

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

[11] 264271

[13] B2

(21) PV 1302-86.X
(22) Přihlášeno 26 03 85
(30) Právo přednosti od 26 03 84
GB [8407810]
(40) Zveřejněno 16 08 88
(45) Vydáno 15 07 89

(51) Int. Cl. 4
C 07 D 239/26
//A 01 N 43/54

[72]
Autor vynálezu

MCDONALD EDWARD, SALMON ROGER, BRACKNELL (GB)

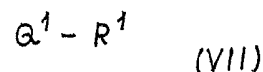
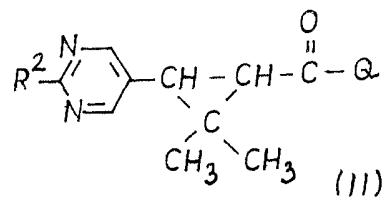
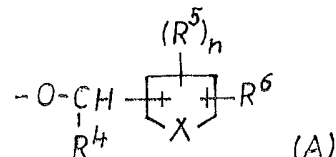
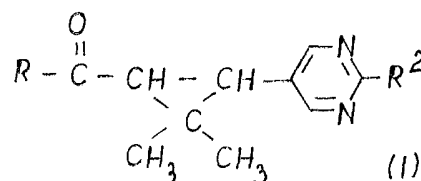
[73]
Majitel patentu

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, LONDÝN (GB)

[54]

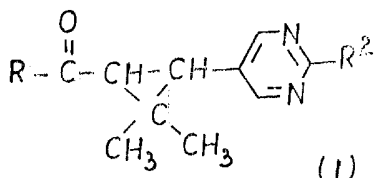
Způsob výroby insekticidně a akaricidně účinných esterů
pyrimidin-5-ylcyclopropankarboxylové kyseliny

[57] Způsob výroby sloučenin obecného vzorce I, kde R^2 je na α -uhlíku rozvětvený C_{3-6} -alkyl a R znamená zbytek vzorce A, kde X je kyslík, síra, vinylen nebo zbytek $-CR^5=Y-$, kde Y je dusík nebo skupina CR^5 , R^4 znamená vodík, methyl, kyanoskupinu nebo ethinyl, R^5 nezávisle na sobě znamenají vždy vodík, halogen nebo popřípadě halogensubstituovaný C_{1-4} -alkyl a R^6 je vodík, halogen, C_{1-4} -alkyl, C_{1-6} -alkenyl nebo popřípadě halogen- nebo C_{1-4} -alkylsubstituovaný fenyl, fenoxyl či benzyl, vyznačující se tím, že se kyselina obecného vzorce II, kde Q znamená hydroxylovou skupinu, nebo její sůl s alkalickým kovem nechá reagovat s halogenidem obecného vzorce VII, kde Q^1 je halogen a R^1 je zbytek vzorce R bez kyslíkového atomu, nebo s kvartérní amoniovou solí odvozenou od tohoto halogenidu a terciárního aminu. Vyráběné sloučeniny je možno používat jako insekticidy a akaricidy.



Vynález se týká způsobu výroby nových cyklopropanových kyselin a jejich derivátů užitečných jako meziprodukty, a insekticidně účinných esterů těchto kyselin.

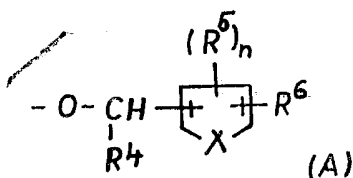
V souladu s tím popisuje vynález nové cyklopropanové deriváty obecného vzorce I



ve kterém

R^2 znamená alkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, rozvětvenou v α -poloze a

R představuje zbytek obecného vzorce A



ve kterém

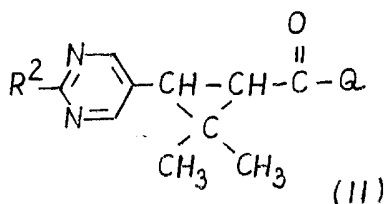
X znamená kyslík, síru, vinylenovou skupinu nebo zbytek vzorce $-CR^5=Y-$, kde Y představuje atom dusíku nebo skupinu CR^5 ,

R^4 znamená atom vodíku, methylovou skupinu, kyanoskupinu nebo ethylovou skupinu,

jednotlivé substituenty R^5 jsou vybrány ze skupiny zahrnující atom vodíku, atomy halogenu a alkylové skupiny obsahující do 4 atomů uhlíku, popřípadě substituované halogenem, a

R^6 znamená atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu obsahující do 4 atomů uhlíku, alkenylovou skupinu obsahující do 6 atomů uhlíku, fenylovou skupinu, fenoxyskupinu nebo benzylovou skupinu, nebo fenylovou, fenoxyllovou či benzylovou skupinu substituovanou halogenem nebo alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku.

Vlastním předmětem vynálezu je způsob výroby insekticidně a akaricidně účinných esterů pyrimidin-5-ylcyklopropankarboxylové kyseliny shora uvedeného obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se kyselina obecného vzorce II



ve kterém

R^2 má shora uvedený význam a

Q znamená hydroxylovou skupinu, nebo její sůl s alkalickým kovem nechá reagovat s halogenidem obecného vzorce VII



ve kterém

Q^1 představuje atom halogenu a

R^1 představuje shora definovaný zbytek R bez kyslíkového atomu, jímž je tento zbytek navázán, nebo s kvartérní amoniiovou solí odvozenou od tohoto halogenidu a terciárního aminu.

Vhodným terciárním aminem k přípravě kvartérní soli halogenidu obecného vzorce VII je například pyridin nebo trialkylamin, jako triethylamin.

Reakci podle vynálezu lze popřípadě provádět v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla a lze ji urychlit prací při zvýšené teplotě.

Další esterifikační metody vedoucí k vzniku insekticidně a akaricidně účinných esterů obecného vzorce I jsou popsány v našich souvisejících československých patentových spisech č. 264 263, 264 272.

Je zřejmé, že sloučeniny obecného vzorce formách a jako směsi isomerů. Tak možnost existence cis a trans isomerů je dána charakterem substituce na cyklopropanovém kruhu a optickou isomerií zakládá přítomnost dvou chirálních center v cyklopropanové skupině, vedoucích k možnosti existence (+)-cis-, (-)-cis-, (+)-trans- a (-)-trans-isomerů. K další isomerii může docházet u insekticidně účinných esterů podle vynálezu v případě, že alkoholový zbytek obsahuje alkenylovou skupinu nebo jedno či více chirálních center. Všechny tyto individuální isomerní formy, jakož i jejich směsi, včetně racemátů, spadají do rozsahu vynálezu.

Individuální isomery je možno připravit stejným postupem jako výše, ale za použití odpovídajících individuálních isomerů sloučenin obecného vzorce II jako výchozích látek. Tyto individuální isomery je možno získat běžnými dělicími technikami z příslušných směsí isomerů. Tak cis- a trans-isomery lze rozdělit frakční krystalizací příslušných karboxylových kyselin nebo jejich solí, zatímco různé opticky aktivní látky lze získat frakční krystalizací solí kyselin s opticky aktivními aminy, následovanou regenerací opticky čisté kyseliny. Opticky čistou isomerní formu kyseliny je pak, popřípadě po převedení na sůl s alkalickým kovem, možno podrobit reakci s halogenidem obecného vzorce VII za vzniku sloučeniny obecného vzorce I ve formě individuálního čistého isomeru.

Mezi konkrétní insekticidně a akaricidně účinné sloučeniny podle vynálezu náleží estery získané za použití halogenidů o-

becného vzorce VII, odvozených od následujících alkoholů:

4-methyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzylalkohol
pentafluorbenzylalkohol
4-allyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzylalkohol
4-methoxymethyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzylalkohol
3-fenoxybenzylalkohol
 α -kyan-3-fenoxybenzylalkohol
6-fenoxypyrid-2-ylmethanol
1-kyan-1-(6-fenoxypyrid-2-yl)methanol
3-(4-chlorfenoxybenzyl)alkohol
 α -ethinyl-3-fenoxybenzylalkohol
1-(6-fenoxypyrid-2-yl)ethanol
4-fluor-3-fenoxybenzylalkohol
 α -kyan-4-fluor-3-fenoxybenzylalkohol
5-benzyl-3-furylmethanol
2-allyl-3-methyl-4-hydroxycyklopent-2-enon
2-methyl-3-fenylbenzylalkohol,

včetně, tam kde to přichází v úvahu, jejich individuálních isomerů a racemátů a za použití kyselin obecného vzorce II ve formě racemické směsi trans-isomerů nebo individuálního isomeru, v nichž R^2 představuje 2-propylovou skupinu, 2-butylovou skupinu, 2-pentylovou skupinu, 3-pentylovou skupinu, 2-methylprop-2-yllovou skupinu, 2-methylbut-2-yllovou skupinu, cyklopropylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu.

Mezi zvlášť výhodné sloučeniny podle vynálezu náležejí:

4-methyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

4-allyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

3-fenoxybenzyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

($\pm$)- α -kyan-3-fenoxybenzyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

6-fenoxypyrid-2-ylmethyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

($\pm$)-1-kyan-1-(6-fenoxypyrid-2-yl)methyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methoxylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

2-methyl-3-fenylbenzyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

4-fluor-3-fenoxybenzyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

($\pm$)-1-kyan-1-(6-fenoxypyrid-2-yl)methyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-prop-2-ylpyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

($\pm$)-1-kyan-1-(6-fenoxypyrid-2-yl)methyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-cyklohexylpyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

($\pm$)-1-kyan-1-(6-fenoxypyrid-2-yl)methyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-cyklopropylpyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

($\pm$)-1-(6-fenoxypyrid-2-yl)ethyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

pentafluorbenzyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

($\pm$)- α -ethinyl-3-fenoxybenzyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát

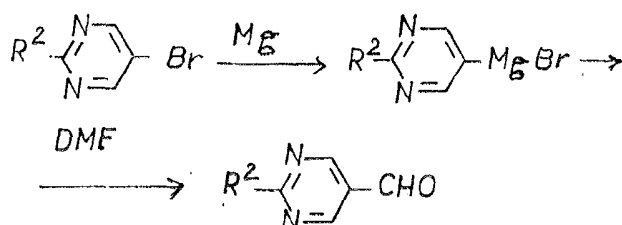
4-methoxymethyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-methylprop-2-yl]pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát a

2-methyl-3-fenylbenzyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-(2-prop-2-ylpyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát.

Meziprodukty odpovídající shora uvedenému obecnému vzorci I, v němž R znamená alkoxykupinu obsahující do 6 atomů uhlíku, které mohou sloužit k výrobě výchozích kyselin obecného vzorce II, je možno připravit z příslušně substituovaného 5-brompyrimidinu následujícím sledem reakcí:

(a)

2-alkyl-5-brompyridin, v němž alkylová skupina je v α -poloze rozvětvená, se převedením na Grignardovu sloučeninu a následující reakcí s dimethylformamidem převede na odpovídající 5-formylderivát. Tento postup je možno popsat následujícím reakčním schématem:

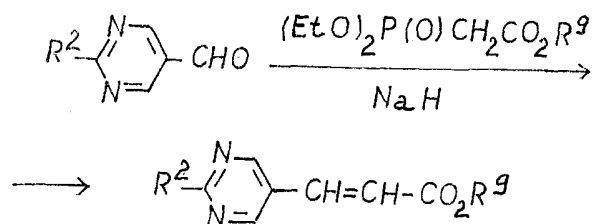


(b)

5-formylpyrimidin se nechá reagovat s 0,0-dialkylalkoxykarbonylmethylfos-

fonátem v přítomnosti báze, jako natriumhydridu, za vzniku 3-[pyrimidin-5-yl]pro-

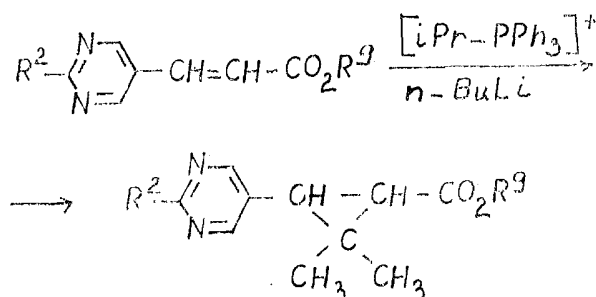
penoátu, ve smyslu následujícího reakčního schématu:



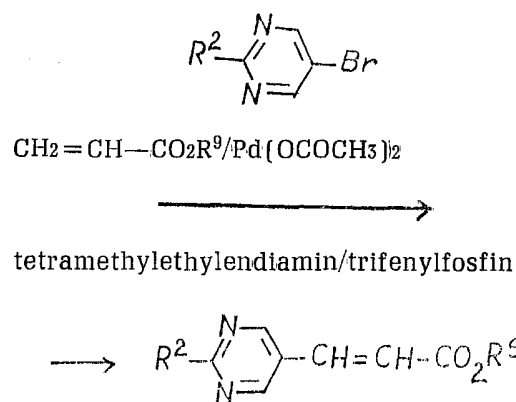
(c)

Tento pyrimidinylpropenoát se nechá reagovat s isopropyl-trifenylfosfoniovou solí

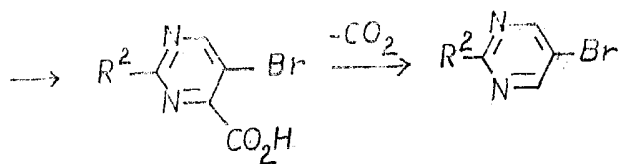
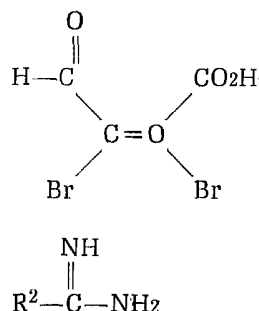
v přítomnosti organokovového činidla, jako n-butyllithia, za vzniku esteru cyklopropanové kyseliny. Tato reakce probíhá podle následujícího reakčního schématu:



Podle alternativního způsobu výroby 3-pyrimidin-5-ylpropenoátů je možno 5-brompyrimidin přímo podrobit reakci s alkylpropenoátem (zejména s 1,1-dimethylethylpropenoátem) v přítomnosti soli dvojmocného paládía (například octanu paladnatého), tetramethylethylendiaminu a výhodně fosfinového derivátu (například trifenylfosfinu), tedy ve smyslu následujícího reakčního schématu:



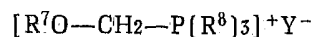
Některé z 5-brompyrimidinů, používaných v tomto postupu, jsou nové. Tyto látky lze připravit reakcí derivátu mukobromové kyseliny s příslušným amidinem, s následující dekarboxylací vzniklé pyrimidinkarboxylové kyseliny, podle následujícího reakčního schématu:



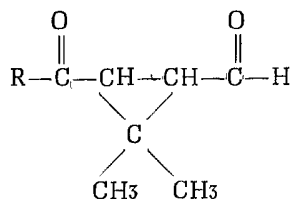
Alternativní způsob výroby sloučenin obecného vzorce I, v němž R představuje alkoxyskupinu obsahující do 6 atomů uhlíku a R² má shora uvedený význam, spočívá v následujícím postupu.

(a)

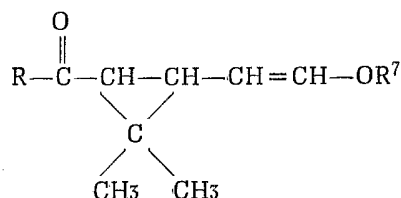
Ylid získaný reakcí fosfoniové soli obecného vzorce



ve kterém Y^- znamená libovolný vhodný aniont, například chloridový nebo bromidový iont, a R^7 a R^8 představují alkylové nebo arylové skupiny, přičemž s výhodou R^7 znamená alkylovou skupinu obsahující do 6 atomů uhlíku, jako skupinu methylovou nebo ethylovou a R^8 znamená fenylovou skupinu, se silnou bází v aprotickém rozpouštědle, s výhodou se sodným derivátem dimethylsulfoxidu v dimethylsulfoxidu (připraveným reakcí natriumhydridu s dimethylsulfoxidem), se podrobí reakci se sloučeninou obecného vzorce



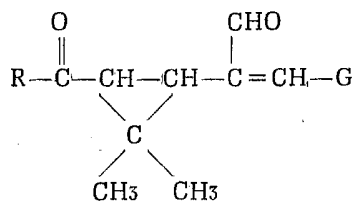
za vzniku sloučeniny obecného vzorce III



(III)

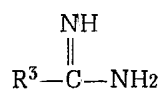
(b)

Na sloučeninu obecného vzorce III se působí fosforylchloridem a dimethylformamidem za podmínek Vilsmeier-Haackovy reakce, za vzniku sloučeniny obecného vzorce IV nebo/a sloučeniny obecného vzorce V

(IV) $G = \text{OR}^7$ (V) $G = \text{N}(\text{CH}_3)_2$

(c)

Sloučenina obecného vzorce IV nebo/a sloučenina vzorce V se pak nechá reagovat s aminem obecného vzorce



s výhodou v přítomnosti báze, jako methoxidu sodného v methanolu, za vzniku sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R znamená shora definovanou alkoxykupinu.

Sloučeniny obecných vzorců III, IV a V nebyly dosud popsány.

Mezi výhodné sloučeniny obecného vzorce III náleží $(\pm)$ -cis- a $(\pm)$ -trans-isomery těchto sloučenin, v nichž R znamená methoxyskupinu nebo ethoxyskupinu a R^7 představuje alkylovou skupinu obsahující do 6 atomů uhlíku, včetně následujících látek:

methyl- $(\pm)$ -trans-3-[(E,Z)-2-methoxyvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát

methyl- $(\pm)$ -cis-3-[(E,Z)-2-methoxyvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát

ethyl- $(\pm)$ -trans-3-[(E,Z)-2-methoxyvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát

ethyl- $(\pm)$ -cis-3-[(E,Z)-2-methoxyvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát.

Mezi odpovídající sloučeniny obecného vzorce IV a obecného vzorce V, které jsou rovněž výhodné, náleží následující látky:

methyl- $(\pm)$ -trans-3-[(E,Z)-1-formyl-2-methoxyvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát

methyl- $(\pm)$ -cis-3-[(E,Z)-1-formyl-2-methoxyvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát

methyl- $(\pm)$ -trans-3-[(E,Z)-2-dimethylamino-1-formylvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát a

methyl- $(\pm)$ -cis-3-[(E,Z)-2-dimethylamino-1-formylvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát,

jakož i odpovídající ethylestery.

Další detaily všech těchto postupů jsou uvedeny níže v příkladech. Získané alkylostery lze hydrolýzou, s výhodou alkalickou hydrolýzou za použití například vodně alkoholického roztoku hydroxidu sodného, zmýdelnit na volné kyseliny obecného vzorce II používané jako výchozí látky.

Sloučeniny vyrobené způsobem podle vynálezu je možno používat k potírání škodlivého hmyzu a jiných bezobratlých škůdců, jako roztočovitých škůdců. Mezi hmyzí a roztočovité škůdce, které je možno potírat za použití sloučenin podle vynálezu, náleží výše zmínění škůdci mající vztah k zemědělství (kterýžto termín zahrnuje pěstování plodin pro výrobu potravin a vláken, zahradnictví a živočišnou výrobu, lesnictví, skladování produktů rostlinného původu, jako ovoce, zrní a dřeva, jakož i škůdci přenášející choroby lidí a zvířat.

K aplikaci na místa výskytu škůdců se sloučeniny podle vynálezu obvykle upravují na prostředky, které kromě insekticidně

účinné látky nebo látek obecného vzorce I obsahují vhodná inertní ředidla nebo nosiče, nebo/a povrchově aktivní činidla. Tyto prostředky mohou rovněž obsahovat další pesticidně účinné látky, například jiné insekticidy nebo akaricidy či fungicidy, nebo mohou rovněž obsahovat synergisty insekticidů, jako jsou například dodecylimidazol, safroxan nebo piperonylbutoxid.

Insekticidní a akaricidní prostředky obsahující jako účinné látky sloučeniny vyrobené způsobem podle tohoto vynálezu jsou předmětem našeho souvisejícího československého patentového spisu číslo 264 263, kde je také blíže diskutována jejich příprava a složení, a kde jsou uvedeny i výsledky testů jejich účinnosti.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje. V příkladech byly produkty obvykle identifikovány a charakterizovány pomocí nukleární magnetické rezonanční spektroskopie a infračervené spektroskopie. V každém z případů, kdy je produkt konkrétně jmenován, odpovídají jeho spektrální charakteristiky udávané struktuře.

Příklad 1

Tento příklad ilustruje přípravu pivalamidin-hydrochloridu

K směsi 43 g (0,51 molu) trimethylacetonitrilu a 24 g (0,51 molu) suchého ethanolu se za míchání a chlazení ve směsi ledu a chloridu sodného uvádí suchý plynný chlorovodík až do spotřebování celkem 21 g chlorovodíku. Reakční směs se nechá 2 dny reagovat při teplotě místnosti, načež se zředí 500 ml suchého diethyletheru, čímž se vysráží ethyl-trimethylacetimidát-hydrochlorid. Tento materiál, jehož hmotnost po odfiltrování činí 34,5 g, se podrobí další reakci tak, že se k němu za intenzivního míchání po částech přidá roztok 6 g suchého plynného amoniaku v 50 ml suchého ethanolu. V průběhu přidávání se pevné podíly postupně rozpustí a výsledný roztok se nechá 20 hodin reagovat při teplotě místnosti, načež se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku. Pevný zbytek poskytne po promytí diethyletherem 23 g pivalamidin-hydrochloridu.

Příklad 2

Tento příklad ilustruje přípravu 5-brom-2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-4-karboxylové kyseliny

K směsi 5,18 g pivalamidin-hydrochloridu a 5 ml suchého ethanolu se za míchání při teplotě 40 °C opatrně přidá ethanolický roztok ethoxidu sodného (14,5 ml roztoku získaného rozpouštěním 1,38 g sodíku ve 24 ml suchého ethanolu). Výsledná směs se ještě 10 minut míchá, načež se k ní přidá roztok

mukobromové kyseliny (5,4 ml roztoku získaného rozpouštěním 5,16 g mukobromové kyseliny v 8,0 ml suchého ethanolu), přičemž dojde k exothermní reakci, během níž teplota vystoupí na 65 °C. Po poklesu teploty na 50 °C se přidá zbývající část roztoku ethoxidu sodného a zbývající část roztoku mukobromové kyseliny.

Reakční teplota se vnějším záhřevem udržuje po dobu 1 hodiny na 50 °C, načež se nerozpustné podíly při této teplotě odfiltrují, promyjí se ethanolem, filtrát se spojí s promývacími kapalinami a rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku. Pevný zbytek se promyje 10 ml 2M kyseliny chlorovodíkové a vodou, a vysuší se. Získá se 3,8 g 5-brom-2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-4-karboxylové kyseliny tající za rozkladu při 142 až 144 °C. NMR a IČ spektra odpovídají uvedenému struktuře produktu.

¹H-NMR (deuteriochloroform, hodnoty δ):

1,45 (singlet, 9H),
9,05 (singlet, 1H),
9,44 (široký singlet, 1H).

IČ (parafinová suspenze):

2 940, 2 860, 2 500 (široký pás), 1 710, 1 570, 1 370, 1 305, 1 290, 1 220, 1 190, 1 175, 750, 680 cm⁻¹.

Příklad 3

Tento příklad ilustruje přípravu 5-brom-2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidinu

1,0 g 5-brom-2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-4-karboxylové kyseliny se zahřeje za míchání na 145 °C, načež se dekarboxylovaný produkt destiluje ve vakuu vodní vývěvy. Destilát, který po ochlazení ztuhne, je tvořen 0,6 g 5-brom-2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidinu o teplotě tání 50 až 51 °C. NMR a IČ spektra odpovídají uvedenému struktuře.

¹H-NMR (deuteriochloroform, hodnoty δ):

1,39 (singlet, 9H),
8,71 (singlet, 2H).

IČ (parafinová suspenze):

2 940, 2 860, 1 530, 1 480, 1 420, 1 170, 1 010, 810, 640 cm⁻¹.

Příklad 4

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-karboxaldehydu

K 0,95 g hořčičkových hoblin pro přípravu Grignardových činidel se v přítomnosti několika krystalků jodu přidá po malých dáv-

kách 7,6 g (0,035 molu) 5-brom-2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidinu rozpuštěného v 60 ml suchého tetrahydrofuranu. Rychlost přidávání se řídí podle intenzity exothermní reakce. Po skončení přidávání se směs k dokončení reakce zahřeje, načež se ochladí na 5 °C a přikape se k ní roztok 2,58 g dimethylformamidu v 15 ml tetrahydrofuranu. Směs se nechá za míchání během 2 hodin ohřát na teplotu místnosti a pak se nechá bez míchání 16 hodin stát. Po přidání 5 ml vody se tetrahydrofuran odpaří za sníženého tlaku a zbytek se roztřepe mezi 100 mililitry zředěného vodného roztoku chlořidu amonného a 150 ml diethyletheru.

Vodná fáze se extrahuje 150 ml etheru, extrakt se spojí s etherovou fází, promyje se vodou a vysuší se bezvodým síranem hořečnatým. Po odpaření etheru za sníženého tlaku se získá mazlavý zbytek o hmotnosti 5,8 g, který se vyčistí chromatografií na sloupci silikagelu (sloupec připraven za sucha). Elucí sloupce směsí 100 dílů objemových methylenchloridu a 2 dílů objemových ethylacetátu se získá 3,4 g 2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-karboxaldehydu o teplotě tání 82 až 83 °C.

IČ (parafinová suspenze):

2 940, 2 860, 1 700, 1 590, 1 430, 1 230,
1 150, 860, 650 cm⁻¹.

Příklad 5

Tento příklad ilustruje přípravu ethyl-3-[2-(1,1-dimethylethyl)pyrimidin-5-yl]propenoátu

K suspenzi natriumhydridu (0,54 g 50% olejové disperze) ve 30 ml suchého diethyletheru se za míchání při teplotě -5 °C přikape roztok 3,93 g O,O-diethyl-ethoxykarbonylmethylfosfonátu ve 20 ml suchého diethyletheru, směs se 90 minut míchá, pak se k ní za míchání při teplotě 0 °C přikape roztok 2,88 g 2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-karboxaldehydu ve 40 ml suchého diethyletheru, výsledná směs se za míchání nechá během 2 hodin ohřát na teplotu místnosti a při této teplotě se nechá reagovat ještě dalších 16 hodin.

Reakční směs se roztřepe mezi 150 ml vody a 250 ml diethyletheru, vodná fáze se extrahuje 250 ml etheru a extrakty se spojí s etherickou fází. Po promytí 200 ml vody a vysušení bezvodým síranem hořečnatým se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku a olejovitý zbytek se podrobí chromatografii na sloupci silikagelu, připraveném za sucha, za použití dichlormethanu s 5 % (objem/objem) ethylacetátu jako elučního činidla. Získá se 3,6 g ethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]propenoátu, který stáním ztuhne a taje při 43 až 45 °C. Údaje NMR a IČ spekter svědčí o tom, že produktem je odpovídající trans-isomer.

¹H-NMR (deuterochloroform, hodnoty δ):

1,35 (triplet, 3H),
1,42 (singlet, 9H),
4,24 (kvartet, 2H),
6,50 (dublet, 1H),
7,60 (dublet, 1H),
8,82 (singlet, 2H).

IČ (parafinová suspenze):

2 960, 1 730, 1 645, 1 590, 1 485, 1 440,
1 320, 1 185, 1 155 cm⁻¹.

Příklad 6

Tento příklad ilustruje přípravu ethyl-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylátu

K roztoku 7,1 g 2-propyl-trifenyfosfoniumjodidu ve 20 ml suchého tetrahydrofuranu se za míchání při teplotě místnosti v dusíkové atmosféře pomalu přidá roztok n-butyllithia (10,6 ml 1,55M hexanového roztoku). Výsledná směs se ještě dalších 15 minut míchá, načež se k ní při teplotě -5 stupňů Celsia přikape roztok 3,2 g ethyl-trans-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]propenoátu ve 25 ml suchého tetrahydrofuranu.

Reakční směs se nechá za míchání během 30 minut ohřát na teplotu místnosti a pak se nechá při této teplotě 16 hodin stát, načež se roztřepe mezi 300 ml vody a 200 ml diethyletheru. Vodná fáze se extrahuje dvakrát vždy 200 ml etheru a etherické extrakty se spojí s etherovou fází. Po dvojnásobném promytí vždy 100 ml vody a vysušení bezvodým síranem hořečnatým se ether odpaří za sníženého tlaku a olejovitý zbytek se podrobí chromatografii na za sucha připraveném sloupci silikagelu, který se vymyje nejprve dichlormethanem (k odstranění trifenyfosfinu) a pak se vymývá směsí 100 objemových dílů dichlormethanu a 5 objemových dílů ethylacetátu.

Získá se 2,8 g ethyl-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylátu, jehož totožnost byla potvrzena IČ a NMR spektroskopii.

¹H-NMR (deuterochloroform, hodnoty δ):

0,99 (singlet, 3H),
1,31 (triplet, 3H),
1,40 (singlet, 12H),
1,96 (dublet, 1H),
2,54 (dublet, 1H),
4,2 (kvartet, 2H),
8,5 (singlet, 2H).

IČ (kapalný film):

2 960, 1 730, 1 485, 1 450, 1 420, 1 260,
1 180, 1 165 cm⁻¹.

Hmotnostní spektroskopie: $M^+ = 276$.

Příklad 7

Tento příklad ilustruje přípravu trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylové kyseliny

Roztok 2,6 g ethyl-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylátu v 50 ml ethanolu se smísí s roztokem 1,0 g hydroxidu sodného v 50 ml vody a směs se 5 hodin míchá při teplotě místnosti. Po odstranění většiny ethanolu odpařením za sníženého tlaku se zbylá směs okyslí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou na pH 3 a extrahuje se dvakrát vždy 200 ml diethyletheru. Spojené extrakty se promyjí vodou a vysuší se bezvodým síranem hořečnatým. Po odpaření etheru za sníženého tlaku se získá 2,1 g trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylové kyseliny o teplotě tání 168 až 169 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform, hodnoty δ):

1,03 (singlet, 3H),
1,41 (singlet, 9H),
1,48 (singlet, 3H),
2,02 (dublet, 1H),
2,6 (dublet, 1H),
8,57 (singlet, 2H).

IC (parafinová suspenze):

2 940, 1 700, 1 485, 1 430, 1 335, 1 250,
1 230, 1 210 cm^{-1} .

Hmotnostní spektroskopie: $M^+ = 248$.

Příklad 8

Příprava methyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-formylcyklopropankarboxylátu

Směs 40,0 g methyl-2,2-dimethyl-3-(dimethoxymethyl)cyklopropankarboxylátu (95 procent ($\pm$)-trans-isomeru), 120 ml ledové kyseliny octové, 160 ml acetonu a 280 ml vody se 5 hodin míchá při teplotě místnosti, pak se zředí 1 500 ml vody a extrahuje se 1 000 ml diethyletheru. Vodný zbytek se promyje dvakrát vždy 500 ml etheru, promývací kapaliny se spojí s extraktem a směs se promývá nasyceným roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného až do ztráty kyselosti.

Etherický roztok se vysuší bezvodým síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří na olejovitý zbytek, který se vyčistí destilací. Jako frakce vroucí při 46 až 48 °C/6,7 Pa se získá 28,5 g methyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-formylcyklopropankarboxylátu.

Příklad 9

Příprava ($\pm$)-trans-methyl-3-[(E,Z)-2-methoxyvinyl]-2-dimethylcyklopropankarboxylátu

Natriumhydrid získaný promytím 9,6 g 50% olejové disperze n-hexanem k odstranění oleje se suspenduje ve 150 ml suchého dimethylsulfoxidu čerstvě destilovaného nad hydridem vápníku, suspenze se v atmosféře suchého dusíku 5 hodin míchá při teplotě 38 až 40 °C, načež se k ní za udržování reakční teploty vnějším chlazením na cca 20 stupňů Celsia během 15 minut přidá roztok 68,8 g methoxymethyl-trifenylfosfoniumchloridu ve 200 ml suchého dimethylsulfoxidu. Roztok takto vzniklého ylidu se za míchání přikape k roztoku 28,5 g čerstvě destilovaného methyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-formylcyklopropankarboxylátu v 50 mililitrech dimethylsulfoxidu, přičemž se reakční teplota během 2 hodin udržuje zhruba na 20 °C.

Výsledná směs se dalších 30 minut míchá, načež se nechá 72 hodiny stát při teplotě místnosti. Po přidání 1 500 ml vody se směs extrahuje jednou 1 000 ml a dvakrát 500 ml diethyletheru, extrakty se spojí, promyjí se třikrát vždy 300 ml vody a vysuší se bezvodým síranem hořečnatým. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku a zbytek se trituruje s petroletherem (150 ml frakce o teplotě varu 60 až 80 °C). Nerozpustný podíl se odfiltruje a filtrát se odpaří na žlutý olejovitý zbytek o hmotnosti 29,0 g, který se podrobí destilaci za sníženého tlaku.

Získá se 21,4 g methyl-($\pm$)-trans-3-[(E,Z)-2-methoxyvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu o teplotě varu 64 °C/6,7 Pa.

$^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform, hodnoty δ):

1,13 (singlet),
1,24 (singlet),
1,26 (singlet),
1,4 (multiplet),
1,9 (multiplet),
2,3 (multiplet),
3,5 (singlet),
3,6 (singlet),
3,66 (singlet),
4,1 (dva dublety),
4,56 (dva dublety),
6,0 (dvojité dublet),
6,4 (dublet).

[Podle integrace signálů se jedná o směs (E) a (Z) isomerů v poměru 2 : 1.]

IC (kapalný film):

2 960, 1 730, 1 650, 1 440, 1 270, 1 235,
1 170, 920 cm^{-1} .

Příklad 10

Tento příklad ilustruje přípravu směsi methyl-($\pm$)-trans-3-[(E,Z)-2-dimethylamino-1-formylvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu a methyl-($\pm$)-trans-3-[(E,Z)-1-formyl-2-methoxyvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu

K směsi 29,5 ml dimethylformamidu a 100 mililitrů 1,2-dichlorethanu se za míchání při teplotě místnosti přikape roztok 12,0 ml fosforylchloridu v 10,0 ml 1,2-dichlorethanu. Po skončeném přidávání se směs míchá ještě 15 minut, pak se ochladí na 15 °C a po částech se k ní přidá roztok 10,0 g methyl-($\pm$)-trans-3-[(E,Z)-2-methoxyvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu v 80 ml 1,2-dichlorethanu. Výsledná směs se nechá 16 hodin stát při teplotě místnosti, načež se k ní přidá 150 g bezvodého uhlíkatu draselného a led.

Po odeznění exothermní reakce se směs extrahuje dvakrát vždy 300 ml methylenchloridu, extrakty se spojí, promyjí se 300 mililitry vody a vysuší se bezvodým síranem hořečnatým. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku a zbylý olej se k odstranění těkavých komponent zahřívá na teplotu 55 °C/6,7 Pa.

Získá se 10,3 g směsi obsahující malé množství methyl-($\pm$)-trans-3-[(E,Z)-1-formyl-2-methoxyvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu a převládající množství methyl-($\pm$)-trans-3-[(E,Z)-1-dimethylamino-1-formylvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu (A).

¹H-NMR (deuteriochloroform, hodnoty δ):
(A)

1,0 (singlet),
1,05 (singlet),
1,27 (singlet),
1,30 (singlet),
2,0 (multiplet),
3,18 (singlet),
3,37 (singlet),
3,68 (singlet),
3,70 (singlet),
6,75 (široký singlet),
8,35 (široký singlet),
8,8 (singlet).

[Podle integrace signálů jde o směs (E) a (Z) isomerů v poměru 2 : 1.]

IČ (parafinová suspenze):

2 960, 2 720, 1 730, 1 600, 1 450, 1 410,
1 280, 1 230, 1 175 cm⁻¹.

Příklad 11

Tento příklad ilustruje přípravu methyl-($\pm$)-trans-3-(2-cyklohexylpyrimidin-5-yl)-cyklopropankarboxylátu

K směsi 1,0 g methyl-($\pm$)-trans-3-[(E,Z)-2-dimethylamino-1-formylvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu (ve formě produktu z příkladu 10, obsahujícího malý podíl methyl-($\pm$)-trans-3-[(E,Z)-1-formyl-2-methoxyvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu, 1,08 g cyklohexanoylamidinu a 8 ml methanolu se za míchání při teplotě místnosti přikape 3,2 ml 2M roztoku methoxidu sodného v methanolu. Výsledná směs se 3,5 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí na teplotu místnosti, vylije se do 200 ml vody a extrahuje se dvakrát vždy 200 ml diethyletheru.

Spojené extrakty se promyjí 50 ml vody, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým, rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku a olejovitý zbytek se vyčistí chromatografií na sloupci silikagelu za použití směsi 3 objemových dílů methylenchloridu a 1 objemového dílu diethyletheru jako elučního činidla.

Získá se 790 mg methyl-($\pm$)-trans-3-[(E,Z)-2-dimethylamino-1-formylvinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu.

¹H-NMR (deuteriochloroform, hodnoty δ):

1,0 (singlet, 3H),
1,4 (singlet, 3H),
1,2 až 1,8 (široký signál, 10H),
1,95 (dublet, 1H),
2,5 (dublet, 1H),
2,8 (široký signál, 1H),
3,7 (singlet, 3H),
8,5 (singlet, 2H).

IČ (kapalný film):

2 940, 2 860, 1 730, 1 600, 1 500, 1 440,
1 290, 1 175 cm⁻¹.

Příklad 12

Analogickým postupem jako v příkladu 7, pouze s tím rozdílem, že se namísto ethanolu použije methanol, se 790 mg produktu z příkladu 11 převede na 750 mg ($\pm$)-trans-3-(2-cyklohexylpyrimidin-5-yl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny o teplotě tání 128 až 130 °C.

IČ (parafinová suspenze):

3 500 až 2 200 (široký pás), 1 710, 1 550,
1 340, 1 290, 1 260, 1 190, 1 120 cm⁻¹.

Hmotnostní spektroskopie: M⁺ = 274.

Příklad 13

Za použití analogických postupů jako v příkladu 11 se z příslušných amidinů připraví rovněž následující sloučeniny:

- (i) Methyl-($\pm$)-trans-3-(2-prop-2-ylpyrimidin-5-yl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát.

$^1\text{H-NMR}$ (deuterochloroform, hodnoty δ):

0,98 (singlet, 3H),
1,30 (singlet, 3H),
1,38 (singlet, 3H),
1,40 (singlet, 3H),
1,95 (doublet, 1H),
2,25 (doublet, 1H),
3,2 (multiplet, 1H),
3,75 (singlet, 1H),
8,48 (singlet, 2H);

IČ (kapalný film):

2 980, 1 735, 1 595, 1 550, 1 440, 1 340,
1 260, 1 175, 830 cm^{-1} .

- (ii) Methyl-($\pm$)-trans-3-(2-cyklopropylpyrimidin-5-yl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát.

$^1\text{H-NMR}$ (deuterochloroform, hodnoty δ):

0,96 (singlet, 3H),
1,05 (multiplet, 4H),
1,40 (singlet, 3H),
1,95 (doublet, 1H),
2,2 (multiplet, 1H),
2,5 (doublet, 2H),
3,75 (singlet, 3H),
8,4 (singlet, 2H);

IČ (kapalný film):

3 010, 2 960, 1 730, 1 600, 1 550, 1 470,
1 445, 1 175, 915 cm^{-1} .

Příklad 14

Tento příklad ilustruje přípravu 3-fenoxycyklopropyltrans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylátu

Směs 500 mg trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylové kyseliny, 552 mg 3-fenoxycyklopropylbenzylbromidu, 304 mg bezvodého uhličitanu draselného a 10 ml acetonu se nejprve 2 hodiny zahřívá za míchání k varu pod zpětným chladičem a pak se nechá 16 hodin stát při teplotě místnosti. Vyloučená pevná sraženina se odfiltruje a filtrát se zahustí odpařením za sníženého tlaku. Olejovitý zbytek se podrobí kapalinové chromatografii s vysokou rozlišovací schopností, za použití sloupce silikagelu a směsi 100 objemových dílů dichlormethanu a 2 objemových dílů ethylacetátu jako elučního činidla.

Jako produkt se získá 800 mg olejovitého 3-fenoxycyklopropyltrans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopro-

pankarboxylátu, jehož totožnost byla potvrzena NMR a IČ spektroskopii.

$^1\text{H-NMR}$ (deuterochloroform, hodnoty δ):

0,98 (singlet, 3H),
1,40 (singlet, 12H),
2,02 (doublet, 1H),
2,56 (doublet, 1H),
5,15 (singlet, 2H),
6,8 až 7,5 (multiplet, 9H).

IČ (kapalný film):

2 960, 1 730, 1 590, 1 490, 1 260, 1 220,
1 160 cm^{-1} .

Hmotnostní spektroskopie: $M^+ = 430$.

Příklad 15

Analogickým postupem jako v příkladu 14 se z odpovídající karboxylové kyseliny a benzylbromidu získá 4-methyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzyltrans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát ve formě bezbarvého oleje.

$^1\text{H-NMR}$ (deuterochloroform, hodnoty δ):

0,99 (singlet, 3H),
1,39 (singlet, 12H),
1,96 (doublet, 1H),
2,30 (multiplet, 3H),
2,56 (doublet, 1H),
5,28 (singlet, 2H),
8,48 (singlet, 2H).

IČ (kapalný film):

2 960, 1 740, 1 495, 1 420, 1 290, 1 155,
1 075 cm^{-1} .

Hmotnostní spektroskopie: $M^+ = 424$.

Analogickým postupem jako v předcházejících příkladech lze získat rovněž následující estery:

- (a) 6-fenoxypyridin-2-ylmethyltrans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát.

$^1\text{H-NMR}$ (deuterochloroform, hodnoty δ):

1,01 (singlet, 3H),
1,41 (singlet, 12H),
2,08 (doublet, 1H),
2,58 (doublet, 1H),
5,18 (singlet, 2H),
6,7 až 7,8 (multiplet, 8H),
8,50 (singlet, 2H).

IČ (kapalný film):

2 960, 1 730, 1 600, 1 580, 1 490, 1 540,
1 250, 1 160 cm^{-1} .

Hmotnostní spektroskopie: $M^+ = 431$.

(b) 2-methyl-3-fenylbenzyl-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát.

$^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform, hodnoty δ):

0,99 (singlet, 3H),
1,40 (singlet, 12H),
2,06 (doublet, 1H),
2,25 (singlet, 3H),
2,60 (doublet, 1H),
5,27 (singlet, 2H),
7,1 až 7,5 (multiplet, 8H),
8,50 (singlet, 2H).

IC (kapalný film):

2 960, 1 730, 1 485, 1 420, 1 160, 760, 705 cm^{-1} .

Hmotnostní spektroskopie: $M^+ = 428$.

(c) α -kyan-3-fenoxybenzyl-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát.

$^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform, hodnoty δ):

0,99 (singlet),
1,04 (singlet),
1,35 (singlet),
1,39 (singlet),
1,45 (singlet),
2,05 (multiplet),
2,6 (multiplet),
6,42 (singlet),
6,44 (singlet),
7,26 (multiplet),
8,46 (singlet),
8,50 (singlet).

(Podle integrace signálů se jedná o směs diastereoisomerů v poměru 2 : 1.)

IC (kapalný film):

2 960, 1 740, 1 590, 1 485, 1 250, 1 140, 695 cm^{-1} .

Hmotnostní spektroskopie: $M^+ = 455$.

(d) 1-kyan-1-(6-fenoxypyrid-2-yl)methyl-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát.

$^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform, hodnoty δ):

1,00 (singlet),
1,02 (singlet),
1,35 (singlet),
1,40 (singlet),
2,1 (multiplet),
2,6 (multiplet),
6,4 (tři singlety),
6,9 (doublet),

7,2 (multiplet),
7,8 (dvojitý doublet),
8,50 (dva singlety).

(Podle integrace signálů se jedná o směs diastereoisomerů v poměru 1 : 1.)

IC (kapalný film):

2 960, 1 745, 1 595, 1 490, 1 450, 1 260, 1 140, 695 cm^{-1} .

Hmotnostní spektroskopie: $M^+ = 456$.

(e) 4-methoxymethyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)-pyrimidin-5-yl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát.

$^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform, hodnoty δ):

0,99 (singlet, 3H),
1,40 (dva singlety, 12H),
1,95 (doublet, 1H),
2,55 (doublet, 1H),
3,40 (singlet, 3H),
4,50 (multiplet, 2H),
5,30 (multiplet, 2H),
8,50 (singlet, 2H).

IC (parafinová suspenze):

1 735, 1 595, 1 490, 1 295, 1 150, 910, 880, 770 cm^{-1} .

Hmotnostní spektroskopie: $M^+ = 454$.

(f) ($\pm$)-1-(6-fenoxypyrid-2-yl)ethyl-($\pm$)-trans-2,2-dimethyl-3-[2-(2-methylprop-2-yl)pyrimidin-5-yl]cyklopropankarboxylát.

$^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform, hodnoty δ):

1,0 (singlet),
1,33 (singlet),
1,40 (singlet),
1,5 (singlet),
1,8 (singlet),
2,05 (dva doublety),
2,50 (dva doublety),
5,85 (kvartet),
6,7 (doublet),
7,2 (multiplet),
7,65 (dvojitý doublet),
8,50 (dva singlety).

(Podle integrace signálů se jedná o směs diastereoisomerů v poměru 3 : 2.)

IC (kapalný film):

2 980, 1 730, 1 600, 1 580, 1 445, 1 260, 1 170, 990, 700 cm^{-1} .

Hmotnostní spektroskopie: $(\text{MH}^+) = 446$.

[g] 2-methyl-3-fenylbenzyl- $(\pm)$ -trans-2,2-dimethyl-3-(2-prop-2-ylpyrimidin-5-yl)cyklopropankarboxylát.

$^1\text{H-NMR}$ (deuterochloroform, hodnoty δ):

0,99 (singlet, 3H),
1,30 (singlet, 3H),
1,38 (singlet, 3H),
1,42 (singlet, 3H),
2,1 (dublet, 1H),
2,25 (singlet, 3H),
2,65 (dublet, 1H),
3,2 (multiplet, 1H),
5,27 (singlet, 2H),
7,3 (multiplet, 8H),
8,49 (singlet, 2H).

$\text{I}\bar{\text{C}}$ (kapalný film):

2 980, 1 730, 1 595, 1 550, 1 425, 1 240,
1 165, 740, 710 cm^{-1} .

[h] $(\pm)$ -1-kyan-1-(6-fenoxypyrid-2-yl)methyl- $(\pm)$ -trans-2,2-dimethyl-3-(2-prop-2-ylpyrimidin-5-yl)cyklopropankarboxylát.

$^1\text{H-NMR}$ (deuterochloroform, hodnoty δ):

1,00 (singlet),
1,03 (singlet),
1,31 (singlet),
1,36 (singlet),
1,38 (singlet),
1,42 (singlet),
2,05 (multiplet),
2,60 (multiplet),
3,2 (multiplet),
6,35 (široký singlet),
6,9 (dublet),

7,3 (multiplet),
7,8 (dvojitý dublet),
8,5 (dva singlety).

(Podle integrace jde o směs stejných dílů diastereoisomerů.)

$\text{I}\bar{\text{C}}$ (kapalný film):

2 980, 1 745, 1 595, 1 580, 1 450, 1 280,
1 150, 745, 700 cm^{-1} .

(i) $(\pm)$ -1-kyan-1-(6-fenoxypyrid-2-yl)methyl- $(\pm)$ -trans-2,2-dimethyl-3-(2-cyklopropylpyrimidin-5-yl)cyklopropankarboxylát.

$^1\text{H-NMR}$ (deuterochloroform, hodnoty δ):

1,0 (singlet),
1,03 (multiplet),
1,06 (singlet),
1,34 (singlet),
1,42 (singlet),
2,0 (dva dublety),
2,2 (multiplet),
2,8 (multiplet),
6,4 (singlet),
6,9 (dublet),
7,3 (multiplet),
7,8 (dvojitý dublet),
8,35 (dva singlety).

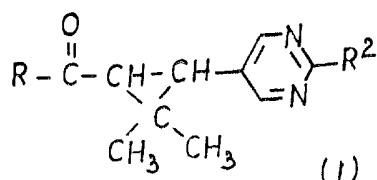
(Podle integrace signálů jde o směs stejných dílů diastereoisomerů.)

$\text{I}\bar{\text{C}}$ (kapalný film):

3 010, 2 940, 1 750, 1 600, 1 450, 1 260,
1 150, 910, 800, 700 cm^{-1} .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

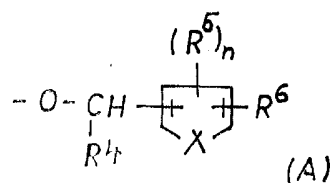
Způsob výroby insekticidně a akaricidně účinných esterů pyrimidin-5-ylcyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I



ve kterém

R^2 představuje alkylovou skupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, rozvětvenou na α -uhlíku a

R představuje zbytek obecného vzorce A



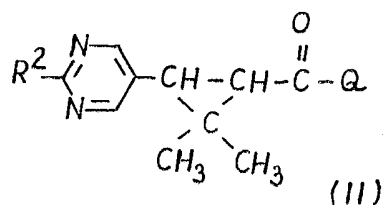
ve kterém

X znamená kyslík, síru, vinylenovou skupinu nebo zbytek vzorce $-\text{CR}^5=\text{Y}-$, kde Y představuje atom dusíku nebo skupinu R^5 ,

R^4 znamená atom vodíku, methylovou skupinu, kyanoskupinu nebo ethinylovou skupinu,

jednotlivé substituenty R^5 jsou vybrány ze skupiny zahrnující atom vodíku, atomy halogenů a alkylové skupiny obsahující do 4 atomů uhlíku, popřípadě substituované halogenem, a

R^6 znamená atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu obsahující do 4 atomů uhlíku, alkenylovou skupinu obsahující do 6 atomů uhlíku, fenylovou skupinu, fenoxyskupinu nebo benzylovou skupinu, nebo fenylovou, fenoxyllovou či benzylovou skupinu substituovanou halogenem nebo alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, vyznačující se tím, že se kyselina obecného vzorce II



ve kterém

R^2 má shora uvedený význam a

Q znamená hydroxylovou skupinu, nebo její sůl s alkalickým kovem nechá reagovat s halogenidem obecného vzorce VII



ve kterém

Q^1 představuje atom halogenu a

R^1 představuje shora definovaný zbytek R bez kyslíkového atomu, jímž je tento zbytek navázán, nebo s kvartérní amoniovou solí odvozenou od tohoto halogenidu a terciárního aminu.