



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(21) Patentansøgning nr.: 2337/82

(22) Indleveringsdag: 24 maj 1982

(41) Alm. tilgængelig: 27 nov 1982

(44) Fremlagt: 09 okt 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 maj 1981 GB 8116033

(51) Int.Cl.⁴ C 07 C 121/75

(71) Ansøger: *SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; Carel van Bylandtlaan 30; Haag, NL

(72) Opfinder: Derek Alexander *Wood; GB

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af cyclopropancarboxylsyreesterderivater

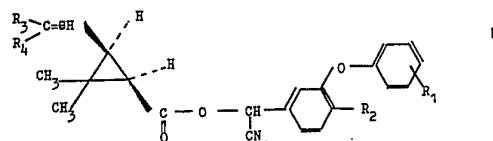
(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1356087

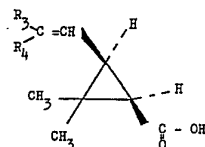
(57) Sammendrag:

2337-82

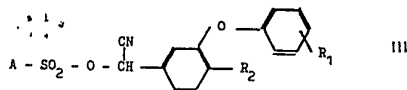
Et pyrethroidinsecticid I



hvor R₁ og R₂ er hydrogen eller halogen; R₃ og R₄ er chlor, brom eller methyl; og de to hydrogenatomer på cyclopropanringen er i cis-konfiguration, fremstilles ved at neutralisere en syre II



med en vandopløselig base og derefter i nærværelse af en faseoverføringskatalysator omsætte med et α-cyanobenzylarylsulfonat III



hvor A er en eventuelt substitueret arylgruppe, opløst i et i det væsentlige med vand ikke-blandbart organisk opløsningsmiddel.

Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af syntetiske pyrethroidinsecticidestere ved omsætning af et cyanobenzylarylsulfonat med en cyclopropancarboxylsyre.

5 Britisk patentskrift nr. 1.540.632 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af syntetiske pyrethroidinsecticidestere indeholdende en i 3-stillingen substitueret α -cyanobenzylgruppe som alkoholholden ved, at en 3-substitueret benzaldehyd (fx 3-phenoxybenzaldehyd) omsættes med det passende acylchlorid eller -bromid (fx 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylchlorid) i nærværelse af vand, et 10 vandopløseligt cyanid, et i det væsentlige med vand ikke-blandbart aprot opløsningsmiddel og en faseoverføringskatalysator.

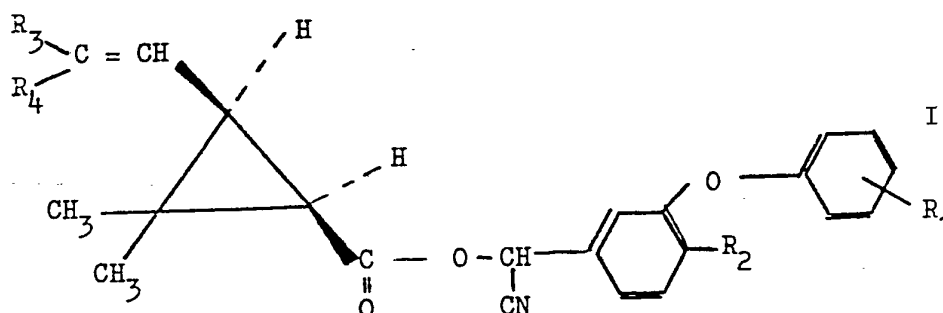
15 Britisk patentskrift nr. 1.559.799 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af lignende syntetiske pyrethroidinsecticidestere, ved hvilken den hensigtsmæssige syre (fx 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylsyre) neutraliseres med en vandopløselig base og derefter omsættes med en opløsning af et α -cyano-3-phenoxybenzylhalogenid i et i det væsentlige med vand ikke-blandbart organisk opløsningsmiddel i nærværelse af en faseoverføringskatalysator.

20 Syntetiske pyrethroidinsecticidestere, som er α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-disubstitueret vinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylater, har otte mulige isomerer, eftersom cyclopropanringen i syredelen indeholder to asymmetriske centre, og der eksisterer et tredje asymmetrisk centrum i alkoholholden. I almindelighed findes overlegen pesticid virkning blandt de forbindelser, der har cis-konfiguration omkring cyclopropanringen, som beskrevet af Itaya et al. i "Synthetic Pyrethroids", ACS Symposium Series 42, side 45-54, og den isomer, der har den største pesticide virkning, er i almindelighed den isomer, der af bekvemmelighedsgrunde betegnes 1R-cis-S-isomeren, hvor 1R-cis betegner konfigurationen i syredelen og S betegner konfigurationen i 25 alkoholholden, som beskrevet af Elliott et al. i Nature, bind 248, side 710-711 (1974).

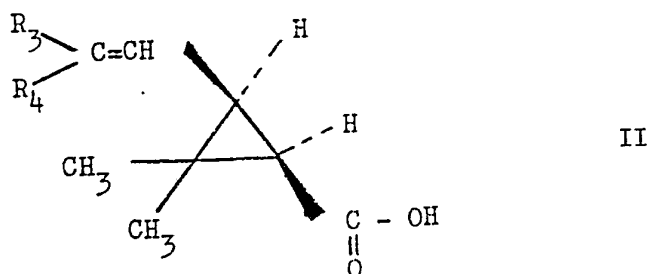
Selv om fremgangsmåderne ifølge de ovennævnte to britiske patentskrifter begge giver udmærkede resultater er fremgangsmåden ifølge britisk patentskrift nr. 1.540.632 økonomisk set mere attraktiv,

eftersom den som udgangsmateriale anvender det kommercielt tilgængelige 3-phenoxybenzaldehyd. Når cis- α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat fremstilles ud fra ren cis-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylsyre ved fremgangsmåden ifølge britisk patentskrift nr. 1.540.632 har det vist sig, at produktet typisk er 95 vægtprocent ren ester, der indeholder cis/trans-isomererne i et vægtforhold på 95:5. Hvis dette produkt anvendes direkte ved fremgangsmåden beskrevet i britisk patentskrift nr. 2.075.011, har det maksimale udbytte vist sig at være 65 vægtprocent 95% ren 1:1-blanding af 1R-cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af esteren.

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer en syntesevej til fremstilling af sådanne pyrethroidinsecticider, som letter produktion i særdeles højt udbytte (over 95%) af den eller de mere aktive cis-isomerer med den almene formel I

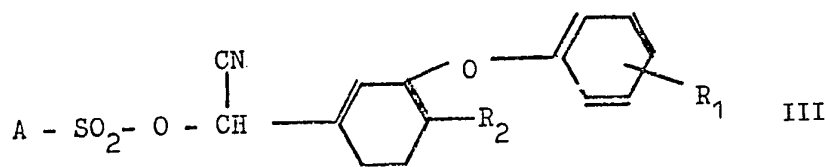


i hvilken de to hydrogenatomer på cyclopropanringen er i cis-konfiguration, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at en syre med den almene formel II



neutraliseres med en vandopløselig base og derefter, i nærværelse af en faseoverføringskatalysator, omsættes med en opløsning, i et i det væsentlige med vand ikke-blandbart organisk opløsningsmiddel, af et α -cyano-benzylarylsulfonat med den almene formel III

5



i hvilke formler I-III A er en eventuelt substitueret arylgruppe; hver af grupperne R_1 og R_2 uafhængigt af hinanden er hydrogen eller halogen; og hver af grupperne R_3 og R_4 uafhængigt af hinanden er chlor, brom eller methyl.

Fra britisk patentskrift nr. 1.356.087 kendes fremgangsmåde til fremstilling af visse pyrethroidesterinsecticider ved omsætning af den relevante cyclopropanocarboxylsyre med det relevante α -cyano-benzylsulfonat i nærværelse af en base og et organisk opløsnings-
 15 middel. I modsætning til fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse angiver modholdet imidlertid ikke anvendelse af en fase-overføringskatalysator, ligesom modholdet i øvrigt kun beskæftiger sig med fremstilling af racemiske forbindelser.

20 Endvidere har fremgangsmåden ifølge opfindelsen den fordel frem for de øvrige ovenfor nævnte kendte processer, at den er i stand til at give produkter med et indhold på over 99% cis-isomer og i udbytter på op til 99%.

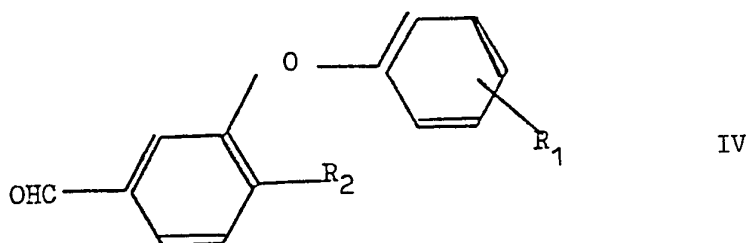
A kan fx være en phenylgruppe substitueret med én eller flere substituenter valgt uafhængigt af hinanden blandt halogen, nitro, og
 25 alkyl og alkoxy med fortrinsvis 1-6 carbonatomer og eventuelt halogenerede, fortrinsvis med fluor, chlor eller brom, og A er bekvemt phenyl substitueret med én eller flere methylgrupper. Fordelagtigt er A en tolylgruppe.

R_1 er fordelagtigt hydrogen eller brom, og R_2 er fordelagtigt hydrogen eller fluor, idet mindst én af grupperne R_1 og R_2 er hydrogen. R_1 og R_2 er især begge hydrogen. R_3 og R_4 er fortrinsvis begge chlor.

Ved anvendelse af en neutraliseret syre med den almene formel II ved
 5 omsætning med et α -cyanobenzylarylsulfonat med den almene formel III har det vist sig muligt at bibeholde cis-konfigurationen i det væsentlige fuldstændigt ved fremstilling af pyrethroidinsecticidet med den almene formel I.

Syren med almene formel II kan hensigtsmæssigt neutraliseres ved
 10 anvendelse af en vandopløselig uorganisk base såsom natrium- eller kaliumhydrogencarbonat, -carbonat eller -hydroxid. Den uorganiske base er fordelagtigt natriumhydrogencarbonat eller kaliumhydrogencarbonat.

α -Cyanobenzylarylsulfonater med den almene formel III kan fremstilles
 15 ved en fremgangsmåde, hvor benzaldehyd med den almene formel IV



i hvilken R_1 og R_2 er som defineret ovenfor, omsættes med et alkali-
 20 metalcyanid og et aarylsulfonylhalogenid med formlen $A-SO_2-Hal$, i hvilken A er som defineret ovenfor, og Hal er fluor, brom eller fortrinsvis chlor.

Denne fremgangsmåde udføres bekvemt i nærværelse af vand, et i det væsentlige med vand ikke-blandbart organisk opløsningsmiddel og en
 25 faseoverføringskatalysator. Foretrukne alkalimetalcyanider er kaliumcyanid og, især, natriumcyanid.

Faseoverføringskatalysatoren kan være et hvilket som helst reagens, der vil accelerere interfaserreaktioner i vandig/organiske tofase-systemer, hvorhos sådanne særlig hensigtsmæssige katalysatorer omfatter kvaternære ammonium- og phosphoniumforbindelser. Ud fra almen-
5 økonomiske betragtninger foretrækkes det at anvende kvaternære ammoniumforbindelser. Eksempler på hensigtsmæssige kvaternære ammoniumforbindelser omfatter tetraalkylammoniumhalogenider, fx tetra-n-butylammoniumbromid, tetra-n-butylammoniumchlorid, cetyltrimethylammoniumbromid og methyltri(C₈₋₁₀-alkyl)ammoniumchlorider, samt methyl-tri-2-methylphenylammoniumchlorid. Som faseoverføringskatalysator kan alternativt anvendes de makrocycliske polyethere kendt som "kroneethere". Disse forbindelser samt deres fremstilling er beskrevet i litteraturen, fx i Tetrahedron Letters nr. 18 (1972) side 1793-1796, og benævnes sædvanligvis ud fra det totale antal atomer, der
15 danner den makrocycliske ring, sammen med antallet af oxygenatomer i denne ring. Således betegnes den makrocycliske polyether, hvis formelle kemiske navn er 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecan, som "18-crown-6". Andre typer forbindelser, der kan anvendes som faseoverføringskatalysator omfatter kvaternære ammoniumanionbytterharpikser (hensigtsmæssigt på hydroxylform).
20

Den anvendte katalysatorkoncentration kan variere meget, men ved lave koncentrationer (fx 1 molprocent eller mindre) kræves en højere reaktionstemperatur for at fuldføre esterificeringsreaktionen inden for et acceptabelt tidsrum, medens anvendelsen af højere koncentrationer
25 (fx over 10 molprocent) naturligvis forøger omkostningerne for den katalysator, der er nødvendig for at fremstille en given mængde ester. Fx vil anvendelsen af 5 molprocent katalysator ved 65-70°C føre til en reduktion i reaktionstiden på 20-30 gange sammenlignet med de samme reaktantkoncentrationer ved stuetemperatur, og reduktion af
30 katalysatorkoncentrationen til 1 molprocent forøger reaktionstiden 2-3 gange. Valget af reaktionstemperatur og katalysatorkoncentration er således afhængig af hinanden, og valget vil i ethvert tilfælde afhænge af de lokaløkonomiske faktorer. Det vil være klart for fagfolk, at reaktionsbeholderens art og omøringshastigheden er andre faktorer,
35 der skal tages hensyn til ved fastlæggelsen af optimale reaktionsbetingelser.

Foretrukne i det væsentlige med vand ikke-blandbare organiske opløsningsmidler, enten ved fremstillingen af forbindelserne med den almene formel I eller ved fremstillingen af cyanobenzylarylsulfonatprecursorerne med den almene formel III, omfatter benzen, toluen, petroleumsethere, xylener, trimethylbenzen, carbontetrachlorid og petroleum.

Opfindelsen illustreres nærmere ved følgende eksempler:

EKSEMPEL 1

A) Fremstilling af α -cyano-3-phenoxybenzyl-p-toluensulfonat

10 En opløsning af 198 g 3-phenoxybenzaldehyd (1,0M) og 190,5 g p-toluensulfonylchlorid (1,0M) i 200 ml toluen blev omrørt under en nitrogenatmosfære og afkølet til 0°C. En opløsning af 51 g natriumcyanid (1,04M) og 1,5 g tetra-n-butylammoniumbromid (0,005M) i 200 ml vand tilsattes dråbevis i løbet af 45 minutter. Efter omrøring i
15 yderligere 1 time ved 0-5°C skiltes den organiske fase fra og blev vasket med 2 x 100 ml vand. Toluenet afdampedes, og tilbage blev 395 g af en orange olie, som efter krystallisation af 600 ml ethanol ved 15°C gav α -cyano-3-phenoxybenzyl-p-toluensulfonat i form af et svagt cremefarvet krystallinsk fast stof (341 g, 89,9%), smeltepunkt
20 56-57°C.

B) Fremstilling af cis- α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat ud fra α -cyano-3-phenoxybenzyl p-toluensulfonat

Til en opløsning af 65,6 g kaliumcarbonat (0,475M) i 450 ml vand
25 sattes 199 g cis-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylsyre (0,95M). 900 ml toluen, 13,5 g tetra-n-butylammoniumbromid (0,05M) og 341 g α -cyano-3-phenoxybenzyl p-toluensulfonat (0,9M); fremstillet som beskrevet under A ovenfor) sattes til den omrørte blanding, som derefter opvarmedes til 70°C i 3 timer. Blandingen afkølede til omgivelsestemperatur, og den organiske fase
30 skiltes fra, blev vasket med 2 x 200 ml vandig kaliumcarbonatopløs-

ning og 2 x 200 ml vand, inddampedes og afluftedes under vakuum, hvilket gav cis- α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat som en svagt gul olie (364 g, 97,3%) indeholdende mindre end 1% trans-isomerer.

- 5 Renheden af cis- α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylatet bekræftedes ved anvendelse af fremgangsmåden beskrevet i britisk patentskrift nr. 2.075.011. Således opløstes 364 g af den gule olie i 550 ml triethylamin og omrørtes ved 15°C. Det udkrystalliserede bundfald filtreredes fra, blev vasket med
- 10 50 ml kold triethylamin og 100 ml kold hexan og tørret, hvilket gav 268 g af et hvidt krystallinsk fast stof med smeltepunkt 83-84,5°C indeholdende 95 vægtprocent af en 1:1-blanding af 1R-cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat.
- 15 Opløsningsmidlet afdampedes fra filtratet, og remanensen (95 g) opløstes i 150 ml triethylamin og behandledes som ovenfor, hvilket gav yderligere 41,4 g hvidt krystallinsk fast stof med smeltepunkt 82-84°C indeholdende 95 vægtprocent af en 1:1-blanding af 1R-cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat.
- 20

Ved to behandlingstrin opnåedes således en 95% ren 1:1-blanding af 1R-cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat i et udbytte på 85% beregnet på vægten af den gule olie.

25 EKSEMPEL 2

- Til en opløsning af 555 g kaliumcarbonat (4,02M) i 3800 ml vand sættes 1680 g cis-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylsyre (8,04M). 7600 ml toluen, 115 g tetra-n-butylammoniumbromid (0,4M) og 2902 g α -cyano-3-phenoxybenzyl-p-toluensulfonat (7,65M;
- 30 fremstillet som beskrevet i eksempel 1 A) ovenfor) sættes til den omrørte blanding, der derefter opvarmedes til 70°C i 5 timer. Blandingen afkøledes til omgivelsestemperaturen, og den organiske fase

skiltes fra, blev vasket to gange med vandig kaliumcarbonatopløsning og to gange med vand, inddampedes og afluftedes under vakuum, hvorved man fik cis- α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat som en gul olie (3130 g, 99%) indeholdende
5 mindre end 1% trans-isomerer.

Denne gule olie (3130 g) opløstes i 4650 ml triethylamin og omrørtes ved 15°C i 24 timer. Det udkrystalliserede bundfald filtreredes fra, blev vasket med 750 ml kold triethylamin og 1000 ml kold hexan og tørret, hvilket gav 173 g af et hvidt krystallinsk fast stof med et
10 smeltepunkt på 81-83°C og indeholdende 94 vægtprocent af en 1:1-blanding af 1R-cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.

Opløsningsmidlet afdampedes fra filtratet, og remanensen opløstes i 2000 ml triethylamin og behandledes som ovenfor, hvilket gav yderligere 864 g hvidt krystallinsk fast stof med et smeltepunkt på 81,5-83,5°C og indeholdende 94 vægtprocent af en 1:1-blanding af 1R-cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
15

Koncentrering af filtratet og omrøring ved 15°C i 48 timer muliggjorde udvinding af yderligere 96 g hvidt krystallinsk fast stof med et smeltepunkt på 82,5-84°C og indeholdende 95 vægtprocent af en 1:1-blanding af 1R-cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.
20

I tre behandlingstrin opnåedes således en 94% ren 1:1-blanding af 1R-cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat i et udbytte på 86,2% beregnet på basis af vægten af den gule olie.
25

EKSEMPEL 3-6

Til en opløsning af en uorganisk base i 50 ml vand sættes 22 g cis-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylsyre (0,105M). 100 ml toluen, 1,6 g tetra-n-butylammoniumbromid (5 molprocent beregnet
30

på cyclopropancarboxylsyren) og 37,9 g α -cyano-3-phenoxybenzyl p-toluensulfonat (0,1M) sættes til den omrørte blanding, der derefter opvarmedes til 40-45°C i 24 timer. Reaktionsblandingen behandlede derefter som beskrevet i eksempel 1, hvilket gav cis- α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat som

5 en svagt gul olie indeholdende mindre end 1% trans-isomerer.

De anvendte baser, mængden af disse og de opnåede udbytter er vist i tabel 1:

Tabel 1

Base	Basemængde	Udbytte (g)
Natriumhydroxid	4,2 g 0,105 M	39,4
Kaliumcarbonat	7,25 g 0,0525 M	41,0
15 Kaliumcarbonat	14,5 g 0,105 M	38,75
Natriumhydrogencarbonat	8,82 g 0,105 M	41,3

EKSEMPEL 7-9

Ved at følge fremgangsmåden beskrevet i eksempel 6 (dvs. natriumhydrogencarbonat som base), men under anvendelse af forskellige faseoverføringskatalysatorer (1,6 g i hvert tilfælde) og omrøring ved

20 40-45°C, indtil reaktionen var løbet til ende (bestemt ved tyndtlagschromatografi), fik man cis- α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat som en svagt gul olie inde-

25 holdende mindre end 1% trans-isomerer som vist i tabel 2:

Tabel 2

Faseoverføringskatalysator	Reaktionstid (timer)	Udbytte (g)
ADOGEN® 464	30	41,7
Cetyltrimethylammoniumbromid	50	40,85

Tetrabutylammoniumbromid	22	41,0
--------------------------	----	------

ADOGEN® 464 (fra Aldrich Chemical Company) er en blanding af methyltri(C₈₋₁₀-alkyl)ammoniumchlorider, $n_D^{20} = 1,4665$.

5 EKSEMPEL 10-11

Ved anvendelse af fremgangsmåden beskrevet i eksempel 9, men under anvendelse af 100 ml carbontetrachlorid i stedet for toluen og anvendelse af 1,6 g tetrabutylammoniumbromid som katalysator fik man cis- α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat som en svagt gul olie indeholdende mindre end 1% trans-isomerer som vist i tabel 3:

Tabel 3

15	Reaktionstemperatur (°C)	Reaktionstid	Udbytte (g)
			(timer)
	40-45	20	41,25
	63-66	3	39,9

20 SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL

Cis- α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat fremstilledes ved fremgangsmåden beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.540.632 på følgende måde: En opløsning af 980 g natriumcyanid (20M) og 0,5 g tetrabutylammoniumbromid (0,01M) i 3835 ml vand sættes til en omrørt blanding af 3305 g 3-phenoxybenzaldehyd (16,69M) og cis-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonylchlorid i 17 liter toluen i løbet af 3 timer, medens temperaturen af blandingen blev holdt i området 10-12°C.

Blandingen omrørtes i 7 timer, der tilsattes yderligere 11 g tetrabutylammoniumbromid (0,22M), og blandingen omrørtes natten over. Den vandige fase fjernedes fra blandingen, og den organiske fase blev vasket successivt med 5%'s vandig kaliumcarbonatopløsning og med demineraliseret vand og inddampet under reduceret tryk, hvilket gav 5 α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (7,0 kg) som en svagt gul olie, som ved højtryksvæskechromatografi viste sig at indeholde 95% cis-isomerer:5% trans-isomerer (vægtprocent).

- 10 Denne 95:5-blanding af cis- og trans-isomerer blev underkastet processen beskrevet i britisk patentskrift nr. 2.075.011. Således opløstes den gule olie i 10,5 liter triethylamin, og der omrørtes ved 15°C i 5 dage. Det dannede krystallinske bundfald filtreredes fra, blev vasket med kold triethylamin og kold hexan og tørret, hvilket 15 gav 4,5 kg af et hvidt krystallinsk fast stof med smeltepunkt 83,5-85,5°C og indeholdende 95 vægtprocent af en 1:1-blanding af 1R-cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat.

- Oppløsningsmidlet afdampedes fra filtratet, og remanensen (2,5 kg) 20 opløstes i 3,75 liter triethylamin, omrørtes i 21 dage ved 15°C og behandledes som ovenfor beskrevet for at isolere det hvide krystallinske faste stof, der androg 25 g, havde et smeltepunkt på 83,5-85,5°C og indeholdt 95 vægtprocent af en 1:1-blanding af 1R- cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat. 25

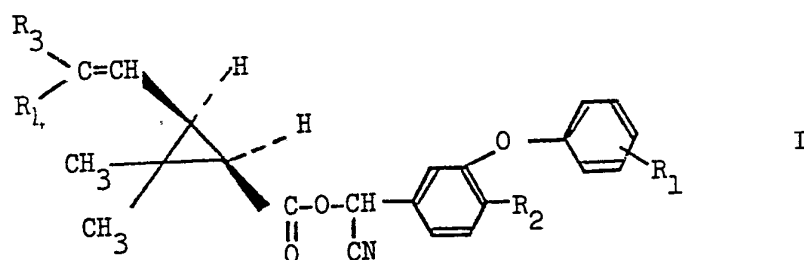
I to behandlingstrin opnåedes således den 95% rene 1:1-blanding af 1R-cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat i et totaludbytte på kun 65% regnet på basis af vægten af den gule olie.

- 30 Lignende eksperimenter, i hvilke den gule olie indeholdt 6% og 10% trans-isomerer gav tilsvarende totaludbytter af 95% ren 1:1-blanding af 1R-cis-S- og 1S-cis-R-isomererne af α -cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat på henholdsvis

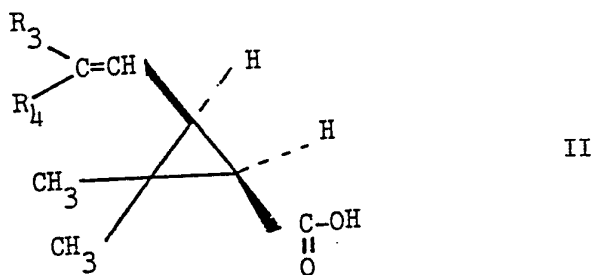
kun 63 og 36 vægtprocent beregnet på basis af vægten af de gule olier.

PATENTKRAV

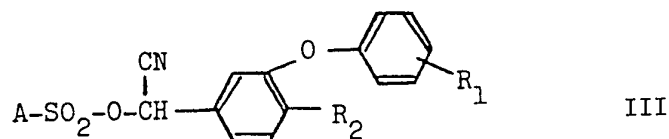
1. Fremgangsmåde til fremstilling af et
5 cyclopropancarboxylsyrederivat med den almene formel I



- i hvilken R_1 og R_2 uafhængigt af hinanden er hydrogen eller halogen;
10 R_3 og R_4 uafhængigt af hinanden er chlor, brom eller methyl; og i hvilken de to hydrogenatomer på cyclopropanringen er i cis-konfiguration,
k e n d e t e g n e t ved, at en syre med den almene formel II



- i hvilken R_3 og R_4 er som defineret ovenfor, neutraliseres med en vandopløselig base og derefter i nærværelse af en faseoverføringskatalysator omsættes med et α -cyanobenzylarylsulfonat
20 med den almene formel III



5 i hvilken R_1 og R_2 er som defineret ovenfor, og A er en eventuelt substitueret arylgruppe, opløst i et i det væsentlige med vand ikke-blandbart organisk opløsningsmiddel.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at R_1 og R_2 begge er hydrogen, og R_3 og R_4 begge er chlor.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2,
k e n d e t e g n e t ved, at A er en tolylgruppe.

4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3,
k e n d e t e g n e t ved, at faseoverføringskatalysatoren er en kvaternær ammoniumforbindelse eller en makrocyclisk polyether.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4,
k e n d e t e g n e t ved, at faseoverføringskatalysatoren er et tetraalkylammoniumhalogenid.

6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-5,
k e n d e t e g n e t ved, at det organiske opløsningsmiddel er toluen eller carbontetrachlorid.