, za použití reakční doby 1 až 20 hodin, popřípadě v uzavřeném reakčním systému a za autogenetického tlaku vznikajícího při reakci.

Zvlášť vhodnou sloučeninou obecného vzorce III je ethyl-3,3-dimethylpent-4-enoát, i když lze použít i jiné alkylestery.

Ester 3,3-dimethylpent-4-enové kyseliny obecného vzorce III je možno nahradit jinými sloučeninami, v nichž karboxylátová funkce je nahrazena funkcí ekvivalentní, již se v tomto smyslu míní funkční skupina neúčastňující se nebo nebránící shora popsanému postupu, kterou však lze dodatečně chemicky modifikovat oxidací nebo hydrolýzou za vzniku příslušné karboxylové kyseliny, jako například skupina nitrilová, acetylová nebo formylová.

Alternativně je možno sloučeninu obecného vzorce III nahradit sloučeninou obecného vzorce IIIa



ve kterém Q' znamená alkoxykarbonylovou skupinu, kyanoskupinu nebo acetylovou skupinu a Q'' představuje kyanoskupinu nebo alkoxykarbonylovou skupinu.

Při práci způsobem podle vynálezu resultují produkty obecného vzorce I obvykle jako směsi různých geometrických isomerů. Tak může vzniknout směs cis- a trans-isomerů, v níž často jedna forma převládá, a v případech, kdy R^1 nemá stejný význam jako R^2 , mohou vznikat E- a Z-isomery jak cis-, tak trans-formy, kde opět jedna z forem převládá.

Shora uvedené isomerní formy je možno dělit fyzikálními metodami, například frakční krystalizací odpovídajících karboxylových kyselin.

Všechny výše zmíněné isomerní formy spadají do rozsahu vynálezu.

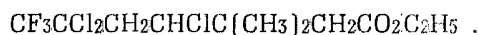
Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

U NMR spekter mají jednotlivé zkratky následující významy:

s = singlet
d = dublet
t = triplet
q = kvartet
m = multiplet.

Příklad 1

Tento příklad ilustruje přípravu ethyl-3,3-dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluorheptanoátu vzorce



Směs 7,0 g ethyl-3,3-dimethylpent-4-enoátu, 20,0 g 1,1,1-trichlor-2,2,2-trifluorethanu a 0,1 g benzoylperoxidu se v zatavené skleněné ampuli zahřívá 5 hodin na 100 °C. Získaná směs se opatrně destiluje, přičemž se jako frakce vrací při 112 až 114 °C/267 Pa získá ethyl-3,3-dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluorheptanoát, jehož identitu potvrzují IČ spektroskopie a NMR spektroskopie.

Příklad 2

Analogickým postupem jako v příkladu 1 se reakcí příslušných halogenalkanů s ethyl-3,3-dimethylpent-4-enoátem získají následující další halogenované estery:

(i)

Z 1,1-difluortetrachlorethanu ethyl-3,3-dimethyl-7,7-difluor-4,6,6,7-tetrachlorheptanoát;

NMR (deuteriochloroform, ppm):

1,10 — 1,35 (m, 9H),
2,10 — 3,00 (m, 4H),
4,12 (q, 2H),
4,52 (dvojitý d, 1H).

(ii)

Z 1,1,2-trifluortrichlorethanu ethyl-3,3-dimethyl-6,7,7-trifluor-4,6,7-trichlorheptanoát o teplotě varu 75 až 76 °C/6,7 Pa.

(iii)

Z 1,1,1-tribromtrifluorethanu ethyl-3,3-dimethyl-4,6,6-tribrom-7,7,7-trifluorheptanoát;

NMR (deuteriochloroform, ppm):

1,16 — 1,44 (m, 9H),

2,50 (q, 2H),
3,04 (q, 2H),
4,18 (q, 2H),
4,60 — 4,74 (m, 1H).

(iv)

Z 1,1,1-trichlorpentafluorpropanu ethyl-3,3-dimethyl-7,7,8,8,8-pentafluor-4,6,6-trichloroktanoát;

NMR (tetrachlormethan, ppm):

1,13 — 1,40 (m, 9H),
2,14 — 2,92 (m, 4H),
3,96 — 4,25 (q, 2H),
4,5 — 4,62 (m, 1H).

(v)

Z 1,1,1,3-tetrachlortetrafluorpropanu ethyl-3,3-dimethyl-7,7,8,8-tetrafluor-4,6,6,8-tetrachloroktanoát.

Příklad 3

Tento příklad ilustruje přípravu ethyl-(±)-cis/trans-3-(E/Z-2-chlor-3,3,3-trifluorprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu.

Ethyl-3,3-dimethyl-4,6,6-trichlor-7,7,7-trifluorheptanoát připravený v příkladu 1 se rozpustí ve 30 ml suchého tetrahydrofuranu a roztok se při teplotě 0 °C přikape k suspenzi 2,75 g terc.butoxidu sodného (připraveného in situ z natriumhydridu a terc.butylalkoholu) ve 120 ml suchého tetrahydrofuranu. Po skončení přidávání se směs 2 hodiny míchá při teplotě 0 °C, pak se okyslí ethanolickým chlorovodíkem, zředí se diethyletherem, promyje se vodou, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a zahustí se odpařením rozpouštědla za sníženého tlaku. Opatrnou destilací žlutého olejovitého zbytku za sníženého tlaku se získá ethyl-(±)-cis/trans-3-(2-chlor-3,3,3-trifluorprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát o teplotě varu 70 °C/67 Pa. Podle NMR spektroskopie je produkt tvořen směsí cca 60 % cis-isomeru a cca 40 % trans-isomeru (napříč cyklopropanového kruhu), přičemž v každém z těchto případů jde o cca 90 až 95 % isomeru, v němž se trifluormethylová skupina nachází v poloze trans vůči cyklopropanovému kruhu na dvojně vazbě (Z-isomer), a o cca 5 až 10 % isomeru s cis-uspořádáním (E-isomer).

Příklad 4

Analogickým postupem jako v příkladu 3 se připraví rovněž níže uvedené další ethylestery odpovídající obecnému vzorci I:

(i)

Z ethyl-3,3-dimethyl-7,7-difluor-4,6,6,7-tetrachlorheptanoátu ethyl-(±)-cis/trans-3-(E/Z-2,3-dichlor-3,3-difluorprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát;

NMR (deuterochloroform, ppm):

1,15 — 1,55 (m, 9H),
1,55 — 2,50 (m, 2H),
4,00 — 4,33 (m, 2H),
6,13 a 6,95 (dvojitý d, 1H).

(ii)

Z ethyl-3,3-dimethyl-6,7,7-trifluor-4,6,7-trichlorheptanoátu ethyl-(±)-cis/trans-3-(E/Z-3-chlor-2,3,3-trifluorprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát;

NMR (tetrachlormethan, ppm):

1,20 — 1,58 (m, 9H),
1,58 — 2,33 (m, 2H),
4,15 (q, 2H),
5,10 — 5,41, 5,91 a 6,25 (4d, 1H).

(iii)

Z ethyl-3,3-dimethyl-4,6,6-tribrom-7,7,7-trifluorheptanoátu ethyl-(±)-cis/trans-3-(2-brom-3,3,3-trifluorprop-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát.

NMR (tetrachlormethan, ppm):

1,10 — 1,40 (m, 9H),
1,60 — 2,44 (m, 2H),
3,96 — 4,28 (m, 2H),
5,96 — 7,26 (m, 1H).

(iv)

Z ethyl-3,3-dimethyl-7,7,8,8,8-pentafluor-4,6,6,8-tetrachloroktanoátu ethyl-(±g)-/trans-3-(2-chlor-3,3,4,4,4-pentafluorbut-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát;

NMR (tetrachlormethan, ppm):

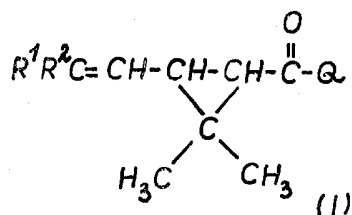
1,15 — 2,53 (složitý signál, 11H),
3,92 — 4,30 (m, 2H),
6,12 a 6,92 (dvojitý d, 1H).

(v)

Z ethyl-3,3-dimethyl-7,7,8,8-tetrafluor-4,6,6,8-tetrachloroktanoátu ethyl-(±g)-cis/trans-3-(2,4-dichlor-3,3,4,4-tetrachlorbut-1-en-1-yl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát.

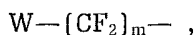
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby esterů 3-substituovaných 2,2-dimethylcyklopropankarboxylových kyselin obecného vzorce I



ve kterém

jeden ze symbolů R^1 a R^2 znamená zbytek vzorce

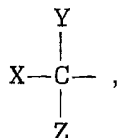


kde

W představuje atom vodíku, fluoru nebo chloru, a

m má hodnotu 1 nebo 2,

a druhý z těchto symbolů znamená atom fluoru, chloru nebo bromu nebo zbytek vzorce

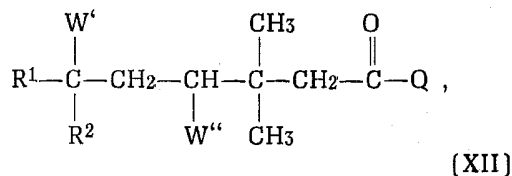


kde

X, Y a Z nezávisle na sobě představují vždy atom vodíku, fluoru nebo chloru, a

Q znamená alkoxylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku,

vyznačující se tím, že se na sloučeninu obecného vzorce XII



ve kterém

R^1 , R^2 a Q mají shora uvedený význam, a každý ze symbolů W' a W'' znamená atom fluoru, chloru nebo bromu s tím, že znamená-li R^2 atom bromu, představuje W' rovněž atom bromu, působí nejméně dvěma mol-ekvivalenty báze.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako báze použije alkoxidu alkaličkého kovu obsahujícího do 6 atomů uhlíku.