

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 27148

(54) Nouveaux dérivés de cyclopropane, procédés pour leur préparation et leur application.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 F 7/18 // A 01 N 53/00.

(22) Date de dépôt..... 19 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Suisse, 21 décembre 1979, n° 11407/79-8; 20 juin 1980, n° 4751/80-4
et 27 octobre 1980, n° 7995/80-3.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 28 du 10-7-1981.

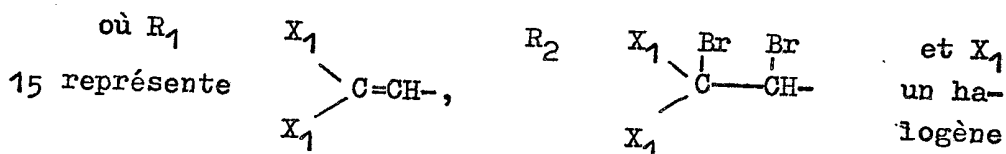
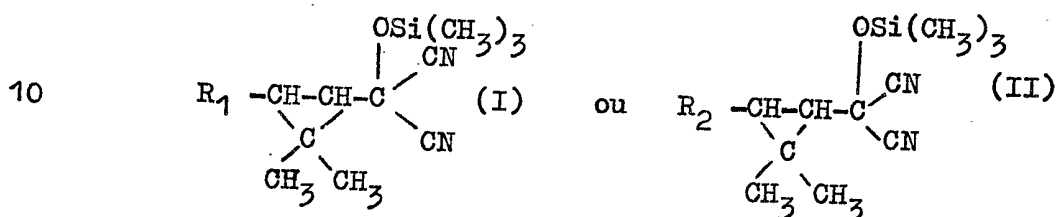
(71) Déposant : CIBA-GEIGY AG, résidant en Suisse.

(72) Invention de : Peter Ackermann, Jozef Drabek, Saleem Farooq, Laurenz Gsell et Rudolf Wehrli.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

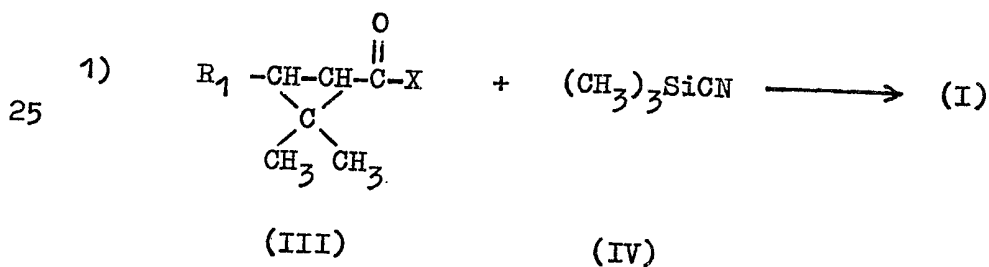
(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne des dérivés de 1-dicyano-triméthylsiloxy)-méthyl-2,2-diméthyl-cyclopropane, des procédés pour leur préparation et leur application comme produits intermédiaires pour la préparation de composés biocides. Les dérivés de 1-dicyano-triméthylsiloxy)-méthyl-2,2-diméthyl-cyclopropane répondent à la formule

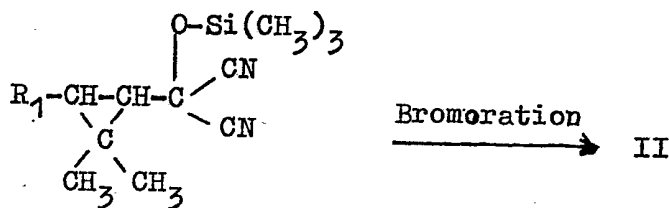


20 Sous le terme halogène, il faut comprendre le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, mais en particulier le chlore ou le brome.

On prépare les composés de formules I et II par des procédés connus, par exemple comme suit :



2)



5

(I)

Dans la formule III, R_1 a la même signi-
 10 fication que dans la formule I et X représente un chlo-
 re ou un brome.

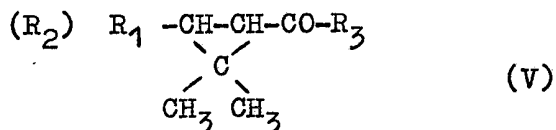
Les procédés 1 et 2 se déroulent à une tem-
 pérature réactionnelle comprise entre 0 et 110°C, de
 préférence entre 10 et 80°C, à une pression normale ou
 augmentée et de préférence dans un solvant ou diluant
 15 inerte. Comme solvant ou diluant inerte on peut employer
 par exemple les éthers comme le diéthyléther, le dipro-
 pyléther, le dioxanne, le diméthoxyéthane et le tétrahy-
 drofuranne ; les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques
 ainsi qu'halogénés, en particulier le benzène, le toluè-
 20 ne, le xylène, le chloroforme et le chlorobenzène.

Les produits de départ de formules III et
 IV sont connus ou peuvent être préparés de manière ana-
 logue à des procédés connus.

Les composés de formules I et II se présen-
 25 tent sous forme de mélange de différents isomères opti-
 quement actifs lorsqu'on n'utilise pas, dans la prépara-
 tion, de produits de départ uniformément optiquement
 actifs. Les différents mélanges d'isomères peuvent être
 dédoublés par des procédés connus pour donner les isomères
 30 isolés. Sous les composés de formules I et II on comprend
 aussi bien les isomères isolés que leurs mélanges.

Les composés de formules I et II sont des
 produits intermédiaires pour la préparation des esters
 d'acide cyclopropanofique, actifs comme insecticides et

acaricides, de formule



5 où R_1 et R_2 ont la même signification que pour les formules I et II et où R_3 représente un radical alcool connu dans la chimie des pyréthroides.

Les propriétés des composés de formule V sont décrites dans la littérature cf. par exemple :

10 Nature 246, 169-170 (1973) ; Nature 248, 710-711 (1974) ; Proceedings 7th British insecticide and fungicide Conference, 721-728 (1973) ; Proceedings 8th British Insecticide and fungicide Conference, 373-78 (1975) ; J. Agr. Food Chem. 23, 115 (1973) ; Brevet américain

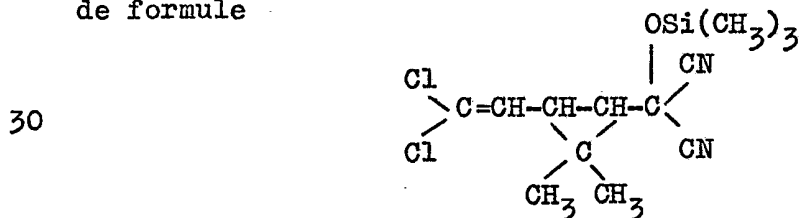
15 N° 3 961 070 ; Demandes de brevet publiées en Allemagne sous les Nos 2 553 991, 2 439 177, 2 326 077, 2 641 648.

20 - EXEMPLE 1 - Préparation de 1-dicyano-triméthylsiloxy)-méthyl-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropane

On verse goutte à goutte 15 g de chlorure de l'acide 3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylique sous un gaz inerte sec dans 15 ml de

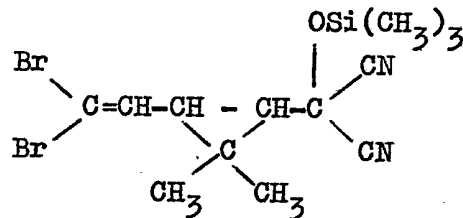
25 cyanure de triméthylsilyle. On agite la solution pendant 16 h à 20°C.

Après distillation on obtient le composé de formule



avec un indice de réfraction de $n_D^{20} = 1,4765$ et un point d'ébullition de 75-80°C/0,1 Torr. De manière analogue on prépare également le composé suivant :

5



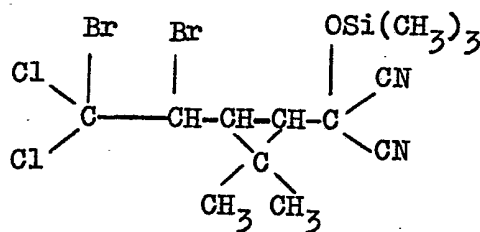
10 RMN 6,1 et 6,4 ppm (d, 1H)
1-2 ppm (m, 6H)
0,3 ppm (s, 9H)

15 - EXEMPLE 2 - Préparation de 1-(dicyano-triméthylsiloxy)-méthyl-2,2-diméthyl-3-(1,2-dibromo-2,2-dichloréthyl)-cyclopropane

On chauffe à 70°C sous azote 4,7 g de 1-(dicyano-triméthylsiloxy)-méthyl-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropane (selon l'Exemple 1) dans 30 ml de tétrachlorure de carbone. Dans cette solution on verse goutte à goutte 2,4 g de brome, dissous dans 3 ml de tétrachlorure de carbone. On agite encore le mélange réactionnel pendant 2 h à 70°C après addition d'une pincée d'azo-bis-isobutyronitrile.

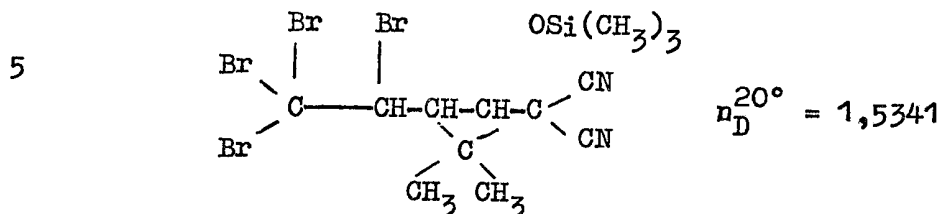
25 Après distillation dans un tube à boules (température du four 120°C/0,1 Torr) on obtient le composé de formule

30



avec un indice de réfraction de $n_D^{20} = 1,5200$.

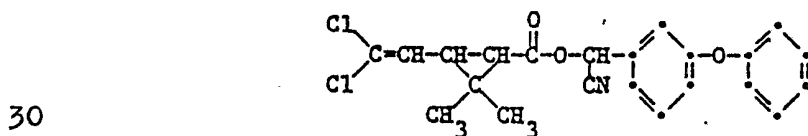
De manière analogue on prépare également le composé suivant



10 - EXEMPLE 3 - Préparation de α -cyano- β -phénoxybenzyl-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropan-1-carboxylate

Dans une solution de 1 g de 1-(dicyano-
15 triméthylsiloxy)-méthyl-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichloro-
vinyl)-cyclopropane et 0,64 g de phénoxy-benzaldéhyde
dans 3 ml de tétrahydrofurane on ajoute 10 mg de fluo-
rure de tétrabutylammonium. $3H_2O$. Après avoir laissé re-
poser pendant 18 h à 20°C on dilue avec de l'éther, on
20 lave la phase organique avec une solution à 10% de
carbonate de potassium, une solution de dicarbonate de
potassium et de la saumure, on sèche avec du sulfate de
magnésium.

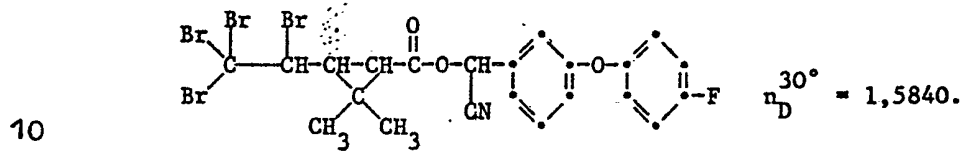
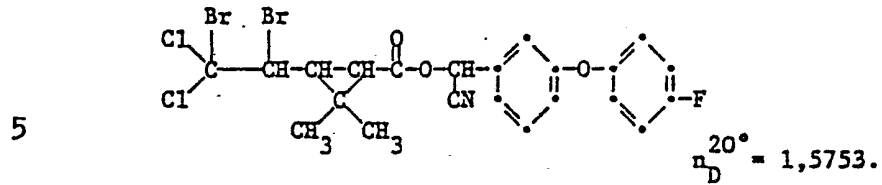
Après avoir retiré le solvant et chromato-
25 graphié avec de l'hexane/tétrahydrofurane 85:5 comme
éluant, on obtient le composé de formule



avec un indice de réfraction de $n_D^{20} = 1,5680$.

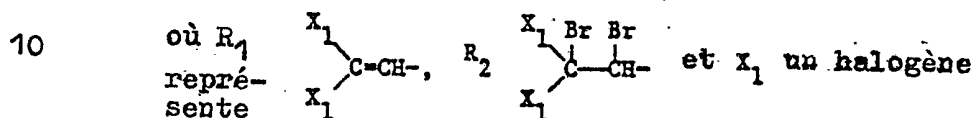
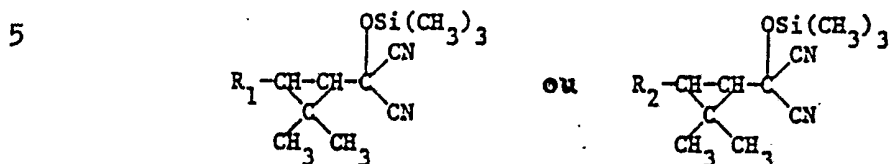
Avec le composé selon l'exemple 2 et le
3-(p-fluorophénoxy)-benzaldéhyde on obtient de manière

analogue les composés de formules

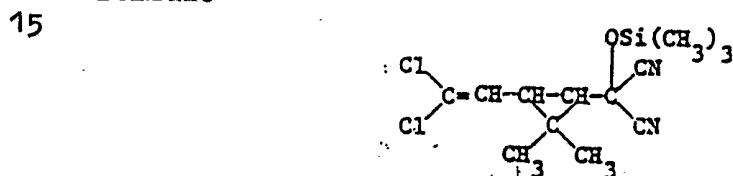


REVENDEICATIONS

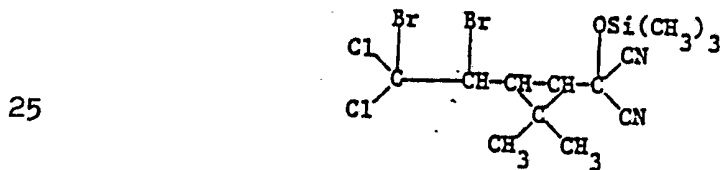
1) Dérivé de 1-dicyano-triméthylsiloxo)-
méthyl-2,2-diméthyl-cyclopropane de formule



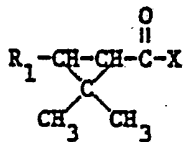
2) Composé selon la revendication 1 de
formule



20 3) Composé selon la revendication 1 de
formule



30 4) Procédé de préparation de composés
selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait
réagir un composé de formule

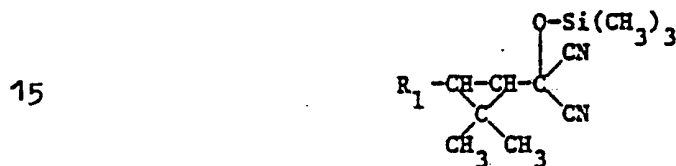


5

où R_1 a la même signification que dans la revendication 1 et où X représente un chlore ou un brome, et le composé de formule



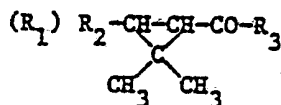
b) on brome un composé de formule



15

5) Application de composés selon la revendication 1 à la préparation de composés de formule

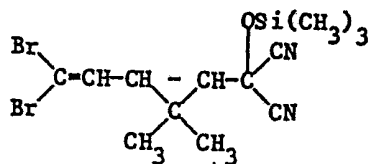
20



25 où R_1 et R_2 ont la même signification que dans la revendication 1 et où R_3 représente un radical alcool connu dans la chimie des pyréthroides.

6) Composé selon la revendication 1 de formule

30



7) Composé selon la revendication 1 de
formule

5

