

ELJÁRÁS CIKLOPROPÁNKARBOXILÁTOK GYÁRTÁSÁRA

Kivonat

A találmány tárgya eljárás az (1) általános képletű ciklopropánkarboxilátok előállítására, amely abban áll, hogy egy (2) általános képletű ciklopropánkarboxilsavat egy (3) általános képletű monohidroxivegyülettel reagáltatnak a periódusos rendszer 4. csoportjába tartozó elemet tartalmazó katalizátorvegyület jelenlétében, ahol

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom, adott esetben szubsztituált alkilcsoport, adott esetben szubsztituált alkenilcsoport, adott esetben szubsztituált alkinilcsoport vagy adott esetben szubsztituált arilcsoport; és

R^6 jelentése adott esetben szubsztituált alkilcsoport vagy adott esetben szubsztituált arilcsoport.

Katalizátorvegyületként például cirkónium-, hafnium- vagy titánvegyület, különösen Lewis-aciditással rendelkező vegyület, így például cirkónium-tetraklorid, cirkónium-alkoxid vagy cirkonocénvegyület alkalmazható.

(1), (2), (3)

R^1

ELJÁRÁS CIKLOPROPÁNKARBOXILÁTOK GYÁRTÁSÁRA

A találmány tárgya eljárás ciklopropánkarboxilátok gyártására.

Jelenleg is ismert egy módszer karboxilsav-észter gyártására egy karboxilsavból és egy alkoholból protonsavkatalizátor alkalmazásával. Leírtak továbbá egy gyártási módszert katalizátorként kén-sav használatával a 9-188649 sz. japán közrebocsátási iratban, és közöltek egy módszert p-toluolszulfonsav mint katalizátor alkalmazásával a 11-228491 sz. japán közrebocsátási iratban.

Az erős aciditással rendelkező ásványi sav vagy szerves sav alkalmazásával járó módszerek azonban jelentős színeződést idéznek elő mellékreakciók következtében; ezen okból kifolyólag ezek a módszerek nem járnak szükségszerűen jó hatásfokkal ipari gyártási eljárások céljára.

A találmány szerint egy ciklopropánkarboxilát célszerűen gyártható dehidratációs reakció útján egy ciklopropánkarboxilsavból és egy alkoholból az alábbiakban meghatározott katalizátor jelenlétében.

A találmány szerint a következők válnak lehetővé:

eljárás az (1) általános képletű ciklopropánkarboxilátok előállítására, ami abban áll, hogy

egy (2) általános képletű ciklopropánkarboxilsavat egy (3) képletű monohidroxivegyülettel reagáltatunk olyan vegyület jelenlétében, amely az elemek periódusos rendszerének 4. csoportjába tartozó elemet tartalmaz,

ahol az (1) és (2) képletben

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül

hidrogénatom, halogénatom,

adott esetben szubsztituált alkilcsoport,

adott esetben szubsztituált alkenilcsoport,

adott esetben szubsztituált alkinilcsoport,

adott esetben szubsztituált arilcsoport; és

a (3) képletben

R^6 jelentése

adott esetben szubsztituált alkilcsoport vagy

adott esetben szubsztituált arilcsoport.

A halogénatom vagy a „halogén” elnevezés a leírásban fluor-atomot, klóratomot, brómatomot vagy jódatomot jelent az R^1 -től R^6 -ig terjedő csoportokban (az alábbiakban röviden: R^1 - R^6 csoportokban).

Az adott esetben szubsztituált alkilcsoport és az adott esetben szubsztituált alkenilcsoport egyenes láncú, elágazó vagy gyűrűs lehet.

Az alkenil vagy alkinil az R^1 - R^6 csoportokban és azok a szubsztituensek, amelyek azokban jelen lehetnek, ugyanazt a csoportot jelentik, mint amit az R^1 - R^6 csoportokra vonatkozóan az alábbiakban definiálunk.

Az R^1 - R^6 csoportok jelentésében szereplő arilcsoport és az „aryl”, amely az arilcsoportot szubsztituensként foglalja magában, mint az ariloxi-csoportban vagy a halogénariloxi-csoportban, 6-14 szénatomos arilcsoportot jelent, amilyen például a fenil-, bifenil-, naftil-, vagy antracenil-csoport.

A (2) képletű ciklopropánkarboxilsavban, valamint az (1) képletű ciklopropánkarboxilátban lévő R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és R^5 jelentését az alábbiakban magyarázzuk.

Az R^1 , R^2 , R^3 , R^4 vagy R^5 jelentései között szereplő, adott esetben szubsztituált alkilcsoport például egy 1-10 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butyl-, szek-butyl-, terc-butyl-, n-pentil-, n-hexil-, ciklohexil-, n-heptil-, n-oktil-, n-nonil-,

n-decil- és mentilcsoport lehet.

Az R^1 , R^2 , R^3 , R^4 vagy R^5 jelentései között szereplő, adott esetben szubsztituált alkenilcsoport például 2-5 szénatomos alkenilcsoport, így vinil-, 1-metilvinil-, 1-propenil-, 2-metil-1-propenil-, 1-butenil-, vagy 3-metil-2-butenil-csoport lehet.

Az R^1 , R^2 , R^3 , R^4 vagy R^5 jelentése között szereplő alkilcsoport, valamint alkenil- és alkinilcsoportok egymástól függetlenül szubsztituálva lehetnek legalább egy, alábbiakban felsorolt csoporttal:

halogénatom, alkoxics csoport, alkoxikarbonilcsoport, halogénalkoxikarbonilcsoport, arilcsoport, halogéncikloalkilidéncsoport, alkoximinocsoport, alkilszulfonilcsoport, alkilszulfoniloxics csoport és hidroxiszulfonilcsoport.

A halogénnel szubsztituált alkenilcsoportra példa a 2-5 szénatomos halogénalkenilcsoport, így a 2,2-diklórvinil-, 2,2-dibromvinil-, 2-klór-2-fluorvinil-, 2-klór-2-trifluormetilvinil-, valamint a 2-brom-2-tribrommetilvinil-csoport.

Adott esetben szubsztituált alkinilcsoport például a propargilcsoport.

Az alkoxics csoportra példaként szolgálhatnak az 1-4 szénatomos alkoxics csoportok, így a metoxi-, etoxi-, n-propoxi-, izopropoxi-, n-butoxi-, szek-butoxi- vagy terc-butoxics csoport.

Az alkoxikarbonilcsoportra példaként említjük az 1-4 szénatomos alkoxikarbonilcsoportokat, amilyen például a metoxikarbonil-, etoxikarbonil-, n-propoxikarbonil-, izopropoxikarbonil-, n-butoxikarbonil-, szek-butoxikarbonil- vagy terc-butoxikarbonil-csoport.

A halogénalkoxikarbonilcsoportokhoz tartoznak például az 1-4 szénatomos halogénalkoxikarbonilcsoportok, így a 2,2,2-trifluor-1-(trifluormetil)etoxikarbonil-csoport.

Előnyös arilcsoport például a fenil-, az 1-naftil-, valamint a 2-naftilcsoport.

A halogéncikloalkilidéncsoportba tartoznak például a 3-5 szénatomos halogéncikloalkilidéncsoportok, így a difluorciklopropilidéncsoport.

Az alkoxiiminocsoportba tartoznak például az 1-3 szénatomos alkoxiiminocsoportok, így a metoxiimino-, etoxiimino- és n-propoxiiminocsoport.

Az alkilszulfonilcsoportra példaként szolgálnak az 1-4 szénatomos alkilszulfonilcsoportok, így a metilszulfonil-, etilszulfonil-, n-propilszulfonil-, izopropilszulfonil- és a terc-butilszulfonilcsoport.

Az alkilszulfoniloxicsoportokhoz tartoznak például az 1-4 szénatomos alkilszulfoniloxicsoportok, így a metilszulfoniloxi-, etilszulfoniloxi-, n-propilszulfoniloxi-, izopropilszulfoniloxi-, valamint a terc-butilszulfoniloxicsoport.

A (2) képletű ciklopropánkarboxilsav bármely optikai izomert vagy azok keverékét magában foglalja.

A (2) képletű ciklopropánkarboxilsav sajátos példái az alábbiak:

ciklopropánkarboxilsav,

2-fluorciklopropánkarboxilsav,

2,2-diklórciklopropánkarboxilsav,

2,2-dimetil-3-(dimetoximetil)ciklopropánkarboxilsav,

2,2,3,3-tetrametilciklopropánkarboxilsav,

2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciklopropánkarboxilsav,

2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilsav,

2,2-dimetil-3-(3-metil-2-butenil)ciklopropánkarboxilsav,

2,2-dimetil-3-(2,2-diklórvinil)ciklopropánkarboxilsav,

2,2-dimetil-3-(2,2,2-triklóretil)ciklopropánkarboxilsav,

2,2-dimetil-3-(2-klór-2-fluorvinil)ciklopropánkarboxilsav,

2,2-dimetil-3-(2-brómvinil)ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-(2,2-dibrómvinil)ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-(1,2,2,2-tetrabrómetil)ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-(1,2-dibróm-2,2-diklóretil)ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-(2-klór-3,3,3-trifluor-1-propenil)ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-[3,3,3-trifluor-2-(trifluormetil)-1-propenil]ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-(2-fenil-1-propenil)ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-(2-fenilvinil)ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-(2-metil-3-fenil-2-butenil)ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-[(2,2-difluorciklopropilidén)metil]ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-[2-(terc-butoxikarbonil)vinil]ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-[2-fluor-2-(metoxikarbonil)vinil]ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-[2-fluor-2-(etoxikarbonil)vinil]ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-[2-fluor-2-(terc-butoxikarbonil)vinil]ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-{2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormetil)etoxikarbonil]vinil}ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-(2-aza-2-metoxivinil)ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-(4-aza-4-metoxi-3-metilbut-1,3-dienil)ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-{2[(terc-butil)szulfonil]-2-(terc-butoxikarbonil)vinil}ciklopropánkarboxilsav,
2,2-dimetil-3-[2,2,2-tribróm-1-(metilszulfoniloxi)etil]ciklo-

propánkarboxilsav,

2,2-dimetil-3-[2,2-dibróm-2-(hidroxiszulfinil)-1-(metoxi)etil]-
ciklopropánkarboxilsav,

2,2-dimetil-3-[2,2,2-tribróm-1-(metilszulfoniloxi)etil]ciklo-
propánkarboxilsav,

2-metil-2-etil-3-(1-propenil)ciklopropánkarboxilsav,

2,2-dietil-3-(2,2-diklórvinil)ciklopropánkarboxilsav és

2-metil-2-fenil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilsav.

A fentiek közül előnyös a 2,2-dimetil-3-(2,2-diklórvinil)ciklopropánkarboxilsav és a 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilsav.

A következőkben leírást adunk a (3) képletű monohidroxi-vegyületekről.

Az R^6 jelentései között szereplő, adott esetben szubsztituált alkilcsoportok közé tartozik például:

az 1-10 szénatomos alkilcsoport, amely adott esetben szubsztituálva lehet egy alábbi csoporttal:

halogénatom, cianocsoport, nitrocsoport, alkenilcsoport, halogénalkenilcsoport, alkinilcsoport, vagy

aril- vagy heterociklusos csoport, amely adott esetben szubsztituálva lehet legalább egy alábbi csoporttal:

alkilcsoport, halogénalkilcsoport,

alkoxics csoport, halogénalkoxics csoport,

alkoxialkilcsoport,

alkenilcsoport, alkinilcsoport,

arilcsoport, ariloxics csoport,

halogénariloxics csoport, aralkilcsoport (például 7-8 szén-

atomos aralkilcsoport, így benzil-, fenetilcsoport),

acilcsoport (például 1-2 szénatomos acilcsoport, így

formil- vagy acetilcsoport),
 halogénaciloxicsoport (például trifluoracetiloxialkilcsoport),
 aminocsoport és halogénatom; vagy

R^6 jelentése:

1- vagy 2-indanilcsoport, amely alkinilcsoporttal vagy aril- vagy heteroarilcsoporttal (például öt- vagy hattagú hetero-arilcsoporttal, így tienilcsoporttal) szubsztituálva lehet; vagy
 cikloalkenilcsoport (például ciklopentenilcsoport), amely legalább egy, alábbi csoporttal szubsztituálva van: oxocsoport, alkilcsoport, alkenilcsoport és alkinilcsoport [például a 4-hidroxi-3-metil-2-(2-propenil)-2-ciklopentén-1-on vagy a 4-hidroxi-3-metil-2-(2-propinil)-2-ciklopentén-1-on].

Az „alkil” megjelölés, amelyet az R^6 és szubsztituensei meghatározásában az alkil-, halogénalkil- és alkoxialkilcsoportokkal kapcsolatban használunk, 1-14 szénatomos alkilcsoportra vonatkozik.

Az 1-14 szénatomos alkilcsoportok közé tartozik például a metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, szek-butil-, terc-butil-, n-pentil-, neopentil-, n-hexil-, n-oktil-, n-nonil-, n-decil-, undecil-, dodecil-, tridecil- és tetradecilcsoport.

A halogénalkilcsoportra példaként szolgál a fluoretil-, difluoretil-, trifluoretil- és tetrafluoretilcsoport.

Az alkoxi-, halogénalkoxi- és alkoxialkilcsoportokkal kapcsolatban használt „alkoxi” megjelölés e leírásban fentebb meghatározott 1-4 szénatomos alkoxicsoportot foglalja magában.

A fentebb hivatkozott alkenilcsoportok közé tartozik például a 2-5 szénatomos alkenilcsoport (például vinil-, 1-propenil-, 1-metil-2-

-propenil-, 1-butenil- és 2-pentén-2-il-csoport). Az a haloalkenilcsoport, amely az R^6 jelentései között szereplő alkilcsoporton van, ugyanazt a haloalkenilcsoportot jelenti, mint amelyet az R^1 - R^5 csoportok jelentései között szereplő haloalkenilcsoporttal kapcsolatban leírtunk.

Olyan alkinilcsoport, amely az R^6 jelentései között szereplő alkilcsoporton jelen lehet, egy 2-5 szénatomos alkinilcsoport (például etinil-, propinil-, butinil- vagy pentinilcsoport).

Az adott esetben szubsztituált heterociklusos csoportok közé tartozik például a furilcsoport, izoxazolilcsoport, pirrolilcsoport, tiazolilcsoport, imidazolidin-2,4-dion-csoport, 4,5,6,7-tetrahidroizoindolcsoport, indolcsoport és piridilcsoport; további különleges példák a fenoxifurilcsoport, benzilfurilcsoport, propargilfurilcsoport, metilizoxazolilcsoport, trifluormetiltiazolilcsoport, trifluormetoxitiazolilcsoport, propinilpirrolilcsoport, propinildioxoimidazolidinilcsoport, dioxotetrahidroizoindolilcsoport, oxotiazolilcsoport, valamint a halogénpiridilcsoport.

Az R^6 jelentései között szereplő, adott esetben szubsztituált arilcsoportok közé tartozik az adott esetben fenil-, alkinilcsoporttal, acilcsoporttal, alkil- vagy alkoxicssoporttal, vagy halogénatommal szubsztituált arilcsoport.

A (3) általános képletű monohidroxivegyületek közé tartozik például – az alkil-alkohol elnevezését követve – az aralkil-alkohol, az aril-alkohol és ezekhez hasonló alkoholok.

Az alkil-alkoholok jellemző példái közé tartozik a metil-alkohol, etil-alkohol, n-propil-alkohol, izopropil-alkohol, n-butil-alkohol, szek-butil-alkohol, terc-butil-alkohol, n-pentil-alkohol, neopentil-alkohol, n-hexil-alkohol, n-oktil-alkohol és az n-decil-alkohol.

A (3) általános képletű alkoholvegyületek különleges példái

azok a vegyületek, ahol R^6 jelentése halogénatommal szubsztituált alkilcsoport, például a fluoretil-alkohol, difluoretil-alkohol, trifluoretil-alkohol és tetrafluoretil-alkohol.

A (3) képletű alkoholvegyületek különleges példái azok a vegyületek is, ahol R^6 jelentése alkenil-, halogénalkenil- vagy alkinil-csoporttal szubsztituált metilcsoport, például a 4-metilhept-4-en-1-in-3-ol, vagy a 4-fluorhept-4-en-1-in-3-ol.

A (3) képletű alkoholvegyületek jellemző példái azok is, ahol R^6 jelentése a fentiek szerinti, adott esetben szubsztituált heterociklusos csoporttal szubsztituált metil- vagy etilcsoport, például:

2-furilmetil-alkohol, 3-furilmetil-alkohol,
(5-fenoxi-3-furil)metil-alkohol,
(5-benzil-3-furil)metán-1-ol,
[5-(difluormetil)-3-furil]metán-1-ol,
5-propargilfurfuril-alkohol,
(5-metilizoxazol-3-il)metán-1-ol,
1-[2-(trifluormetil)-1,3-tiazol-4-il]prop-2-in-1-ol,
1-[2-(trifluormetoxi)-1,3-tiazol-4-il]prop-2-in-1-ol,
1-[1-prop-2-inil-5-(trifluormetil)pirrol-3-il]prop-2-in-1-ol,
(1-prop-2-inilpirrol-3-il)metán-1-ol,
3-(hidroximetil)-1-propinilimidazolidin-2,4-dion,
2-(hidroximetil)-4,5,6,7-tetrahidroizoindol-1,3-dion,
[1-(2-propinil)pirrol-3-il]metán-1-ol,
5-(hidroximetil)-4-metil-(2-propinil)-1,3-tiazolin-2-on,
(1-prop-2-inil-2-metilindol-3-il)metán-1-ol,
[1-prop-2-inil-2-(trifluormetil)indol-3-il]metán-1-ol és
(2,3,6-trifluor-4-piridil)metán-1-ol.

A (3) képletű alkoholvegyületek különleges példái olyan vegyületek, ahol R^6 jelentése legalább egy, a fentiek szerint szub-

szituált arilcsoporttal, cianocsoporttal vagy alkinilcsoporttal szubsztituált metil- vagy etilcsoportot jelent. E vegyületek közé tartoznak például az olyan aralkil-alkoholok, mint a

benzil-alkohol, 2-metil-3-fenilbenzil-alkohol,
2,3,5,6-tetrafluorbenzil-alkohol,
2,3,5,6-tetrafluor-4-metilbenzil-alkohol,
2,3,5,6-tetrafluor-4-metoxibenzil-alkohol,
2,3,5,6-tetrafluor-4-(metoximetil)benzil-alkohol,
2,3,5,6-tetrafluor-4-propargilbenzil-alkohol,
2,3,5,6-tetrafluor-4-(difluormetil)benzil-alkohol,
2,3,5,6-tetrafluor-4-(difluormetoxi)benzil-alkohol,
2,3,5,6-tetrafluor-4-(2,2,2-trifluoracetiloxi)metilbenzil-alkohol,
4-(trifluormetil)benzil-alkohol,
2,3,4,5-tetrafluor-6-metilbenzil-alkohol,
3-fenilbenzil-alkohol, 2,6-diklórbenzil-alkohol,
3-fenoxibenzil-alkohol,
2-hidroxi-2-(3-fenoxifenil)etánnitril,
2-hidroxi-2-[4-(metoximetil)fenil]etánnitril,
2-[3-(4-klórfenoxi)fenil]-2-hidroxietánnitril,
2-(4-amino-2,3,5,6-tetrafluorfenil)-2-hidroxietánnitril,
2-(4-fluor-3-fenoxifenil)-2-hidroxietánnitril,
(2-metilfenil)metil-alkohol,
(3-metilfenil)metil-alkohol,
(4-metilfenil)metil-alkohol,
(2,3-dimetilfenil)metil-alkohol,
(2,4-dimetilfenil)metil-alkohol,
(2,5-dimetilfenil)metil-alkohol,
(2,6-dimetilfenil)metil-alkohol,
(3,4-dimetilfenil)metil-alkohol,

(2,3,4-trimetilfenil)metil-alkohol,
 (2,3,5-trimetilfenil)metil-alkohol,
 (2,3,6-trimetilfenil)metil-alkohol,
 (3,4,5-trimetilfenil)metil-alkohol,
 (2,4,6-trimetilfenil)metil-alkohol,
 (2,3,4,5-tetrametilfenil)metil-alkohol,
 (2,3,4,6-tetrametilfenil)metil-alkohol,
 (2,3,5,6-tetrametilfenil)metil-alkohol,
 (pentametilfenil)metil-alkohol,
 (etilfenil)metil-alkohol, (n-propilfenil)metil-alkohol,
 (izopropilfenil)metil-alkohol,
 (n-butilfenil)metil-alkohol,
 (szek-butilfenil)metil-alkohol,
 (terc-butilfenil)metil-alkohol,
 (n-pentilfenil)metil-alkohol,
 (neopentilfenil)metil-alkohol,
 (n-hexilfenil)metil-alkohol,
 (n-oktilfenil)metil-alkohol, (n-decilfenil)metil-alkohol,
 (n-dodecilfenil)metil-alkohol,
 (n-tetradecilfenil)metil-alkohol, naftilmetil-alkohol,
 antraceniometil-alkohol, 1-feniletil-alkohol,
 1-(1-naftil)etil-alkohol, 1-(2-naftil)etil-alkohol,
 (4-prop-2-inilfenil)metán-1-ol és a
 (3-prop-2-inilfenil)metán-1-ol.

Olyan (3) képletű alkoholvegyületek, amelyekben R^6 jelentése 1- vagy 2-indanilcsoport, amelyek szubsztituálva lehetnek egy alkinilcsoporttal vagy aril- vagy heteroarilcsoporttal (például tienilcsoporttal), például a következők:

4-prop-2-enilindán-1-ol, 4-fenilindán-2-ol és a

4-(2-tienil)indán-2-ol.

Az aril-alkoholok csoportjába tartozik például a fenol, 1-naftol, 2-naftol, 4-prop-2-inilfenol, 3-prop-2-inilfenol, 4-hidroxiacetofenon, 4-hidroxibenazaldehid és a fentebb leírt vegyületek, amelyek alkilcsoporttal, alkoxicsoporttal, halogénatommal vagy hasonlókkal szubsztituált aromás gyűrűket tartalmaznak.

Előnyös (3) képletű monohidroxivegyületek a primer alkoholok, például a

benzil-alkohol, pentafluoretil-alkohol, 3,3-dibróm-2-propen-1-ol, perfluorpropil-alkohol, hexafluorizopropil-alkohol, perfluorbutil-alkohol, perfluorpentil-alkohol, perfluorhexil-alkohol, perfluoroktil-alkohol, perfluordecil-alkohol, {1-(2-propinil)-5-(trifluormetil)-4-pirazolil}-metán-1-ol, 1-[1-(2-propinil)-5-(trifluormetil)pirrol-3-il]prop-2-in-1-ol, 1-[2-(trifluormetil)-1,3-tiazol-4-il]prop-2-in-1-ol, 1-[2-(trifluormetoxi)-1,3-tiazol-4-il]prop-2-in-1-ol és a 4-fluorhept-4-en-1-in-3-ol.

Előnyösek az aralkil-alkoholok és a hidroxiciklopentanonvegyületek; és még előnyösebbek a

3-fenoxibenzil-alkohol, 4-hidrox-3-metil-2-(2-propenil)-2-ciklopentén-1-ol és a 4-hidrox-3-metil-2-(2-propinil)-2-ciklopentén-1-on.

A (3) monohidroxivegyületben egy vagy több aszimmetriacentrum lehet jelen, és bármelyik optikai izomer vagy azok keveréke alkalmazható a találmány szerinti eljárásban egy kívánt (1) képletű, optikailag aktív észter gyártására a konfiguráció megtartásával, az alkoholegységben levő aszimmetriacentrum(ok) figyelembevételével.

A (3) képletű monohidroxivegyület feleslegben alkalmazható. Előnyösen a (3) monohidroxivegyületet 1 mol vagy ennél kisebb

mennyiségben alkalmazzuk a (2) képletű ciklopropánkarboxilsavak 1 móljára vonatkoztatva. A reakció befejeződése után a reagálatlan anyagok általában desztillációval, extrakcióval vagy más, ezekhez hasonló műveletek útján regenerálhatók.

A következőkben leírjuk azt a katalizátorvegyületet, amely az elemek periódusos rendszerének 4. csoportjába tartozó elemet tartalmazza.

A katalizátorvegyület például cirkóniumvegyület, titánvegyület, hafniumvegyület és ezekhez hasonló vegyület lehet.

Előnyös katalizátorvegyületek az olyan cirkónium-, titán- és hafniumvegyületek, amelyek Lewis-aciditással rendelkeznek, s amelyek összetétele a (4) képlettel szemléltethető, ahol M jelentése az elemek periódusos rendszerének 4. csoportjába tartozó elem; X és Y jelentése egymástól függetlenül halogénatom, alkoxicsoport, acetylacetonátcsoport, aciloxicsoport vagy aminocsoport, amelyek legfeljebb két alkilcsoporttal szubsztituálhatók; vagy ciklopentadienilcsoport; és m értéke 0 vagy 1, és n értéke 0, 1 vagy 2.

A titán- és hafniumvegyületek jellemző példái közé tartoznak a titán-halogenidek, így a titán-tetrafluorid, titán-tetraklorid, titán-tetrabromid, titán-tetrajodid; titán-acetát, titán-acetylacetonát, titán-etoxid, titán-izopropoxid, titán-n-butoxid, titán-t-butoxid; titán-oxiklorid; titán-amid, így a tetrakis(dimetilamino)titán, tetrakis(diethylamino)titán és ezekhez hasonló vegyületek; titanocén-diklorid, titanocén-dimetoxid, dekametiltitanocén-diklorid; hafnium-halogenidek, így a hafnium-tetrafluorid, hafnium-tetraklorid, hafnium-tetrabromid, hafnium-tetrajodid; valamint a hafnium-acetát, hafnium-acetylacetonát, hafnium-alkoxidok, így a hafnium-etoxid, hafnium-izopropoxid, hafnium-n-butoxid, hafnium-t-butoxid; hafnium-oxiklorid; továbbá a hafnium aminvegyületei, így a tetrakis(dimetilamino)haf-

nium, tetrakis(dietilamino)hafnium és ehhez hasonló vegyületek; valamint a hafnocén-diklorid, hafnocén-dimetoxid és a dekametilhafnocén-diklorid.

A különleges vegyületek közül előnyös a titán-tetraklorid, titán-izopropoxid, titán-diklorid, hafnium-tetraklorid, hafnium-t-butoxid és a hafnocén-diklorid.

A cirkóniumvegyületek jellemző példái a cirkónium-halogenidek, így a cirkónium-tetrafluorid, cirkónium-tetraklorid, cirkónium-tetrabromid, cirkónium-tetrajodid és hasonlóak, valamint a cirkónium-acetát, cirkónium-acetilacetonát, cirkónium-alkoxidok, így a cirkónium-etoxid, cirkónium-izopropoxid, cirkónium-n-butoxid, cirkónium-t-butoxid; cirkónium-oxiklorid; a cirkónium aminvegyületei, így a tetrakis(dimetilamino)cirkónium, a tetrakis(dietilamino)cirkónium és hasonlóak; cirkonocénvegyületek, így a cirkonocén-diklorid, cirkonocén-dimetoxid és dekametilcirkonocén-diklorid.

Előnyös a cirkónium-tetraklorid, a cirkónium-t-butoxid és a cirkonocén-diklorid.

Az elemek periódusos rendszerének 4. csoportjába tartozó elemet tartalmazó vegyületek kereskedelmi forgalomból beszerezhetők mind anhidrid-, mind hidrátformában, előzetes feldolgozás nélkül. Alkalmazható továbbá egy olyan komplex is, amely az elemek periódusos rendszerének 4. csoportjába tartozó elemet tartalmazó vegyületből és egy ligátum-sajátsággal rendelkező vegyületből áll, amilyen például a tetrahidrofuran és a tetrametil-etiléndiamin.

Jóllehet az elemek periódusos rendszerének 4. csoportjába tartozó elemet tartalmazó vegyület bármilyen mennyisége alkalmazható, ez a mennyiség normális körülmények között katalitikus, és előnyösen a (2) ciklopránkarboxilsav 1 móljára vonatkoztatva körülbelül 0,001-től körülbelül 200 mólszázalékig terjed, előnyösebben kö-

rülbelül a 0,1 és 20 mólszázalék közötti tartományban, még előnyösebben körülbelül 0,1 és 10 mólszázalék közötti tartományban van.

A (2) képletű ciklopropánkarboxilsavak és a (3) képletű monohidroxivegyület közötti reakciót a találmány szerinti katalizátor jelenlétében, általában inert gáz, például argon vagy nitrogén védelmében végezzük. E reakció kivitelezhető normál nyomáson, ennél magasabb nyomáson vagy csökkentett nyomáson. Előnyösen a reakciót normál nyomáson vagy csökkentett nyomáson hajtjuk végre. Továbbá előnyös a reakció kivitelezése során a dehidratációs reakció melléktermékeként képződő víz folytonos eltávolítása; a víz a reakciórendszerből például desztillációs módszerrel távolítható el.

A reakció végezhető oldószer nélkül vagy oldószerben. Az e célra alkalmazható oldószerek közé tartoznak a halogénezett szénhidrogének, például a diklórmétán, kloroform és 1,2-diklóretán; az alifás szénhidrogének, így a hexán, heptán, oktán, nonán és ezekhez hasonló; az aromás szénhidrogének, így a benzol, toluol, xilol, klórbenzol és hasonló; és az éter-típusú oldószerek, amilyen például a dietil-éter, tetrahidrofurán és ezekhez hasonló. A melléktermékként képződő víz a reakciórendszerből eltávolítható olyan oldószer használatával, amely a melléktermékként kapott vízzel azeotropot képez.

Jóllehet a reakció hőmérséklete nem kritikus jellegű, előnyösen 20 °C és 200 °C közötti tartományban van.

A katalizátor eltávolítható a reakcióelegynek vízzel vagy savas kémhatású vízzel való mosás útján. Az (1) képletű ciklopropánkarboxilát-észterek közönséges műveletekkel, szükség esetén például desztillációval, átkristályosítással és oszlopkromatográfiával különíthetők el a reakcióelegyeiből.

Példák

A találmányt az alábbi példákban részletesen leírjuk, ez azon-

ban nem értelmezhető úgy, hogy a találmány a példákra korlátozódik.

1. példa

10 ml-es, csőalakú próbareaktorba 0,43 g 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilsavat (E/Z = 80/20), 0,50 g 3-fenoxibenzil-alkoholt, 5,8 mg cirkónium-tetrakloridot és 5 ml xilolt mértünk be. A reaktort Dean-Stark csapdával és hűtővel szereltük fel, és a reakcióelegyet visszafolyató hűtő alatt keverés közben 8 órán át 145 °C hőmérsékleten forraltuk, miközben a reakció során melléktermékként képződő vizet a csapdában elkülönítettük és összegyűjtöttük. A reakcióelegyet gázkromatográfiásan elemeztük, és azt találtuk, hogy [(3-fenoxifenil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot kaptunk 98%-os hozammal (E/Z = 84/16, szelektivitás 99%) a kiinduló alkoholra vonatkoztatva.

2. példa

A reakciót az 1. példában leírthoz hasonló módon végeztük, azzal az eltéréssel, hogy az 1. példában alkalmazott 5,8 mg cirkónium-tetraklorid helyett cirkónium-tetraklorid 2 molekula tetrahidrofuránnal alkotott komplexéből 9,4 mg-ot alkalmaztunk.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük, és úgy találtuk, hogy [(3-fenoxifenil)-metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot kaptunk 95% hozammal (E/Z = 85/15, szelektivitás 98%) a kiinduló alkoholra vonatkoztatva.

3. példa

A reakciót az 1. példához hasonlóan végeztük, azzal az eltéréssel, hogy az 1. példában alkalmazott 5,8 mg cirkónium-tetraklorid helyett 7,3 mg cirkonocén-dikloridot mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával vizsgálva azt találtuk, hogy 97% hozammal kaptunk [(3-fenoxifenil)-metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 98%) a kiin-

duló alkoholra vonatkoztatva.

4. példa

A reakciót hasonlóképpen hajtottuk végre, mint az 1. példában, azzal az eltéréssel, hogy az 1. példában alkalmazott 5,8 mg cirkónium-tetraklorid helyett 9,6 mg cirkónium-t-butoxidot mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemezve azt találtuk, hogy 91% hozammal kaptunk [(3-fenoxifenil)-metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 92%) a kiinduló alkoholra vonatkoztatva.

5. példa

A reakciót hasonlóan kiviteleztek, mint az 1. példában, azzal az eltéréssel, hogy az 1. példában alkalmazott 5,8 mg cirkónium-tetraklorid helyett 6,6 mg cirkónium-acetátot mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük, és úgy találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 95% hozammal kaptunk [(3-fenoxifenil)-metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 96%).

6. példa

A reakciót hasonlóan hajtottuk végre, mint az 1. példában, azzal az eltéréssel, hogy az 1. példában alkalmazott 0,50 g 3-fenoxibenzil-alkohol helyett 0,47 g (5-benzil-3-furil)metán-1-olt mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemezve azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 92% hozammal kaptunk [(5-benzil-3-furil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 99%).

1. összehasonlító példa

A reakciót hasonlóan hajtottuk végre, mint az 1. példában, azzal az eltéréssel, hogy az 1. példában alkalmazott 5,8 mg cirkónium-

tetraklorid helyett 12,5 mg tömény kénsavat mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemezve azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 81% hozammal kapunk [(3-fenoxifenil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 87%).

2. összehasonlító példa

A reakciót hasonló módon kiviteleztek, mint az 1. példában, azaz az eltéréssel, hogy az 1. példában alkalmazott 5,8 mg cirkónium-tetraklorid helyett 23,7 mg p-toluolszulfonsavat mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemezve azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 61% hozammal kapunk [(3-fenoxifenil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 93%).

7. példa

Egy 10 ml-es csőalakú próbareaktorba 0,43 g 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilsavat, 0,38 g 4-hidroxi-3-metil-2-(2-propenil)-2-ciklopentén-1-ont, 48,0 mg cirkónium-t-butoxidot és 5 ml xilolt mértünk be. A reaktort Dean-Stark csapdával és hűtővel szereltük fel, és a reakcióelegyet visszafolyató hűtő alatt 8 órán át 145 °C hőmérsékleten kevertük, miközben a reakció során melléktermékként képződő vizet leválasztottuk és a csapdában összegyűjtöttük. A reakcióelegyet gázkromatográfiával vizsgálva azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 62% hozammal nyertünk 3-[3-(2-propenil)-2-metil-4-oxo-2-ciklopentenil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 97%).

8. példa

10 ml térfogatú, csőalakú próbareaktorba 0,85 g 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciklopropánkarboxilsavat, 0,75 g 4-hidroxi-3-metil-2-(2-propenil)-2-ciklopentén-1-ont, 58 mg cirkónium-tetraklori-

dot és 5ml xilolt mértünk be. A reaktort Dean-Stark csapdával és visszafolyató hűtővel láttuk el, és a reakcióelegyet visszafolyató hűtő alatt keverés közben 16 órán át 145 °C hőmérsékleten melegítettük, közben a reakció során melléktermékként képződött vizet leválasztottuk és a csapdában összegyűjtöttük. A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemezve azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 85% hozammal kaptunk [3-(2-propenil)-2-metil-4-oxo-2-ciklopentenil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 90%).

9-11. példa

Kísérleteket végeztünk a 8. példához hasonló módon, azzal az eltéréssel, hogy a 8. példában alkalmazott alkohol és cirkóniumvegyületek helyett az alábbi alkoholvegyületeket és cirkóniumvegyületeket alkalmaztuk.

A példa sorszáma	Alkoholvegyület	Cirkóniumvegyület	Észterhozam %	Szelektivitás %
9.	A	$\text{Zr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 82 mg	94	94
10.	B 0,75 g	ZrCl_4	87	87
11.	B 0,75 g	$\text{Zr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 82 mg	93	97

A: 4-hidroxi-3-metil-2-(2-propenil)-2-ciklopentén-1-on

B: 4-hidroxi-3-metil-2-(2-propinil)-2-ciklopentén-1-on

12. példa

10 ml-es csőalakú próbareaktorba 0,16 g 2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciklopropánkarboxilsavat, 0,22 g 2,3,5,6-tetrafluor-4-(metoximetil)benzil-alkoholt, 3,3 mg cirkónium-tetraizopropoxidot és 5 ml xilolt mértünk be. A reaktort Dean-Stark csapdával és visszafo-

lyató hűtővel láttuk el, és a reakcióelegyet 8 órán át 145 °C hőmérsékleten keverés közben visszafolyató hűtő alatt forraltuk, közben a reakció során melléktermékként képződő vizet leválasztottuk és a csapdában gyűjtöttük össze. A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük és azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 83% hozammal kaptunk [2,3,5,6-tetrafluor-4-(metoximetil)benzil]-[2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 98%).

13. példa

10 ml-es próbareaktorba 0,34 g 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilsavat, 0,45 g 2,3,5,6-tetrafluor-4-(metoximetil)benzil-alkoholt, 4,7 mg cirkónium-tetraizopropoxidot és 5 ml xilolt mértünk be. A reaktort Dean-Stark csapdával és visszafolyató hűtővel szereltük fel, és a reakcióelegyet 8 órán át 145 °C hőmérsékleten visszafolyató hűtő alatt forraltuk, miközben a reakció során melléktermékként képződő vizet elkülönítettük és összegyűjtöttük. A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük és azt találtuk, hogy 68% hozammal kaptunk [2,3,5,6-tetrafluor-4-(metoximetil)benzil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 98%) a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva.

14-18. példa

Kísérleteket végeztünk a 13. példához hasonlóan, azzal az eltéréssel, hogy az alábbi cirkóniumvegyületeket és azok alábbi mennyiségeit alkalmaztuk.

A példa-sorszáma	Cirkóniumvegyület	Észterhozam %	Szelektivitás %
14.	(ZrCl ₄) 9,3 mg	92	98
15.	ZrBr ₄ 8,2 mg	62	96

16.	ZrCl ₄ THF komplex 7,5 mg	78	99
17.	Zr[OCH(CH ₃) ₂] ₄ 6,5 mg	74	97
18.	Cirkonocén-diklorid 8,8 mg	63	99

19. példa

10 ml-es csőalakú próbareaktorba 0,43 g 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilsavat, 0,50 g 3-fenoxibenzil-alkoholt, 8,0 mg hafnium-tetrakloridot és 5 ml xilolt mértünk be. A reaktort Dean-Stark csapdával és visszafolyató hűtővel láttuk el, és a reakcióelegyet keverés közben 8 órán át 145 °C hőmérsékleten visszafolyató hűtő alatt forraltuk, miközben a reakció során melléktermékként képződő vizet a csapdában leválasztottuk és összegyűjtöttük. A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemezve azt találtuk, hogy 86% hozammal kaptunk [(3-fenoxifenil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 94%) a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva.

20. példa

A reakciót hasonló módon hajtottuk végre, mint a 19. példában, azzal az eltéréssel, hogy a 19. példában alkalmazott 8,0 mg hafnium-tetraklorid helyett 11,6 mg [hafnium-tetraklorid·2 tetrahidrofurán] komplexet mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával vizsgálva azt találtuk, hogy 97% hozammal kaptunk [(3-fenoxifenil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 98%) a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva.

21. példa

A reakciót a 19. példához hasonlóan végeztük, azzal az eltéréssel, hogy a 19. példában alkalmazott 8,0 mg hafnium-tetraklorid

helyett 12,0 mg [hafnium-tetraklorid-2 piridin] komplexet mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemezve azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 96% hozammal nyertünk [(3-fenoxifenil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 98%).

22. példa

A reakciót hasonló módon kiviteleztek, mint a 19. példában, azzal az eltéréssel, hogy a 19. példában alkalmazott 8,0 mg hafnium-tetraklorid helyett 12,5 mg hafnium-tetrabromidot használtunk.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemezve azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 87% hozammal nyertünk [(3-fenoxifenil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 93%).

23. példa

A reakciót a 19. példában leírtakhoz hasonlóan végeztük, azzal az eltéréssel, hogy a 19. példában alkalmazott 8,0 mg hafnium-tetraklorid helyett 10,5 mg pentametilciklopentadienilhafnium-trikloridot mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük és azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 90% hozammal [(3-fenoxifenil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot nyertünk (szelektivitás 94%).

24. példa

A reakciót a 19. példához hasonlóan végeztük, azzal az eltéréssel, hogy a 19. példában alkalmazott 8,0 mg hafnium-tetraklorid helyett 8,9 mg tetrakisz(diethylamino)-hafniumot mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük. Az eredmény azt mutatta, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 93% hozammal nyertünk [(3-fenoxifenil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-pro-

penil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 99%).

3. összehasonlító példa

A reakciót hasonlóképpen hajtottuk végre, mint a 19. példában, azzal az eltéréssel, hogy a 19. példában alkalmazott 8,0 mg hafnium-tetraklorid helyett 12,5 mg tömény kénsavat adagoltunk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük és úgy találtuk, hogy 81% hozammal nyertünk [(3-fenoxifenil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 87%) a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva.

4. összehasonlító példa

A reakciót a 19. példához hasonlóan hajtottuk végre, azzal az eltéréssel, hogy a 19. példában alkalmazott 8,0 mg hafnium-tetraklorid helyett 23,7 mg p-toluolszulfonsavat mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük, és azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 61% hozammal kaptunk [(3-fenoxifenil)metil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 93%).

25. példa

10 ml-es csőalakú próbareaktorba 0,43 g 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilsavat, 0,38 g 4-hidroxi-3-metil-2-(2-propenil)-2-ciklopentén-1-ont, 58,1 mg [hafnium-tetraklorid-2 tetrahidrofurán] komplexet és 5 ml xilolt mértünk be. A reaktort Dean-Stark csapdával és visszafolyató hűtővel szereltük fel, és a reakcióelegyet 8 órán át 145 °C hőmérsékleten keverés közben visszafolyató hűtő alatt forraltuk, miközben a reakció során melléktermékként keletkező vizet a csapdában leválasztottuk és összegyűjtöttük. Az így kapott reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük és azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 65% hozammal nyertünk [3-(2-propenil)-2-metil-4-oxo-2-ciklopentenil]-[2,2-

-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 84%).

26. példa

A reakciót a 25. példához hasonlóan végeztük, azzal az eltéréssel, hogy a 25. példában használt 58,1 mg [hafnium-tetraklorid·2 tetrahidrofurán] helyett 62,1 mg [hafnium-tetraklorid·2 dioxán]-komplexet alkalmaztunk. A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemezve azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 59% hozammal kaptunk [3-(2-propenil)-2-metil-4-oxo-2-ciklopentenil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 80%).

5. összehasonlító példa

A reakciót a 25. példához hasonlóan hajtottuk végre, azzal az eltéréssel, hogy a 25. példában alkalmazott 58,1 mg [hafnium-tetraklorid·2 tetrahidrofurán] helyett 12,5 mg tömény kénsavat mértünk be. A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük és úgy találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 30% hozammal kaptunk [3-(2-propenil)-2-metil-4-oxo-2-ciklopentenil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 31%).

6. összehasonlító példa

A reakciót a 25. példához hasonlóan végeztük, azzal az eltéréssel, hogy a 25. példában alkalmazott 58,1 mg [hafnium-tetraklorid·2 tetrahidrofurán] helyett 23,7 mg p-toluolszulfonsavat mértünk be. A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemezve azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 6,4% hozammal kaptunk [3-(2-propenil)-2-metil-4-oxo-2-ciklopentenil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 8%).

27. példa

10 ml-es csőalakú próbareaktorba 0,43 g 2,2-dimetil-3-(2-metil-

1-propenil)ciklopropánkarboxilsavat, 0,38 g 4-hidroxi-3-metil-2-(2-propinil)-2-ciklopentén-1-ont, 58,1 mg hafnium-tetrakloridból és tetrahidrofuránból előállított komplexet és 5 ml xilolt mértünk be. A reaktort Dean-Stark csapdával és visszafolyató hűtővel szereltük fel, és a reakcióelegyet 8 órán át keverés közben 145 °C hőmérsékleten visszafolyató hűtő alatt forraltuk, miközben a melléktermékként képződő vizet a reakció során elkülönítettük és a csapdában összegyűjtöttük. A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük és azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 61% hozammal kaptunk [3-(2-propinil)-2-metil-4-oxo-2-ciklopentenil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilátot (szelektivitás 79%).

28. példa

A reakciót a 27. példához hasonlóan hajtottuk végre, azzal az eltéréssel, hogy a 27. példában alkalmazott 58,1 mg [hafnium-tetraklorid·2 tetrahidrofurán] komplex helyett 62,1 mg [hafnium-tetraklorid·2 dioxán] komplexet mértünk be.

A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük és azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 58% hozammal kaptunk [3-(2-propinil)-2-metil-4-oxo-2-ciklopentenil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 79%).

7. összehasonlító példa

A reakciót a 27. példához hasonlóan végeztük, azzal az eltéréssel, hogy a 27. példában alkalmazott 58,1 mg [hafnium-tetraklorid·2 tetrahidrofurán] komplex helyett 12,5 mg tömény kénsavat mértünk be. A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük és azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 9,3% hozammal kaptunk [3-(2-propinil)-2-metil-4-oxo-2-ciklopentenil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 12%).

8. összehasonlító példa

A reakciót a 27. példához hasonlóan hajtottuk végre, azzal az eltéréssel, hogy a 27. példában alkalmazott 58,1 mg [hafnium-tetraklorid-2 tetrahidrofurán] komplex helyett 23,7 mg p-toluolszulfonsavat mértünk be. A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük és azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 0,8% hozammal kaptunk [3-(2-propinil)-2-metil-4-oxo-2-ciklopentenil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 4,4%).

29. példa

10 ml-es csőalakú próbareaktorba 0,16 g 2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciklopropánkarboxilsavat, 0,22 g 2,3,5,6-tetrafluor-4-(metoximetil)benzil-alkoholt, 4,6 mg [hafnium-tetraklorid-2 tetrahidrofurán] komplexet és 5 ml xilolt mértünk. A reaktort Dean-Stark csapdával és visszafolyató hűtővel szereltük fel, és a reakcióelegyet 8 órán át 145 °C hőmérsékleten keverés közben visszafolyató hűtő alatt forraltuk, miközben a reakció során melléktermékként képződő vizet a csapdában leválasztottuk és összegyűjtöttük. A reakcióelegyet gázkromatográfiával elemeztük és azt találtuk, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva 80% hozammal kaptunk [2,3,5,6-tetrafluor-4-(metoximetil)benzil]-[2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciklopropánkarboxilát]-ot (szelektivitás 99%).

30. példa

A reakciót hasonlóan kiviteleztek, mint a 29. példát, azzal az eltéréssel, hogy 4,6 mg [hafnium-tetraklorid-2 tetrahidrofurán] komplex helyett 5,0 mg hafnium-tetrabromidot alkalmaztunk. A reakcióelegy elemzése azt mutatta, hogy az alkoholtermékre vonatkoztatva a kapott [2,3,5,6-tetrafluor-4-(metoximetil)benzil]-[2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciklopropánkarboxilát] hozama 95% (szelektivitás 97%).

31. példa

10 ml-es csőalakú próbareaktorba 0,34 g 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilsavat, 0,45 g 2,3,5,6-tetrafluor-4-(metoximetil)benzil-alkoholt, 18,6 mg [hafnium-tetraklorid-2 tetrahidrofurán] komplexet és 5 ml xilolt mértünk. A reaktort Dean-Stark csapdával és visszafolyató hűtővel láttuk el, és a reakcióelegyet 8 órán át 145 °C hőmérsékleten keverés közben visszafolyató hűtő alatt forraltuk, miközben a reakció során melléktermékként képződő vizet a csapdában leválasztottuk és összegyűjtöttük. A reakcióelegy gázkromatográfiás elemzése azt mutatta, hogy a kiinduló alkoholtermékre vonatkoztatva a kapott [2,3,5,6-tetrafluor-4-(metoximetil)benzil]-[2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilát] hozama 70% (szelektivitás 99%).

32. példa

A reakciót hasonló módon kiviteleztek, mint a 31. példában, azzal az eltéréssel, hogy 18,6 mg [hafnium-tetraklorid-2 tetrahidrofurán] komplex helyett 19,9 mg hafnium-tetrabromidot használtunk. A reakcióelegy elemzése azt mutatta, hogy az alkoholtermékre vonatkoztatva a kapott [2,3,5,6-tetrafluor-4-(metoximetil)benzil]-[2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciklopropánkarboxilát] hozama 81% (szelektivitása 87%).

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (1) általános képletű ciklopropánkarboxilátok előállítására, **azzal jellemezve**, hogy (2) általános képletű ciklopropánkarboxilsavat egy (3) képletű monohidroxivegyülettel reagáltatjuk az elemek periódusos rendszerének 4. csoportjába tartozó elemet tartalmazó katalizátorvegyület jelenlétében, ahol

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom, adott esetben szubsztituált alkilcsoport; adott esetben szubsztituált alkenilcsoport, adott esetben szubsztituált alkinilcsoport vagy adott esetben szubsztituált arilcsoport, és

R^6 jelentése adott esetben szubsztituált alkilcsoport vagy adott esetben szubsztituált arilcsoport.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom, alkil-, alkenil-, alkinil-, vagy arilcsoport; és ahol az alkil-, alkenil- és alkinilcsoportok egymástól függetlenül az alábbi helyettesítők egyikével szubsztituálva lehetnek:

halogénatom, alkoxi-, alkoxikarbonil-, halogénalkoxikarbonil-, aril-, halogén-cikloalkilidén-, alkoxiimino-, alkilszulfonil-, alkilszulfoniloxi- és hidroxiszulfinilcsoport; és

R^6 jelentése adott esetben halogénatommal, ciano-, nitro-, alkenil-, halogénalkenil- vagy alkinilcsoporttal szubsztituált alkilcsoport; arilcsoport vagy heterociklusos csoport, amely legalább egy alkil-, halogénalkil-, alkoxi-, halogénalkoxi-, alkoxialkil-, alkenil-, alkinil-, aril-, ariloxi-, halogénariloxi-, aralkil-, acil-, halogénaciloxialkil- vagy

aminocsoporttal vagy halogénatommal szubsztituálva lehet; vagy

- R^6 jelentése 1- vagy 2-indanilcsoport, amely alkinil- vagy aril- vagy heteroarilcsoporttal szubsztituálva lehet; cikloalkenilcsoport, amely legalább egy oxocsoporttal, alkilcsoporttal, alkenil- vagy alkinilcsoporttal szubsztituálva van; vagy arilcsoport, amely fenil-, alkinil- vagy acil-csoporttal, halogénatommal, alkoxicssoporttal vagy alkilcsoporttal szubsztituálva lehet.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy

- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom, 1-10 szénatomos alkilcsoport, 2-5 szénatomos alkenilcsoport, 2-5 szénatomos alkinilcsoport vagy 6-14 szénatomos arilcsoport, és ahol az alkil-, alkenil- és alkinilcsoportok egymástól függetlenül az alábbi szubsztituensek legalább egyikével szubsztituálva lehetnek:

halogénatom, 1-4 szénatomos alkoxicssoport, 1-4 szénatomos alkoxikarbonilcsoport, halogén-(1-4 szénatomos alkoxi)karbonil-csoport, 6-14 szénatomos arilcsoport, halogén-(3-5 szénatomos cikloalkilidén)-csoport, 1-3 szénatomos alkoxiiminocsoport, 1-4 szénatomos alkilszulfonilcsoport, 1-4 szénatomos alkilszulfoniloxicssoport vagy hidroxiszulfinilcsoport; és

- R^6 jelentése 1-10 szénatomos alkilcsoport, amely szubsztituálva lehet a következő csoportok egyikével:

halogénatom, cianocsoport-, nitrocsoport, 2-5 szénatomos alkenilcsoport, halogén-(2-5 szénatomos alkenil)-csoport,

2-5 szénatomos alkinilcsoport vagy 6-14 szénatomos arilcsoport, vagy heterociklusos csoport, amely legalább egy alábbi csoporttal szubsztituálva lehet:

1-14 szénatomos alkilcsoport, halogén-(1-4 szénatomos alkil)-csoport, 1-4 szénatomos alkoxics csoport, halogén-(1-4 szénatomos alkoxi)-csoport, (1-4 szénatomos alkoxi)(1-14 szénatomos alkil)-csoport, 2-5 szénatomos alkenilcsoport, 2-5 szénatomos alkinilcsoport, 6-14 szénatomos arilcsoport, 6-14 szénatomos ariloxics csoport, halogén-(6-14 szénatomos ariloxi)-csoport, 7-8 szénatomos aralkilcsoport, 1-2 szénatomos acilcsoport, halogénaciloxi-(1-14 szénatomos alkil)-csoport, aminocsoport vagy halogénatom; vagy

R^6 jelentése 1- vagy 2-indanilcsoport, amely 2-5 szénatomos alkinilcsoporttal vagy 6-14 szénatomos arilcsoporttal vagy öttagú heteroarilcsoporttal szubsztituálva lehet;

cikloalkenilcsoport, amely legalább egy oxocsoporttal, 1-14 szénatomos alkilcsoporttal, 2-5 szénatomos alkenilcsoporttal vagy 2-5 szénatomos alkinilcsoporttal szubsztituálva van; vagy

6-14 szénatomos arilcsoport, amely fenilcsoporttal, 2-5 szénatomos alkinilcsoporttal, 1-2 szénatomos acilcsoporttal, halogénatommal, 1-4 szénatomos alkoxics csoporttal vagy 1-14 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituálva lehet.

4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy katalizátorvegyületként cirkónium-, hafnium- vagy titánvegyületet alkalmazunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy kata-

lizátorvegyületként Lewis-aciditással rendelkező cirkónium-, hafnium- vagy titánvegyületet alkalmazunk.

6. A 4. vagy 5. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy katalizátorvegyületként (4) általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol M jelentése az elemek periódusos rendszerének 4. csoportjába tartozó elem; X és Y jelentése egymástól függetlenül halogénatom, alkoxicsoport, acetylacetonátcsoport, aciloxicsoport vagy aminocsoport – amely egy vagy két alkilcsoporttal szubsztituálva lehet – vagy ciklopentadienilcsoport; m értéke 0 vagy 1; és n értéke 0, 1 vagy 2.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy M jelentése cirkónium.

8. A 6. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy M jelentése hafnium vagy titán.

9. A 7. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a cirkóniumvegyület cirkónium-tetraklorid, cirkonocénvegyület vagy cirkónium-alkoxid.

10. A 8. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a hafnium-, illetve titánvegyület hafnium-, illetve titán-halogenid, hafnium-, illetve titán-alkoxid, vagy a hafnium-, illetve titán valamilyen amidvegyülete.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a (2) képletű ciklopropánkarboxilsav 2,2-dimetil-3-(2,2-diklórvinil)ciklopropánkarboxilsav.

12. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a (2) képletű ciklopropánkarboxilsav 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciklopropánkarboxilsav.

13. Az 1-12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a (3) képletű monohidroxivegyület primer alkohol.

14. Az 1-12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a monohidroxivegyület olyan (3) képletű vegyület, ahol R^6 jelentése adott esetben legalább egy szubsztituált arilcsoporttal, cianocsoporttal vagy alkinilcsoporttal szubsztituált metil- vagy etilcsoport.

15. Az 1-13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a (3) képletű monohidroxivegyület 3-fenoxibenzil-alkohol.

16. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a (3) képletű monohidroxivegyület 4-hidroxi-3-metil-2-(2-propenil)-2-ciklopentén-1-on.

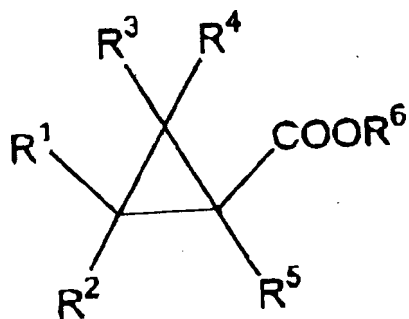
17. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a (3) képletű monohidroxivegyület 4-hidroxi-3-metil-2-(2-propinil)-2-ciklopentén-1-on.

Sumitomo Chemical Company Limited

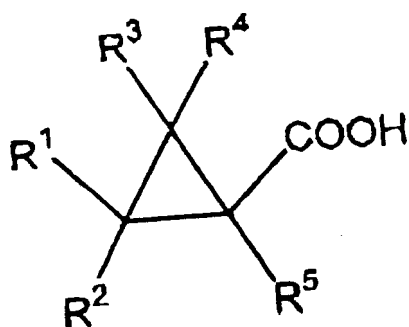
helyett a meghatalmazott:

Handwritten signature: H. Rajz

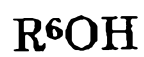
DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
Dr. László Ivádkó
szabadalmi ügyvivő



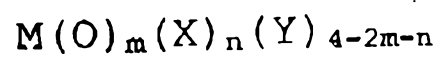
(1)



(2)



(3)



(4)