



SUOMI - FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



F1000112657B

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 112657 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

31.12.2003

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C07D 307/93

(21) Patentihakemus - Patentansökning

925051

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

06.11.1992

(24) Alkuperä - Löpdag

06.11.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

09.05.1993

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

08.11.1991 FR 9113776 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Hoechst Marion Roussel, 1, Terrase Bellini, 92800 Puteaux, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Bhatnagar,Neerja, Résidence Fonds-Fanattes - Bât. 10, 91190 Gif sur Yvette, RANSKA, (FR)

2 •Brion,Francis, 10 bis, rue d'Avron, 93220 Gagny, RANSKA, (FR)

3 •Colladant,Colette, 26, rue Richard Gardebled, 93110 Rosny Sous Bois, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

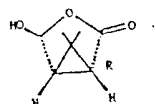
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Uusi menetelmä 1R,cis-2,2-dimetyyli-3-formyylisyklopropani-1-karboksylihapon laktonin valmistamiseksi ja halogenoituja välituotteita
Ett nytt förfarande för framställning av en lakton av 1R,cis-2,2-dimetyl-3-formylcyklopropan-1-karboxylsyra och halogenerade mellanprodukter

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

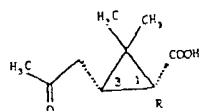
(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee kaavan (I) mukaisen 1R,cis-2,2-dimetyyli-3-formyylisyklopropani-1-karboksylihapon laktonin valmistusta



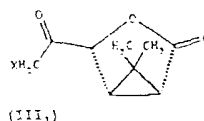
(I)

menetelmällä, jossa kaavan (II) mukaista yhdistettä

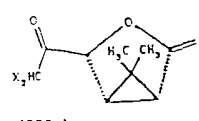


(II)

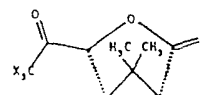
käsitellään halogeenillä, jolloin saadaan kaavan (III₁), (III₂) tai (III₃) mukainen välituote



(III₁)

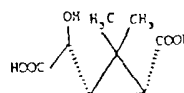


(III₂)



(III₃)

minkä jälkeen saatu halogenoitu välituote saatetaan reagoimaan emäksisen aineen kanssa, jolloin saadaan kaavan (IV') mukainen yhdiste:



(IV')

jota käsitellään hapettimella. Keksintö koskee myös saatuja uusia välituotteita (III₁), (III₂) ja (III₃).

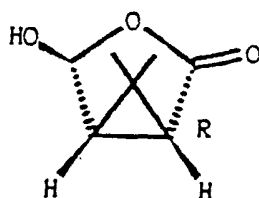
112657

Uppfinningen avser framställning av ett 1R, cis-2,2-dimetyl-3-formylcyklopropan-1-karbonsyralakton med formeln (I) genom ett förfarande, vari en förening med formeln (II) behandlas med halogen för erhållande av en mellanprodukt med formeln (III₁), (III₂) eller (III₃), varefter den erhållna halogenerade mellanprodukten omsätts med ett basiskt medel för erhållande av en förening med formeln (IV') vilken behandlas med ett oxideringsmedel. Uppfinningen avser även de erhållna nya mellanprodukterna (III₁), (III₂) och (III₃).

Uusi menetelmä 1R,cis-2,2-dimetyyli-3-formyyllisyklopropaani-1-karboksyylihapon laktonin valmistamiseksi ja halogenoituja välituotteita

5 Tämän keksinnön kohteena on uusi menetelmä 1R,cis-2,2-dimetyyli-3-formyyllisyklopropaani-1-karboksyylihapon laktonin ja sen halogenoitujen välituotteiden valmistamiseksi.

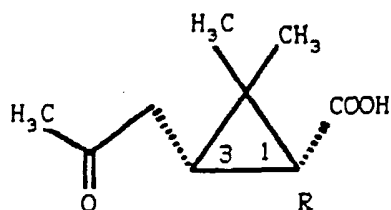
10 Keksinnön kohteena on siten menetelmä kaavan (I) mukaisen yhdisteen valmistamiseksi:



(I)

15

Menetelmälle on tunnusomaista, että kaavan (II) mukaista yhdistettä:

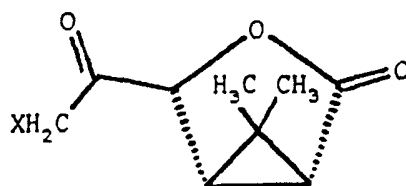


(II)

25

1R,cis-konfiguraatiossa, käsitellään ainakin 2 ekvivalentilla halogeenia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kloori, bromi ja jodi, jolloin saadaan:

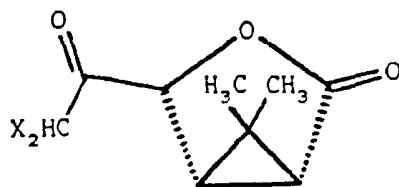
30 - joko kaavan (III₁) mukaista yhdistettä:

(III₁)

35

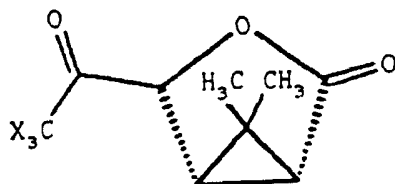
- tai kaavan (III₂) mukaista yhdistettä:

5

(III₂)

- tai kaavan (III₃) mukaista yhdistettä:

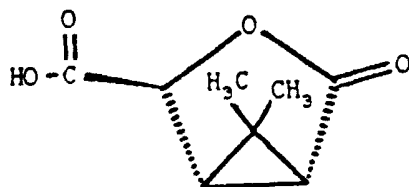
10

(III₃)

15

joissa X esittää halogeeniatomia, joka on edellä määriteltä, mahdollisesti seoksena kaavan (IV) mukaisen yhdisteen kanssa:

20

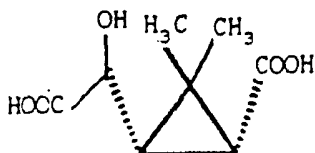


(IV)

25

jolloin kaavan (III₁) tai (III₂) mukaisen yhdisteen halogeenointia haluttaessa jatketaan ylimäärällä halogeeniä, joka on määriteltä edellä, jolloin saadaan kaavan (III₃) mukainen yhdiste, sitten käsitellään kaavan (III₃) mukaista yhdistettä, mahdollisesti seoksena kaavan (IV) mukaisen yhdisteen kanssa, emäksisellä aineella, jolloin kaavan (IV) mukainen yhdiste saadaan reaktioliuoksessa suolanaan, joka vastaa käytettyä emäksistä ainetta, tai kaavan (IV') mukaisessa avoimessa muodossa:

35



(IV')

5

haluttaessa reaktioliuos tehdään happamaksi, jolloin saadaan happo, sitten mainittu happo tai suola saatetaan reagoimaan hapettimen kanssa, jolloin saadaan kaavan (I) mukainen yhdiste.

Keksinnön kohteena on etenkin edellä määritelty menetelmä, jolle on tunnusomaista, että edellä määriteltyä kaavan (II) mukaista yhdistettä 1R,cis-muodossa käsitellään ainakin 4 ekvivalentilla edellä määriteltyä halogeenia, jolloin saadaan kaavan (III₃) mukaista yhdistettä seoksena kaavan (IV) mukaisen yhdisteen kanssa, sitten mainittua seosta käsitellään kuten edellä osoitettiin, jolloin saadaan kaavan (I) mukaista yhdistettä.

Keksinnön kohteena on erityisesti edellä määritelty menetelmä, jolle on tunnusomaista, että käytetty halogeeni valitaan ryhmästä, johon kuuluvat kloori ja bromi.

Keksinnön parhaissa toteutusolosuhteissa

- halogenointi suoritetaan huoneen lämpötilassa orgaanisessa halogenoidussa liuottimessa, joka voi olla esimerkiksi metyleenikloridi, kloroformi, hiilitetrakloridi, dikloorietaani tai näiden liuottimien seos tai vielä orgaaninen esteri, kuten etyyliasettaatti;

- halogenoinnista syntyvää reaktion raakatuotetta käsitellään emäksisellä aineella, esimerkiksi alkalimetalli- tai maa-alkalimetallihydroksidilla tai -karbonaatilla, ennen kuin halogenoitu yhdiste eristetään;

- emäksinen aine, jolla kaavan (III₃) mukaista yhdistettä käsitellään, valitaan joukosta, johon kuuluvat alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- ja magnesiumkarbonaatit ja -hydroksidit, reaktio suoritetaan veden läsnäollessa.

Reaktio suosii kaavan (IV') mukaisen yhdisteen suolan muodostumista, jos emäksistä ainetta on ylimäärin.

Happo, jota käytetään tarvittaessa hapon vapauttamiseen, voi olla tavanomainen orgaaninen tai epäorgaaninen happo. Voidaan mainita esimerkiksi kloorivety- tai rikki-

Hapetin, jolla happoa tai sen suolaa käsitellään, voidaan valita etenkin ryhmästä, joka muodostuu hypohalogeenihapoista, alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- ja magnesiumhypohalogeniiteistä, kaliumpermanganaatista, kromihaposta, perjodihaposta ja alkalimetallivismutaateista. Se voi olla vielä esimerkiksi mangaanidioksidi tai perboraatti. Hypohalogeenihappo ja etenkin hypokloorihappo on erityisen suositeltava.

Menetelmän parhaissa toteutusolosuhteissa hapettimena käytetty hypohalogeenihappo on valmistettu in situ alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- tai magnesiumhypohalogeniitista happamassa ympäristössä. Hypokloorihappo on valmistettu näin in situ natriumhypokloriitista.

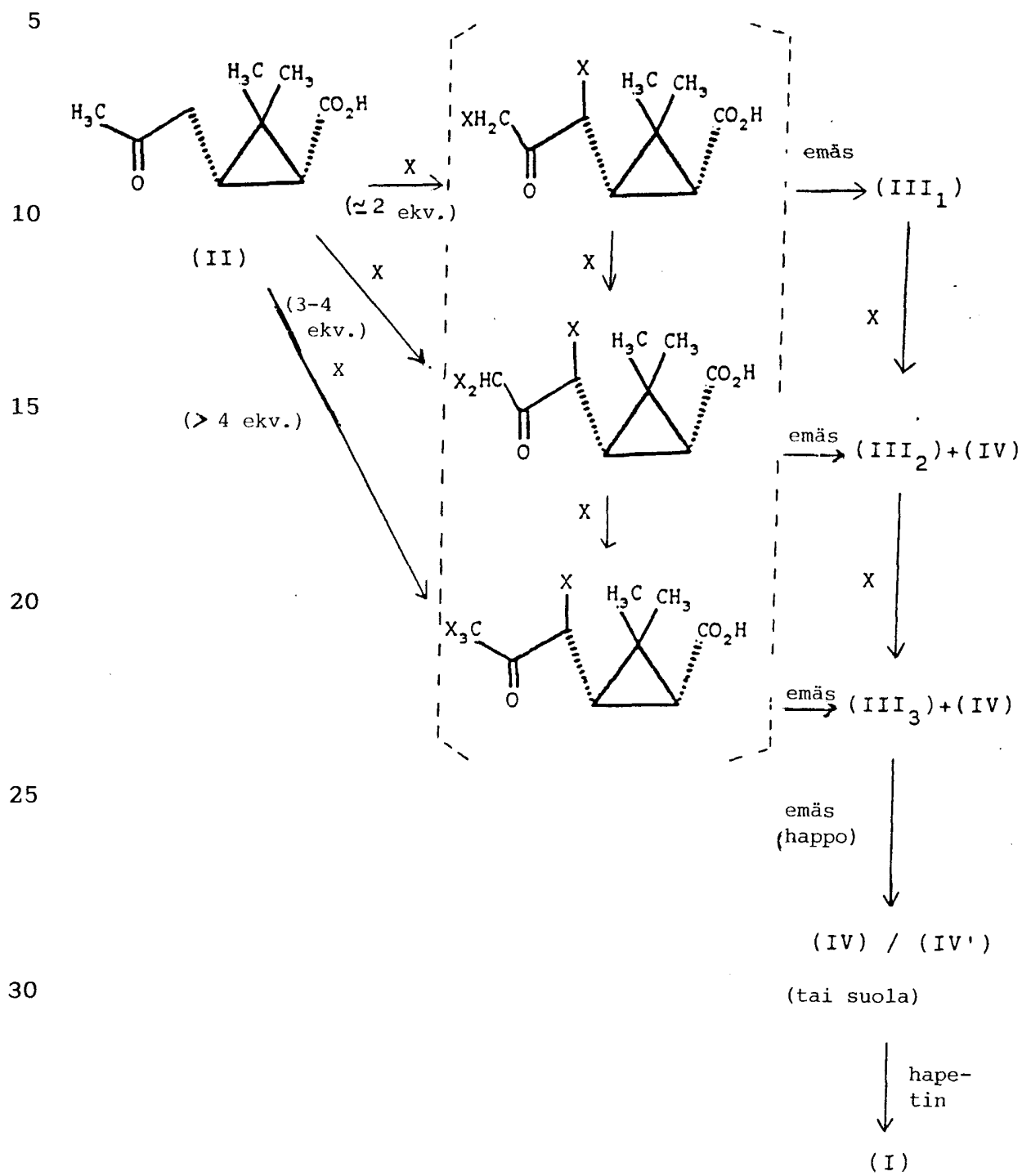
Happo, jota käytetään vapauttamaan hypokloorihappo, on mieluiten valittu ryhmästä, jonka muodostavat alemmat alkanoyylihapot, kuten etikka- tai propionihappo, sekä fosfaatti-, boraatti- ja asetaattiliuokset, joiden pH on sopiva.

Keksinnön menetelmän lähtöaineena käytetty kaavan (II) mukainen yhdiste tunnetaan esimerkiksi julkaisusta Agr. Biol. Chem., Vol 29 nro 8, s. 784 (1965).

Puhtaasti esimerkin vuoksi voidaan täsmentää, että halogeenin reaktio kaavan (II) mukaisen yhdisteen kanssa johtaa ohimenevästi kaavan (III₁), (III₂) tai (III₃) mukaisen laktonin avoimeen muotoon, joka johtaa mainitun laktonin reaktioon vesiliuoksessa olevan emäksisen aineen kanssa. On huomattava, että tietty määrä kaavan (IV) mukaista happo-laktonia voi muodostua samaan aikaan laktonin kanssa ja erityisesti kaavan (III₂) ja (III₃) mukaisen laktonin kanssa.

Reaktio voidaan kokonaisuudessaan siis esittää kaaviona seuraavasti:

Reaktiokaavio:



Keksinnön kohteena ovat lopuksi uusina teollisina yhdisteinä ja etenkin keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamisessa tarvittavina välituotteina kaavojen (III₁), (III₂) ja (III₃) mukaiset yhdisteet, kuten ne edellä on
5 määritelty.

Kaavan (IV) mukainen yhdiste sekä sen avoin muoto (IV') sekä niiden suolat emästen kanssa ovat myös uusia yhdisteitä ja muodostavat yhden kohteen FI-patenttihakemuksesta nro 925050, jonka hakija on jättänyt samana päivänä kuin tämän hakemuksen ja jonka nimi on: "Uusi menetelmä 1R,cis-2,2-dimetyyli-3-formyyli-syklopropan-1-karboksylihapon laktonin ja sen välituotteiden valmistamiseksi".
10

Kaavan (I) mukaista yhdistettä kuvataan FR-patentissa nro 1 580 474. Siinä on kyse hyvin tunnettujen esterien synteesin tärkeästä välituotteesta, jolla on etenkin insektisidinen vaikutus, joka näkyy selvemmin FR-patentista nro 2 396 006.
15

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä sitä mitenkään rajoittamatta.
20

Esimerkki 1

(1R-(1alfa,4beeta,5alfa)-6,6-dimetyyli-4-tribromi-asetyyli-3-oksabisyklo[3.1.0]heksan-2-oni ja (1S-(1alfa,2beeta,5alfa)-6,6-dimetyyli-4-okso-3-oksabisyklo[3.1.0]heksan-2-karboksylihappo
25

Sekoitetaan inertissä kaasuatmosfäärissä 0,51 g 1R,cis-2,2-dimetyyli-3-(2-oksopropyyli)syklopropan-1-karboksylihappoa, 10 cm³ kloroformia ja 10 cm³ hiilitetrakloridia, jäädytetään +5 °C:seen ja lisätään hitaasti 0,7 cm³ (eli 4,5 ekvivalenttia) bromia. Sekoitetaan 18 tunnin ajan huoneen lämpötilassa, lisätään 15 cm³ jääkylmää vettä, sekoitetaan 1 tunti, sitten lisätään 2,12 g kaliumkarbonaattia ja sekoitetaan uudelleen tunnin ajan. Kaadetaan seos 15 cm³:iin vettä, uutetaan metyleenikloridilla, orgaaninen
30 faasi kuivataan ja haihdutetaan kuiviin. Raakatuote kitey-
35

tetään uudelleen metyleenikloridi-isopropyylieetteri-seoksesta, jolloin saadaan 0,222 g haluttua tribromattua yhdistettä. Sp = 188 - 190 °C. Ohutkerroskromatografia reaktioliuoksesta paljastaa tribromatun johdannaisen rinnalla
5 vastaavan dibromatun johdannaisen läsnäolon.

Vesifaasi tehdään happamaksi pH 1:een lisäämällä 2N kloorivetyhappoa ja uuttamalla etyyliasetaatti-metanoli (9 - 1) -seoksella. Orgaaninen faasi kuivataan ja liuotin haihdutetaan. Jäännös kromatografoidaan silikageelillä
10 eluoimalla etyyliasetaatti-metanoli-seoksella (75/25), jolloin saadaan 0,2 g 2,2-dimetyyli-3-hydroksikarboksime-tyylisyklopropan-1-karboksyylihappoa (tai 1S-(1alfa,2bee-
ta,5alfa)-6,6-dimetyyli-4-okso-3-oksabisyklo[3.1.0]heksan-2-karboksyylihappoa.

15 Tribromatun johdannaisen NMR-spektri (CDCl₃ - 250 MHz):
1,24 ja 1,30 : CH₃ gem ; 2,17 (d, J=6) ja 2,31 (d, J=6): H₁
ja H₃ 5,56(s) -O-CH-CO-

Esimerkki 2

20 (1R-(1alfa,4beeta,5alfa)-6,6-dimetyyli-4-tribromi-
asetyyli-3-oksabisyklo[3.1.0]heksan-2-oni ja (1S-
(1alfa,2beeta,5alfa)-6,6-dimetyyli-4-okso-3-oksabi-
syklo[3.1.0]heksan-2-karboksyylihappo

Sekoitetaan inertissä kaasuatmosfäärissä 0,34 g
1R,cis-2,2-dimetyyli-3-(2-oksopropyyli)syklopropan-1-karb-
25 oksyylihappoa, 6 cm³ kloroformia ja 6 cm³ hiilitetraklori-
dia, jäähdytetään +5 °C:seen ja lisätään hitaasti 0,4 cm³
(eli 4 ekvivalenttia) bromia. Sekoitetaan 6 tuntia +5 °C-
:ssa, sitten 16 tunnin ajan huoneen lämpötilassa.

Jäähdytetään +5 °C:seen, lisätään 10 cm³ jääkylmää
30 vettä, sekoitetaan 1 tunti, sitten lisätään 1,5 g kalium-
karbonaattia ja sekoitetaan 1 tunti. Kaadetaan seos 15
cm³:iin vettä ja uutetaan metyleenikloridilla. Orgaaninen
faasi kuivataan ja liuotin haihdutetaan kuiviin. Näin saa-
daan 0,22 g haluttua yhdistettä, jossa on jäämiä vastaa-
35 vasta tribromatusta johdannaisesta.

Orgaaninen faasi tehdään happamaksi pH 1:een lisäämällä 2N kloorivetyhappoa ja uuttamalla etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi kuivataan ja haihdutetaan kuiviin. Jäännös kromatografoidaan silikageelillä eluoimalla metyleenikloridi-etikkahappo (9/1) -seoksella, jolloin saadaan 0,1 g 2,2-dimetyyli-3-hydroksikarboksimetyylisyklopropan-1-karboksylihapon laktonia (tai 1S-(1alfa,2,beeta,5,alfa)-6,6-dimetyyli-4-okso-3-oksabisyklo[3.1.0]heksan-2-karboksylihappoa).

10 Dibromatun johdannaisen NMR-spektri
1,24 ja 1,25 : CH₃ gem ; 2,07 (d, J=6) ja 2,14 (d, J=6): H₁ ja H₃ 4,90(s): -CO-CH-O-; 6,38(s): =C-CHX₂

Esimerkki 3

15 **(1R-(1alfa,4,beeta,5alfa))-4-bromiasetyyli-6,6-dimetyyli-oksabisyklo[3.1.0]heksan-2-oni**

Sekoitetaan inertissä kaasuatmosfäärissä 0,54 g 1R,cis-2,2-dimetyyli-3-(2-oksopropyyli)syklopropan-1-karboksylihappoa, 5 cm³ hiilitetrakloridia ja 10 cm³ metyleenikloridia. Jäähdytetään +2 - +5 °C:seen ja lisätään hitaasti 0,32 cm³ (eli 2 ekvivalenttia) bromia.

20 Sekoitetaan 1 tunti 30 min huoneen lämpötilassa, sitten lisätään 10 cm³ vettä ja sekoitusta jatketaan 15 minuutin ajan. Jäähdytetään +5 °C:seen, lisätään 1,32 g kaliumkarbonaattia ja sekoitusta jatketaan 1 tunti +5 °C:ssa. Seos kaadetaan 20 cm³:iin vettä ja uutetaan metyleeniklooridilla. Orgaaninen faasi kuivataan ja liuotin haihdutetaan, sitten jäännös kromatografoidaan silikageelillä eluoimalla etyyliasetaatii-sykloheksaani (7/3) -seoksella. Näin saadaan 0,51 g haluttua yhdistettä.

30 NMR-spektri (CDCl₃ - 250 MHz)
1,23(s): CH₃ gem ; 2,05 (d, J=6) ja 2,34 (d, J=6): H₁ ja H₃ (cis syklopropyyli); 4,09(d, J_{AB}=12,5) ja 4,23(d, J_{AB}=12,5): -CO-CH₂X; 4,68(s): -CO-CH-O-CO-

Esimerkki 4

(1R-(1alfa,4beta,5alfa))-4-dibromiasetyyli-6,6-dimetyyli-3-oksabisyklo[3.1.0]heksan-2-oni

Sekoitetaan inertissä kaasuatmosfäärissä 0,125 g
 5 esimerkin 3 mukaisella menetelmällä valmistettua (1R-(1alfa,4beeta,5alfa))-4-bromiasetyyli-6,6-dimetyyli-oksabisyklo[3.1.0]heksan-2-onia ja 1 cm³ metyleenikloridia ja 1 cm³ kloroformia. Lisätään hitaasti +25 - +30°C:ssa 50 µl bro-
 mia, jätetään sitten sekoittumaan 48 tunniksi huoneen läm-
 10 pötilaan. Lisätään vettä, dekantoidaan, uutetaan metylee-
 nikloridilla ja orgaaninen faasi kuivataan. Liuotin haih-
 dutetaan alennetussa paineessa, jolloin saadaan 0,199 g
 haluttua raakatuotetta öljyn muodossa.

NMR-spektri (CDCl₃ - 250 MHz)

15 1,24(s): CH₃ gem ; 2,08 (d) ja 2,41 (d): H₁ ja H₃; 4,90(s):
 -CO-CH-O-; 6,38(s): -C-CHX₂

Esimerkki 5

**1R,cis 2,2-dimetyyli-3-hydroksikarboksimetyyllisyk-
 lopropyyllisyklopropan-1-karboksyylihapon laktoni
 20 tai (1S-(1alfa,2beeta,5alfa))-6,6-dimetyyli-4-okso-
 3-oksabisyklo[3.1.0]heksan-2-karboksyylihappo**

Liuotetaan inertissä kaasuatmosfäärissä 0,5 g esi-
 merkissä kuvatulla tavalla valmistettua tribromattua yh-
 distettä noin 5 cm³:iin metyleenikloridia ja lisätään 20
 25 cm³ vettä, sitten 3,4 g kaliumkarbonaattia. Pidetään sekoi-
 tusta yllä 18 tunnin ajan huoneen lämpötilassa, tehdään
 sitten happamaksi pH 1:een lisäämällä 2N kloorivetyhappoa.
 Uutetaan etyyliasetaatti-metanoli-seoksella (9/1), or-
 gaaninen faasi kuivataan ja liuotin haihdutetaan. Näin
 30 saadaan 0,2 g haluttua raakayhdistettä, joka pestään kyl-
 mällä etyyliasetaatilla. Sp °C. [α]_D²⁰ = -100° (c = 1% DMF).
 NMR-spektri (CDCl₃ - 250 MHz)

1,20(s) ja 1,26(s): CH₃ gem; 2,09(d,J=6) ja 2,38(m): H₁ ja
 H₃/cis syklopropyylit; 5,12(d,J=6): -CH-O-

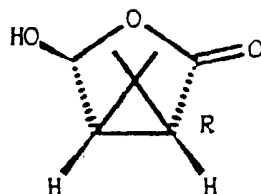
Esimerkki 6

1R,cis-2,2-dimetyyli-3-formyyli-3-klopropaan-1-kar-
boksyylisäilyhapo tai (1S-(1alfa,2beeta,5alfa))-6,6-
dimetyyli-4-okso-3-oksa-3-oksabisisyklo[3.1.0]heksan-2-oli

- 5 Sekoitetaan 0,8 g esimerkin 5 mukaisesti valmistet-
tua hapo ja 16 cm³ vettä ja 6,3 cm³ 2N NaOH. Lisätään
huoneen lämpötilassa 2,4 cm³ natriumhypokloriitin vesiliu-
osta, sitten joitakin tippoja etikkahapoa ja pidetään
sekoitusta yllä 1 tunnin ajan. Sitten lisätään natriumtio-
10 sulfaatin vesiliuosta, kunnes hapetuskyky häviää, sitten
väkevää kloorivetyhapo, kunnes pH on noin 2,5 ja lopuksi
10 g ammoniumsulfaattia. Uutetaan metyleenikloridilla,
orgaaninen faasi kuivataan ja haihdutetaan kuiviin. Jään-
nös kiteytetään tolueenista, jolloin saadaan 0,2 g halut-
15 tua yhdistettä. Sp = 114,5 °C. $[\alpha]_D^{20} = -101^\circ$ (c = 1% DMF).

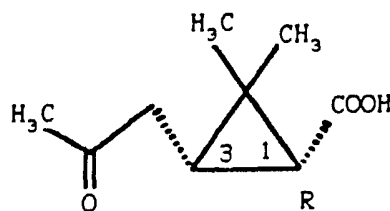
Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kaavan (I) mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi



(I)

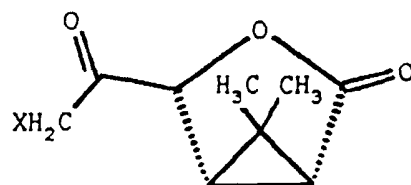
t u n n e t t u siitä, että kaavan (II) mukaista yhdistettä:



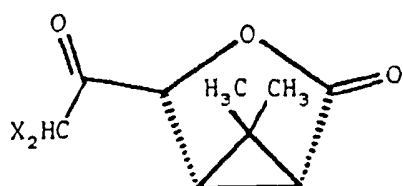
(II)

1R,cis-konfiguraatiossa, käsitellään ainakin 2 ekvivalentilla halogeenia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kloori, bromi ja jodi, jolloin saadaan:

- joko kaavan (III₁) mukaista yhdistettä:

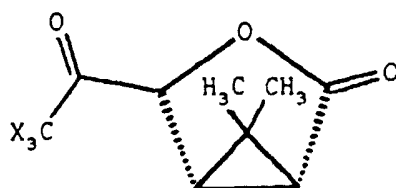
(III₁)

- tai kaavan (III₂) mukaista yhdistettä:

(III₂)

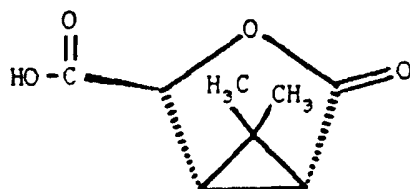
5

- tai kaavan (III₃) mukaista yhdistettä:

(III₃)

10

15 joissa X esittää halogeeniatomia, joka on edellä määriteltä, mahdollisesti seoksena kaavan (IV) mukaisen yhdisteen kanssa:

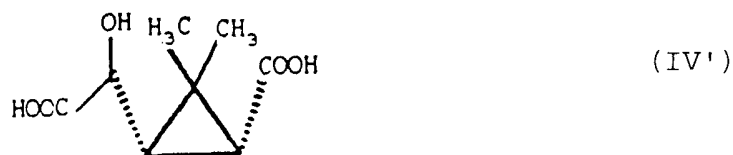


(IV)

20

25 jolloin kaavan (III₁) tai (III₂) mukaisen yhdisteen halogeenointia haluttaessa jatketaan ylimäärällä halogeeniä, joka on määriteltä edellä, jolloin saadaan kaavan (III₃) mukainen yhdiste, sitten käsitellään kaavan (III₃) mukaista yhdistettä, mahdollisesti seoksena kaavan (IV) mukaisen yhdisteen kanssa, emäksisellä aineella, jolloin kaavan (IV) mukainen yhdiste saadaan reaktioliuoksessa suolanaan, joka vastaa käytettyä emäksistä ainetta, tai kaavan (IV') mukaisessa avoimessa muodossa:

30



10 haluttaessa reaktioliuos tehdään happamaksi, jolloin saadaan happo, sitten mainittu happo tai suola saatetaan reagoimaan hapettimen kanssa, jolloin saadaan kaavan (I) mukainen yhdiste.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavan (II) mukaista yhdistettä, joka on määritelty patenttivaatimuksessa 1 ja joka on 1R,cis-konfiguraatiossa, käsitellään ainakin 4 ekvivalentilla halogeenia, jolloin saadaan kaavan (III₃) mukainen yhdiste, seoksena kaavan (IV) mukaisen yhdisteen kanssa, sitten mainittua seosta käsitellään patenttivaatimuksessa 1 kuvatulla tavalla, jolloin saadaan kaavan (I) mukainen
20 yhdiste.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetty halogeeni on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kloori ja bromi.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen
25 menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan halogenoidussa orgaanisessa liuottimessa tai orgaanisessa esterissä.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogenoinnista peräisin olevaa reaktion raakatuotetta käsitellään emäksisellä aineella, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkalimetalli- ja maa-alkalimetallihydroksidit ja -karbonaatit, ennen halogenoidun yhdisteen eristämistä.
30

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että emäksinen aine on valittu
ryhmästä, johon kuuluvat alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- ja magnesiumhydroksidit ja -karbonaatit, ja että reaktio suoritetaan veden läsnäollessa.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että hapetin on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hypohalogeeneihapot, alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- ja magnesiumhypohalogeniitit, kaliumpermanaatti, kromihappo, perjodihappo ja alkalimetallivismuutaatit.

8. Patenttivaatimuksen 1 tai 7 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että hapetin on hypohalogeeneihappo.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että hypohalogeeneihappo on valmistettu in situ alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- tai magnesiumhypohalogeniitista, joka on pantu happamaan ympäristöön.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että hapetin on hypokloorihappo.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hypokloorihappo on valmistettu in situ natriumhypokloriitista, joka on pantu happamaan ympäristöön.

12. Patenttivaatimuksen 9 tai 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alemmat alkanoyylihapot ja fosfaatti-, boraatti- ja asetaattiliuokset, joiden pH on riittävä hypokloorihapon vapauttamiseksi suolastaan.

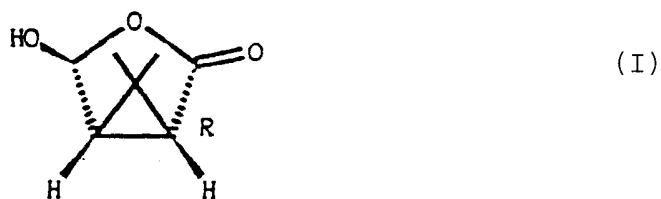
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo on etikka- tai propionihappo.

14. Kaavojen (III₁), (III₂) ja (III₃) mukaiset yhdisteet, kuten ne on määritelty patenttivaatimuksessa 1.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av föreningar med formeln (I)

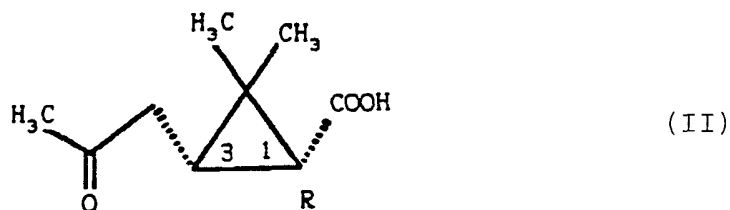
5



10

k ä n n e t e c k n a t därav, att en förening med formeln (II)

15

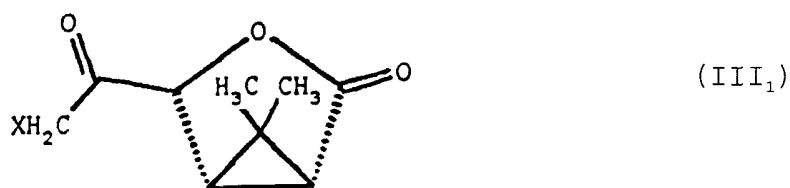


20

i 1R,cis-konfiguration behandlas med åtminstone 2 ekvivalenter av en halogen, som är vald från gruppen bestående av klor, brom och jod, varvid erhålls:

- antingen en förening med formeln (III₁):

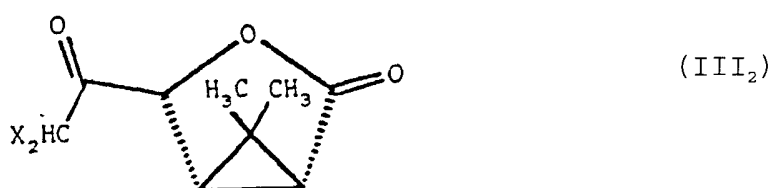
25



30

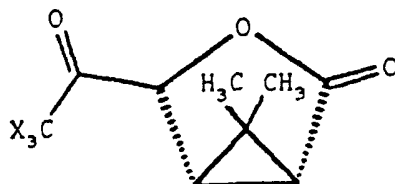
- eller en förening med formeln (III₂):

35



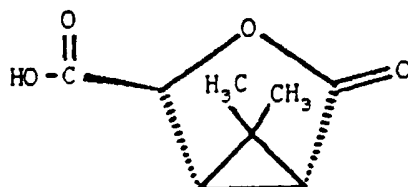
- eller en förening med formeln (III₃):

5

(III₃)

där X står för en halogenatom, som definierats ovan, eventuellt som blandning med en förening, som har formeln (IV):

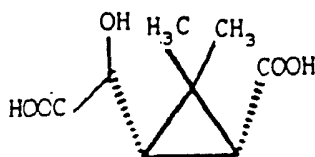
15



(IV)

varvid, om så önskas, fortsätts halogenering av föreningen, som har formeln (III₁) eller (III₂), med ett överskott av en halogen, som definierats ovan, varvid erhålls en förening med formeln (III₃), sedan behandlas föreningen med formeln (III₃), eventuellt som blandning med föreningen, som har formeln (IV), med ett alkaliskt medel, varvid föreningen med formeln (IV) i reaktionsblandningen erhålls som salt motsvarande det använda alkaliska medlet, eller i en öppen form med formeln (IV'):

30



(IV')

om så önskas, surgörs reaktionsblandningen, varvid erhålls en syra, sedan omsätts nämnda syra eller salt med ett oxideringsmedel, varvid erhålls en förening med formeln (I).

35

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att en förening med formeln (II),
som definierats i patentkrav 1 och som är i 1R,cis-
konfiguration, behandlas med åtminstone 4 ekvivalenter av
5 en halogen, varvid erhålls en förening med formeln (III₃),
som blandning med en förening, som har formeln (IV), sedan
behandlas nämnda blandning såsom beskrivits i patentkrav
1, varvid erhålls en förening med formeln (I).

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n -
10 n e t e c k n a t därav, att halogenen som använts är
vald från gruppen bestående av klor och brom.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1, 2
eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen
utförs i ett halogenerat organiskt lösningsmedel eller en
15 organisk ester.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4,
k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionens råprodukt,
som härstammar från halogeneringen, behandlas med ett al-
kaliskt medel, som valts från gruppen bestående av alkali-
20 metall- och jordalkalimetallhydroxider och -karbonat, före
isolering av den halogenerade föreningen.

6. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det alkaliska medlet är vald
från gruppen bestående av alkalimetall-, jordalkalime-
25 tall-, och magnesiumhydroxider och -karbonat, och att
reaktionen utförs i närvaro av vatten.

7. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att oxideringsmedlet är valt från
gruppen bestående av hypohalogensyror, alkalimetall-,
30 jordalkalimetall- och magnesiumhypohalogeniter, kaliumper-
manganat, kromsyra, perjodsyra och alkalimetallvismutat.

8. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 7, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att oxideringsmedlet är hypoha-
logensyra.

35 9. Förfarande enligt patentkrav 8, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att hypohalogensyran är framställd

in situ från en alkalimetall, -jordalkalimetall- eller magnesiumhypohalogenit, som sätts i en sur miljö.

10. Förfarande enligt patentkrav 9, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att oxideringsmedlet är hypoklorsy-
5 ra.

11. Förfarande enligt patentkrav 9 eller 10,
k ä n n e t e c k n a t därav, att hypoklorsyran är
framställd in situ från natriumhypoklorit, som sätts i en
sur miljö.

10 12. Förfarande enligt patentkrav 9 eller 11,
k ä n n e t e c k n a t därav, att syran är vald från
gruppen bestående av lägre alkanoylsyror och fosfat-, bo-
rat- och acetatlösningar, vilka har ett pH, som är
tillräckligt att frigöra hypoklorsyran från sitt salt.

15 13. Förfarande enligt patentkrav 12, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att syran är ättik- eller propionsy-
ra.

14. Föreningar, som har formlerna (III₁), (III₂)
och (III₃) såsom definierats i patentkrav 1.