



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257534

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 69/743

(22) Přihlášeno 30 09 86

(21) PV 7012-86.S

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 02 89

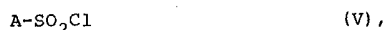
(75)

Autor vynálezu

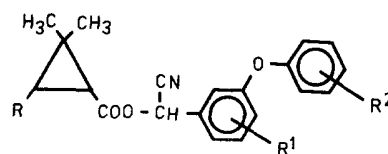
HODAČOVÁ JANA ing., KLÁŠTEREC nad Ohří, KRÁL VLADIMÍR RNDr. CSc.,
DVOŘÁK DALIMIL ing. CSc., ZÁVADA JIŘÍ RNDr. CSc., STIBOR IVAN ing. CSc.,
MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, VOTAVA VLADIMÍR ing., PRAHA

(54) Způsob přípravy α -kyanobenzylesterů cyklopropanových kyselin

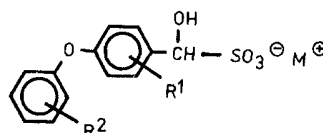
Způsob přípravy α -kyanobenzylesterů obecného vzorce I, kde R je 2,2,2-trihalogenethylový nebo 2,2-dihalogenvinylový zbytek a R¹ a R² představují vodík nebo halogen, spočívá v tom, že se cyklobutanon obecného vzorce IV, kde substituenty X a Y představují atom halogenu, rozpustí při teplotě -5 až 100 °C ve vodném roztoku obsahujícím alespoň jeden molární ekvivalent hydroxidu kovu prvé nebo druhé skupiny periodické soustavy prvků, popřípadě se přidá organické rozpustidlo a na vzniklou směs se působí alespoň jedním molárním ekvivalentem alkalického kyanidu a alespoň jedním molárním ekvivalentem alkalického uhličitanu a alespoň jedním molárním ekvivalentem soli sulfonové kyseliny obecného vzorce II nebo soli sulfonové kyseliny obecného vzorce III nebo jejich směsí, kde R¹ a R² značejí vodík nebo halogen a M⁺ znamená alkalický kation a alespoň jedním molárním ekvivalentem sulfonylchloridu obecného vzorce V



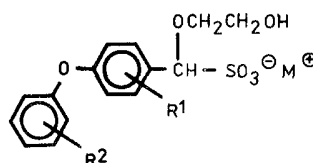
kde A znamená alkyl nebo aryl, popřípadě substituovaný, v inertním organickém rozpustidle, popřípadě v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu.



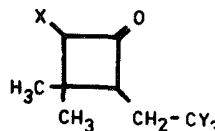
I



II



III



IV

Vynález se týká způsobu přípravy alfa-kyanobenzylesterů cyklopropanových kyselin vyjádřených obecným vzorcem I, kde R je 2,2,2-trihalogethyleový nebo 2,2-dihalogethyleový zbytek a R^1 a R^2 jsou vodík nebo halogen.

Je známo, že estery této skupiny vykazují insekticidní účinnost. Z dosavadního stavu techniky je známo, že alfa-kyanobenzylestery obecného vzorce I lze připravit reakcí chloridů cyklopropanových kyselin s alkalickými solemi sulfonových kyselin obecného vzorce II nebo III, popřípadě se směsí těchto solí v přítomnosti alkalických kyanidů.

Nevýhodou tohoto způsobu je omezená dostupnost výchozích chloridů cyklopropanových kyselin a jejich malá stálost.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy alfa-kyanobenzylesterů obecného vzorce I s významem shora uvedeným podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se cyklobutanon obecného vzorce IV, kde X a Y představují atom halogenu, rozpustí při teplotě -5 až 100°C ve vodném roztoku obsahujícím alespoň jeden molární ekvivalent hydroxidu kovu první nebo druhé skupiny periodické soustavy prvků, popřípadě v přítomnosti inertního organického rozpustidla a vzniklá směs se nechá reagovat v přítomnosti alespoň jednoho molárního ekvivalentu alkalického kyanidu, alespoň jednoho molárního ekvivalentu alkalického uhličitanu, alespoň jednoho molárního ekvivalentu soli sulfonové kyseliny obecného vzorce II nebo III nebo jejich směsi, kde R^1 a R^2 mají vždy význam vpředu uvedený a $M^{(+)}$ znamená alkalický kation, alespoň jednoho molárního ekvivalentu sulfonylchloridu obecného vzorce V



kde A znamená alkyl nebo aryl, popřípadě substituovaný v inertním organickém rozpustidle, popřípadě v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu.

Výhodou podle vynálezu je možnost ovlivnění konfigurace esteru obecného vzorce I volbou reakčních podmínek reakčního média a teploty. Jestliže se například cis-cyklobutanon obecného vzorce IV při nízké teplotě rozpustí ve vodném roztoku alkalického hydroxidu v nepřítomnosti organického, s vodou mísitelného rozpustidla, získá se postupem podle vynálezu ester obecného vzorce I s převládající konfigurací cis na cyklopropanovém jádře. Při rozpouštění za vyšší teploty a zejména v přítomnosti organického s vodou mísitelného rozpouštědla se získá značný podíl esteru obecného vzorce I s konfigurací trans na cyklopropanovém jádře.

Postupem podle vynálezu lze převést opticky aktivní cyklobutanony obecného vzorce IV přímo na opticky aktivní alfa-kyanobenzylestery obecného vzorce I, s převládající konfigurací 1R-cis, popřípadě s převládající konfigurací 1S-cis na cyklopropanovém kruhu, v závislosti na konfiguraci výchozího cyklobutanonu. Tento aspekt vynálezu je pro přípravu vysoce účinných insekticidních prostředků mimořádně významný. Opticky aktivní cyklobutanony vzorce IV jsou známy a snadno dostupné.

Další výhodou je i možnost ovlivnění struktury substituentu R v esteru obecného vzorce I volbou reakčních podmínek. Jestliže například se cyklobutanon obecného vzorce IV, kde $X=Y=Cl$ rozpustí ve vodném hydroxidu sodném při teplotě -5°C a reaguje s dalšími složkami podle vynálezu při laboratorní teplotě, získá se výlučně ester obecného vzorce I, kde R znamená 2,2,2-trichlorethyleovou skupinu. Jestliže se však rozpouštění cyklobutanonu vzorce IV, kde X a Y mají význam vpředu uvedený, ve vodném hydroxidu sodném provede postupným zahříváním až na teplotu 97°C získá se jako hlavní produkt ester obecného vzorce I, kde R znamená 2,2-dichlorethyleovou skupinu.

Vlastní provedení reakce je jednoduché. V jednom z výhodných způsobů podle vynálezu se po rozpouštění cyklobutanonu ve vodném roztoku hydroxidu a uhličitanu sodného přidá inertní s vodou nemísitelné rozpustidlo a za intenzivního míchání se postupně přidávají zbývající reakční komponenty při teplotě 27°C . Při tomto způsobu provedení je výhodné pracovat v pří-

tomnosti katalyzátoru fázového transferu, vybraného ze skupiny obecně známých katalyzátorů tohoto typu. Například lze pracovat v přítomnosti benzyltriethylamonium chloridu, tetra-n-butylamonium halogenidu. Jako sulfonfylchloridu obecného vzorce V se používá například methansulfonfylchloridu nebo p-toluensulfonfylchloridu.

Postup podle vynálezu je dále ilustrován na příkladech, které nikterak neomezuji jeho rozsah.

P ř í k l a d 1

Ester I ($R = \text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-}$, $R^1 = R^2 = \text{H}$)

1,32 g cyklobutanonu obecného vzorce IV, kde $X=Y=\text{Cl}$ (5 mmol), 1,2 g hydroxidu sodného (30 mmol) a 20 ml vody se intenzívně míchá 8 hodin při -10°C , načež se do reakční směsi syčené kyslíčkem uhlíčitým přidá při teplotě místnosti a za neustálého míchání 10 ml toluenu, 0,67 g (3 mmol) benzyltriethylamoniumchloridu, 1,9 g (10 mmol) p-toluensulfonfylchloridu, 0,98 gramu (15 mmol) kyanidu draselného a 1,55 g (5 mmol) sodné soli sulfonové kyseliny obecného vzorce II, kde $R^1 = R^2 = \text{H}$. Po 10 hodinách se vodná vrstva oddělí, organická vrstva se protřepe 2x 20 ml vody a vysuší se odpařením toluenu. Zbytek představuje ester obecného vzorce I, kde R , R^1 a R^2 mají vpředu uvedený význam, 1,85 g (82 %), jehož čistota je min. 94 % (podle plynové chromatografie).

Pro $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{NO}_3$ (452,8)

Vypočteno: 58,36 % C 4,45 % H 24,49 % Cl

Nalezeno: 58,22 % C 4,35 % H 24,6 % Cl

P ř í k l a d 2

Ester I- $[\text{1R-cis, alfa-R,S}]$, ($R=\text{CCl}_2=\text{CH-}$, $R^1=R^2=\text{H}$)

Bylo pracováno podle příkladu 1 s následujícími odchylkami. Do reakce byl použit opticky aktivní cyklobutanon obecného vzorce IV (kde $X=Y=\text{Cl}$, $[\alpha]_{365}^{20} = 121,5^\circ$ (CCl_4 , $c=0,848$), t.t. $50,5$ až 51°C) a rozpouštění se provádělo nejprve 8 hodin při -10°C a poté 10 hodin při 100°C . Postupem podle příkladu 1 byl tak získán ester obecného vzorce I, kde R , R^1 a R^2 mají vpředu uvedený význam, ve výtěžku 90 % (1,88 g), který vykazoval čistotu podle plynové chromatografie min. 95 % a $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 16,5^\circ$.

Pro $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3$ (416,3)

Vypočteno: 63,47 % C 4,60 % H 17,03 % Cl

Nalezeno: 63,58 % C 4,68 % H 17,2 % Cl

P ř í k l a d 3

Ester I ($R=\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{-}$, $R^1=R^2=\text{H}$)

Bylo pracováno podle příkladu 1, do reakce bylo použito 1,99 g (5 mmol) cyklobutanonu obecného vzorce IV ($X=\text{Cl}$, $Y=\text{Br}$). Získaný ester (viz shora) byl izolován ve výtěžku 85 % (1,64 gramu) a čistotě min. 92 %.

Pro $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Br}_3\text{NO}_3$ (586,1)

Vypočteno: 45,08 % C 3,44 % H 40,90 % Br

Nalezeno: 45,17 % C 3,56 % H 41,4 % Br

P ř í k l a d 4

Ester I ($R=\text{CCl}_2=\text{CH-}$, $R^1=\text{p-chlor}$, $R^2=\text{H}$)

Bylo pracováno podle příkladu 1 s těmito rozdíly. Do reakce bylo použito 1,7 g (5 mmol) směsi sodných solí obecného vzorce II a III, kde $R^1 = \text{p-chlor}$, $R^2=\text{H}$) a rozpouštění cyklobuta-

nonu bylo prováděno nejprve 8 hodin při -5°C , poté 10 hodin při 90°C . Bylo izolováno 1,84 g (82 %) esteru I (viz shora) čistoty min. 91 %.

Pro $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{NO}_3$ (450,8)

Vypočteno: 58,62 % C 4,02 % H 23,59 % Cl

Nalezeno: 58,51 % C 3,90 % H 22,9 % Cl

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy alfa-kyanobenzylosterů obecného vzorce I, kde R je 2,2,2-trihalo-ethylový nebo 2,2-dihalogenvinylový zbytek a R^1 a R^2 představují vodík nebo halogen, vyznačený tím, že se cyklobutanon obecného vzorce IV, kde substituenty X a Y představují atom halogenu, rozpustí při teplotě -5 až 100°C ve vodném roztoku obsahujícím alespoň jeden molární ekvivalent hydroxidu kovu první nebo druhé skupiny periodické soustavy prvků, popřípadě se přidá organické rozpustidlo a na vzniklou směs se působí alespoň jedním molárním ekvivalentem alkalického kyanidu a alespoň jedním molárním ekvivalentem alkalického uhličitanu a alespoň jedním molárním ekvivalentem soli sulfonové kyseliny obecného vzorce II nebo soli sulfonové kyseliny obecného vzorce III nebo jejich směsi, kde R^1 a R^2 znamenají vodík nebo halogen a M^+ znamená alkalický kation a alespoň jedním molárním ekvivalentem sulfonylchloridu obecného vzorce V



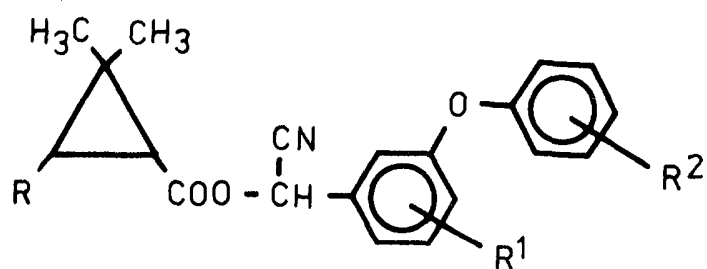
kde A znamená alkyl nebo aryl, popřípadě substituovaný, v inertním organickém rozpustidle, popřípadě v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu.

2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije cyklobutanon vzorce IV, kde substituenty X a Y jsou stejné a znamenají chlor.

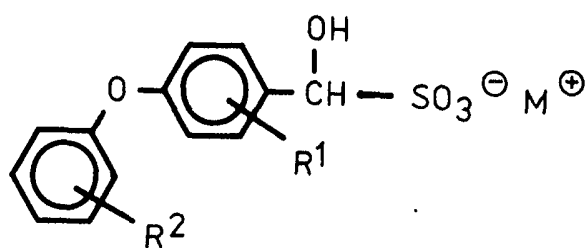
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se použije cyklobutanon vzorce IV, kde substituent X znamená chlor a substituent Y znamená brom.

4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že použitý cyklobutanon IV je opticky aktivní.

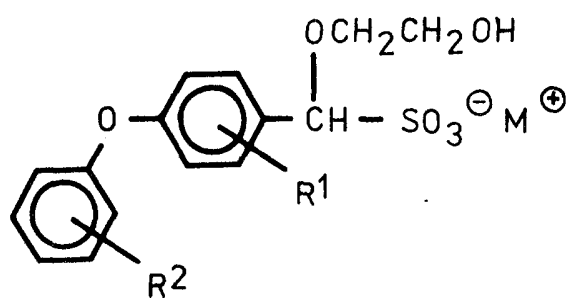
1 výkres



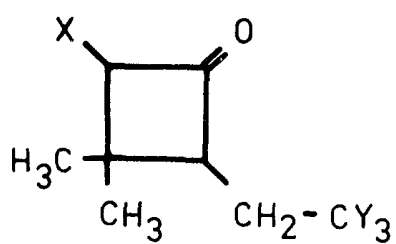
I



II



III



IV