

Patent dodatkowy
do patentu _____

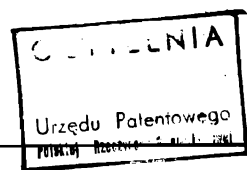
Zgłoszono: 02.08.1967 (P. 122028)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.09.1974

Kl. 12o,25

MKP C07c 61/04



Współtwórcy wynalazku: Jacques Martel, Chanh Huynh

Właściciel patentu: Roussel Uclaf S.A., Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania pochodnych cyklopropanu
występujących w postaci kwasów lub estrów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych cyklopropanu występujących w postaci kwasów lub estrów o ogólnym wzorze 1, w którym Z_1 i Z_2 oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, rodnik aralkilowy o 7 lub 8 atomach węgla, rodnik alkenylowy o 2—5 atomach węgla niezwiązany podwójnym wiązaniem z pierścieniem cyklopropanowym lub rodnik alkinylowy o 2—5 atomach węgla niezwiązany podwójnym wiązaniem z pierścieniem cyklopropanowym lub Z_1 i Z_2 razem tworzą rodnik cykloalkilowy o 5—7 atomach węgla lub rodnik cykloalkenylowy o 5—7 atomach węgla, T oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy ewentualnie podstawiony jedną lub kilkoma grupami wodorotlenowymi lub oznacza grupę 2-R³-metylo-1-oksycyklopentenol-2-ylową-4 o wzorze 2, w którym R³ oznacza rodnik cykloalkilowy o 5—7 atomach węgla, a R₃ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy albo R₂ i R₃ razem tworzą resztę alkilenową pierścienia o 4—6 atomach węgla ewentualnie zawierających tlen jako heteroatom, R₁ i R₂ są identyczne lub różne i oznaczają niższy rodnik alkilowy, rodnik aralkilowy o 7 lub 8 atomach węgla, jednopierścieniowy rodnik aryłowy, rodnik alkenylowy o 2—6 atomach węgla, rodnik alkinylowy o 2—6 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 4—7 atomach węgla, rodnik cykloalkenylowy o 4—7 atomach węgla lub jednopierścieniowy rodnik heteroaromatyczny, lub R₁ i R₂ razem tworzą pierścień homocykliczny o 3—

2

—7 atomach węgla lub nienasycony pierścień homocykliczny o 5 lub 6 atomach węgla lub rodnik jednopierścieniowy heteroaromatyczny, przy czym każdy rodnik ewentualnie zawiera jeden lub kilka podstawników w postaci niższych grup alkilowych lub niższych grup alkoksylowych.

Powyższe związki wykazują dużą aktywność owdobóczą oraz słabą toksyczność względem ludzi i zwierząt ciepłokrwistych, a ponadto mają działanie przeciwczerwidłowe.

Spośród tych związków szczególnie wyróżniają się estry o wzorze 1, pochodzące od cyklopentenolonów o wzorze 2, w którym R³ oznacza rodnik allylowy, cis-2,4-pentadienylowy, 2-cyklopentenylowy, cykloheksylowy, 2-cykloheksenylowy, 2-propenylowy lub 2-furylometylowy, takie jak ester dl-alletrolonowy, to jest dl-2-allylo-4-hydroksy-3-metylo-2-cyklopentenonowy-1 kwasu dl-trans-3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego, ester dl-alletrolonowy lub 1-oksy-3-metylo-2-(2-cykloheksenyl)-2-cyklopentenolowy-4-kwasu dl-trans-3,3-dwumetylo-2-cyklopentylidenometylocyklopropanokarboksylowego, ester dl-alletrolonowy kwasu dl-trans-3,3-dwumetylo-2-cykloheksylidenometylocyklopropanokarboksylowego, ester cis-cyne-rolonowy, to jest 2-(2-butenylo)-4-hydroksy-3-metylo-2-cyklopentenonowy-1 kwasu dl-trans-3,3-dwumetylo-2-cyklopentylidenometylo-1-cyklopropanokarboksylowego, ester dl-alletrylonowy kwasu dl-trans-3,3-dwumetylo-2-cyklopropylidenometylo-1-

-cyklopropanokarboksylowego, ester dl-alletrolonowy kwasu dl-trans-3,3-dwumetylo-2-cyklobutylidenometylo-1-cyklopropanokarboksylowego, ester 5-benzylo-3-furylometylowy kwasu dl- i d-trans-3,3-dwumetylo-2-cyklopentylidenometylo-1-cyklopropanokarboksylowego.

Sposób wytwarzania związków o wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, polega na tym, że arylosulfonian metalu alkalicznego o ogólnym wzorze $\text{Ar-SO}_2\text{M}$, w którym Ar oznacza rodnik arylowy jedno- lub dwupięścienny ewentualnie podstawiony jednym lub kilkoma niższymi rodnikami alkilowymi, alkoksylowymi lub chlorowcometylowymi, lub chlorowcowymi lub nitrowymi, a M oznacza atom metalu alkalicznego, taki jak sód lub potas, poddaje się kondensacji z pochodną allilową o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chloru, bromu lub jodu lub rodnik metylowy, lub rodnik tozylowy i otrzymuje związek arylosulfonowy o ogólnym wzorze 4, w którym Ar, R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, który następnie poddaje się reakcji w obecności czynnika zasadowego z estrem alkilowym kwasu alifatycznego β , γ -etylenokarboksylowego o ogólnym wzorze 5, w którym Z_1 i Z_2 mają wyżej podane znaczenie, a R'' oznacza niższy rodnik alkilowy i otrzymuje ester kwasu cyklopropanokarboksylowego o ogólnym wzorze 6, w którym Z_1 , Z_2 , R_1 , R_2 , R_3 i R'' mają wyżej podane znaczenie, po czym wytworzony ester zmydla się w środowisku alkalicznym do uzyskania kwasu karboksylowego i ewentualnie rozdziela za pomocą zasady optycznie czynnej na izomery optycznie czynne lub przetwarza kwas racemiczny lub kwas optycznie czynny na funkcyjną pochodną i otrzymany związek przeprowadza się w ester przez działanie alkoholem o ogólnym wzorze TOH , w którym T ma takie znaczenie jak we wzorze 1.

W znanych sposobach wytwarzania związków cyklopropanowych zawierających grupy funkcyjne kwasowe lub estrowe, grupy te wprowadza się do cząsteczki otrzymywanego związku przez wytworzenie i użycie do reakcji związków dwuazowych, takich jak nitryl kwasu dwuazooctowego lub ester tego kwasu, jednak związki te są nietrwałe i niebezpieczne w stosowaniu. Znane są również wielostadiowe metody wytwarzania związków propanowych tego typu, co w zgłoszonym sposobie, lecz są to procesy długotrwałe, prowadzone poprzez szereg reakcji pośrednich, z których większość przebiega z małą wydajnością. Na przykład Standiger, Helv. Chim. Acta, 5, 390 (1922) opisuje wytwarzanie analogów kwasu chryzantemowego przez wprowadzenie butadienu do estru kwasu dwuazooctowego.

Niezależnie od ryzyka związanego z manipulacją tymi związkami reakcje tego typu zawsze prowadzą do powstawania mieszaniny związków, np. w wyniku reakcji 2,4-dwumetylo-1-2,4-heksadienu z dwuazooctanem etylu powstaje mieszanina związku o wzorze 7 i wzorze 8, co oczywiście ma istotny wpływ na wydajność żadanego związku, przy czym powyższa reakcja kondensacji wymaga kilku dni. W sposobie opisanym przez La Forge, w K. Org. Chem. 17, 382 (1952) wytwarzania analogów kwasu chryzantemowego przez wprowadzenie pochodnej

butadienu do dwuazooctanu etylu, w obecności sproszkowanej miedzi, otrzymuje się produkt reakcji bardziej jednorodny, jednak również z niską wydajnością.

Sposób wytwarzania kwasów i estrów pochodnych cyklopentanonu według wynalazku, w przeciwieństwie do tych niedogodności, wyróżnia się łatwością syntezy i umożliwia wytworzenie pochodnych cyklopropanu, zawierających grupy funkcyjne kwasowe lub estrowe w jednym stadium reakcji przy użyciu dostępnych produktów wyjściowych i bezpiecznych w stosowaniu.

W sposobie według wynalazku stosuje się sulfon typu aryloallilowego o wzorze 4, w którym symbol Ar ma szerokie znaczenie i może oznaczać grupę jedno- lub dwucykliczną z różnymi podstawnikami, przy czym szczególnie korzystnie oznacza grupę p-tolilową. Poza tym, co ma szczególne znaczenie, grupa allilowa może wykazać różną strukturę, zwłaszcza typu liniowego, np. o wzorze $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{X}$, w którym R_1 i R_2 mogą oznaczać rodniki etylowe, izopropylowe, fenyłowe lub cykloalkilowe, a także R_1 i R_2 mogą razem tworzyć pierścień homocykliczny pięcioczłonowy lub pierścień heterocykliczny. Grupa allilowa może również stanowić rodnik typu pierścieniowego sześcioczłonowego z jednym podwójnym wiązaniem w pierścieniu i z jednym podstawnikiem alkilowym.

Reakcję prowadzącą do wytworzenia sulfonu aryloallilowego o wzorze 4, w którym Ar, R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, korzystnie prowadzi się przez poddanie kondensacji arylosulfonianu metalu alkalicznego o wzorze $\text{Ar-SO}_2\text{M}$, w którym Ar i M mają wyżej podane znaczenie, z pochodną allilową o wzorze 3, w którym R_1 , R_2 , R_3 i X mają wyżej podane znaczenie, w obecności czynnika zasadowego, takiego jak węglan lub octan metalu alkalicznego, w środowisku rozpuszczalnika korzystnie metanolu lub etanolu, zwłaszcza w środowisku metanolu, w obecności węglańu sodu lub potasu.

Sulfon aryloallilowy o wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, można również otrzymać z wymienionego wyżej sulfonianu o wzorze $\text{Ar-SO}_2\text{M}$ przez poddanie go reakcji z alkoholem o wzorze HA-OH , w którym A oznacza dwuwartościową resztę allilową o wzorze $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{R}_3)-$ w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, w obecności kwasu mrówkowego, a także sposobem podanym we francuskim opisie patentowym nr 1 483 715.

Arylosulfonian metalu alkalicznego o wzorze $\text{Ar-SO}_2\text{M}$, w którym Ar i M mają wyżej podane znaczenie, użyty jako związek wyjściowy, można otrzymać w znany sposób, np. przez redukcję chlorku arylosulfonowego, a następnie przeprowadzenie otrzymanego kwasu arylosulfonowego w odpowiednią sól metalu alkalicznego.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, arylosulfon o wzorze 4, w którym Ar, R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z estrem niższym alkilowym alifatycznego kwasu β , γ -etylenowego o wzorze 5, w którym Z_1 , Z_2 i R'' mają wyżej podane znaczenie, w obecności czynnika zasadowego, takiego jak amidek, wodorek, lub alkohol metalu alkalicznego, a zwłaszcza metylan so-

du, III-rzęd. amylan sodu lub III-rzęd. butylan potasu oraz w środowisku bezwodnych rozpuszczalników organicznych, takich jak węglowodory aromatyczne, np. benzen lub toluen, etery, np. czterowodorofuran, a zwłaszcza polarne rozpuszczalniki aprotonowe, takie jak dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, sześciometylofosforoamid lub acetonitryl, po czym otrzymany ester kwasu cyklopanokarboksylowego o wzorze 6, w którym Z_1 , Z_2 , R_1 , R_2 , R_3 i R'' mają wyżej podane znaczenie, poddaje się zmydleniu.

Proces zmydlenia korzystnie prowadzi się stosując czynnik zasadowy oraz rozpuszczalnik w następujących zestawach: III-rzęd. butylan potasu i czterowodorofuran, III-rzęd. amylan sodu i benzen, III-rzęd butylan potasu i dwumetyloformamid, metylan sodu i dwumetylosulfotlenek oraz III-rzęd. butylan potasu i dwumetylosulfotlenek.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że jeżeli w reakcji arylosulfonu o wzorze 4 z eterem o wzorze 5 symbol R_3 oznacza atom wodoru, a symbole R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, jednak nie oznaczają rodników arylowych, wówczas otrzymuje się związek o wzorze 6, całkowicie o konfiguracji trans, bez śladów izomeru cis. Przez zmydlenie związku o wzorze 6 oraz wydzielenie wolnego kwasu otrzymuje się związek o wzorze 1, w którym symbol T oznacza atom wodoru, przy czym otrzymany kwas i ewentualnie jego ester mają wyłącznie konfigurację trans. Otrzymuje się w ten sposób związki syntetyczne o takiej samej budowie i izomerii przestrzennej jak naturalnego kwasu chryzantemowego i jego estrów. Jeżeli rodniki o symbolu R_1 i R_2 oznaczają rodniki aryłowe wówczas uzyskiwana selektywność izomeryzacji jest mniej dokładna.

Stwierdzono również, że jeżeli we wzorze 4 symbole R_1 i R_2 tworzą grupę cykliczną, wówczas w wyniku reakcji ze związkiem o wzorze 5, w którym R'' oznacza niższy rodnik alkilowy, otrzymuje się związek o wzorze 6 typu spiranu, konfiguracji enancjometrycznej cis i trans. Należy przypuszczać, że reakcja ta przebiega w dwóch etapach i w związku z tym sposób według wynalazku obejmuje swym zakresem również związki pośrednie, które byłyby wydzielone, a następnie poddane reakcji do wytworzenia związku o wzorze 1, w którym Z_1 , Z_2 , R_1 , R_2 , R_3 i T mają wyżej podane znaczenie.

Proces zmydlenia otrzymanego estru kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 6 prowadzi się w znany sposób, np. za pomocą wodorotlenku metalu alkalicznego, takiego jak wodorotlenek sodu lub potasu, zazwyczaj w środowisku wodnoalkoholowym, stosując metanol, etanol lub glikol.

Proces estryfikacji otrzymanego kwasu o wzorze 1, w którym T oznacza atom wodoru, prowadzi się działając na wytworzony kwas alkoholem w znany sposób, np. przez poddanie reakcji kwasu z alkoholem w obecności mocnego kwasu jako katalizatora i odprowadzając tworzącą się wodę przez azeotropową destylację. Można również, jeżeli jest to korzystne, najpierw przeprowadzić otrzymany kwas w jego funkcyjną pochodną kwasową, taką jak bezwodnik, chlorek lub sól z metalem, w znany sposób i otrzymaną pochodną kwasową poddać estryfikacji odpowiednim, znanym sposobem. Również w nie-

których przypadkach może okazać się korzystny proces transestryfikacji lub inny znany sposób wytwarzania odpowiedniego estru, np. dla estru metylowego przy użyciu dwuazometanu.

Otrzymane sposobem według wynalazku racemiczne kwasy pochodne cyklopropanu mogą być rozdzielane na izomery optycznie czynne w znany sposób, np. przez poddanie reakcji kwasu racemicznego z zasadą optycznie czynną, a następnie frakcjonowaną krystalizację.

Cyklopentenolony o wzorze 2, w którym R'' ma wyżej podane znaczenie, stosowane w procesie według wynalazku, mogą być wytwarzane sposobem opisanym w J. Am. Chem. Soc. 71, 1517 (1949) lub sposobem niżej podanym, a także przez degradację produktów naturalnych.

Estry cyklopentenolonów o wzorze 1, otrzymywane sposobem według wynalazku, są w zasadzie mieszaniną izomerów przestrzennych. Na przykład ester otrzymany z kwasu o wzorze 1, w którym T oznacza atom wodoru lub otrzymaną z jego funkcyjnej pochodnej kwasowej, mających strukturę trans, lecz racemiczną i z dl alletrolonu to jest z dl 2-allilo-4-hydroksy-3-metylo-2-cyklopentenonu-1, powinien w zasadzie składać się z czterech diastereoizomerów, tworzących dwa racematy w różnych proporcjach, przy czym jeden z tych racematów składa się z mieszaniny estru kwasu (+) trans z (+) — alletrolonem i estru kwasu (—) trans z (—) — alletrolonem, a drugi racemat składa się z mieszaniny estru kwasu (+) — trans z (—) — alletrolonu oraz estru kwasu (—) — trans z (+) — alletrolonem.

W znanym przykładzie np. ester otrzymany z kwasu o wzorze 1, w którym T oznacza atom wodoru będący izomerem trans lecz racemiczny i z (+) — cynerolonu, to jest z dl 2-(2-butenylo)-4-hydroksy-3-metylo-2-cyklopentenonu-1, składa się w zasadzie z dwóch diastereoizomerów, z których jeden odpowiada estrowi kwasu (+) — trans i (+) — cynerolonu, a drugi estrowi kwasu (—) — trans, i (+) — cynerolonu.

Niżej podane przykłady objaśniają sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Poniżej podano sposoby otrzymania związków wyjściowych stosowanych w przykładach.

Otrzymanie 3-etylo-1-pentenolu-3. Do 615 ml roztworu czterowodorofuranowego chlorku winylomagnezowego o stężeniu 1,78 M/l wprowadza się w atmosferze azotu w ciągu około 1 godziny, nie przekraczając temperatury 50°C, roztwór 93 g 3-pentanonu w 100 ml czterowodorofuranu bezwodnego, po czym miesza się w ciągu 15 godzin w temperaturze otoczenia, a następnie oziębia do temperatury 0°C i wlewa do 500 ml wody szybko mieszając i nie przekraczając temperatury 40°C. Fazę organiczną oddziela się, po czym fazę wodną poddaje ekstrakcji eterem i fazy organiczne łączy się i suszy siarczanem magnezowym, a następnie odparowuje rozpuszczalnik i otrzymaną pozostałość rektyfikuje się pod ciśnieniem atmosferycznym. Otrzymuje się 95 g 3-etylo-1-pentenolu-3 o temperaturze wrzenia 131—132°C, $n_D^{21} = 1,4345$, który bez dalszego oczyszczania stosuje się do reakcji.

W taki sam sposób, wychodząc z heptanonu-4, otrzymuje się 3-propylo-1-heksenol-3, o tempera-

turze wrzenia 64—68°C przy 14 mm Hg, $n_D^{24} = 1,438$. Wychodząc z 2,4-dwumetylopentanonu-3, otrzymuje się 3-izopropyl-4-metylo-1-pentenol-3 o temperaturze wrzenia 71—75°C przy 30 mm Hg, $n_D^{22} = 1,443$.

Wychodząc z 2,6-dwumetyloheptanonu-4 otrzymuje się 3-izobutyl-5-metylo-1-heksenol-3 o temperaturze wrzenia 87°C przy 20 mm Hg, $n_D^{24} = 1,4395$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Wychodząc z benzenofenonu, otrzymuje się 1,1-dwufenylopropen-2-ol-1 o temperaturze wrzenia = 105—110°C przy 0,04 mm Hg, $n_D^{22} = 1,593$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Wychodząc z 4,4-dwumetylocykloheksanonu-1, otrzymuje się 1-winylo-4,4-dwumetylocykloheksanol-1, o temperaturze wrzenia 93—96°C przy 20 mm Hg. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Wychodząc z 3,3,5,5-czterometylocykloheksanonu-1, otrzymuje się 3,3,5,5-czterometylo-1-winylocykloheksanol-1 o temperaturze wrzenia 98°C przy 18 mm Hg, $n_D^{24} = 1,467$.

Wychodząc z 2,3,5,6-czterowodoropiranonu-4, otrzymuje się 2,3,5,6-czterowodoro-4-winylopiranol-4 o temperaturze wrzenia 97—100°C przy 21 mm Hg, $n_D^{30} = 1,473$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Wychodząc z cyklobutanonu otrzymuje się 1-winylocyklobutanol-1 o temperaturze wrzenia 46—50°C przy 17 mm Hg, $n_D^{25} = 1,4590$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Otrzymanie 1-bromo-3-etylopentenu-2. Do mieszaniny 64 g 3-etylo-1-pentenu-3 i 190 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia 50—70°C wprowadza się w ciągu 1 godziny w temperaturze około —20°C roztwór 19,1 ml trójbromku fosforu w 125 ml eteru naftowego, po czym miesza jeszcze w ciągu 1,5 godziny w temperaturze —10°C, a następnie wlewa do solanki z lodem. Fazę organiczną oddziela się, przemycia wodnym roztworem kwaśnego węgla sodu, następnie solanką, warstwy wodne płucze się eterem naftowym, po czym połączone warstwy organiczne suszy siarczanem magnezowym, odsącza i usuwa rozpuszczalnik z przesączu przez odparowanie w aparacie destylacyjnym pod ciśnieniem normalnym bezwodnego w obecności węgla potasowego i w atmosferze gazu obojętnego, a następnie pozostałość rektyfikuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w obecności bezwodnego węgla potasowego i w atmosferze gazu obojętnego. Otrzymuje się 87,175 g 1-bromo-3-etylopentenu-2 o temperaturze wrzenia 74°C przy 28 mm Hg, który bez dalszego oczyszczania stosuje się do reakcji, należy jednak związek ten przechowywać w atmosferze gazu obojętnego w obecności bezwodnego węgla potasowego.

W taki sam sposób, wychodząc z 3-propyl-1-heksenolu-3 otrzymuje się 1-bromo-3-propyloheksen-2 o temperaturze wrzenia 85—90°C przy 17 mm Hg, $n_D^{22} = 1,483$.

Wychodząc z 3-izopropyl-4-metylo-1-pentenu-3, otrzymuje się 1-bromo-3-izopropyl-4-metylo-2-penten-2 o temperaturze wrzenia 92°C przy

32 mm Hg, $n_D^{22} = 1,479$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Wychodząc z 3-izobutyl-5-metylo-1-heksenolu-3, otrzymuje się 1-bromo-3-izobutyl-5-metylo-2-heksen o temperaturze wrzenia 70—76°C przy 1 mm Hg, $n_D^{24} = 1,4750$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Wychodząc z 1,1-dwufenylopropen-2-olu-1, otrzymuje się 1-bromo-3,3-dwufenylopropen-2 o temperaturze topnienia 43°C. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Wychodząc z 2,6-dwumetylo-1-winylocykloheksanolu-1, otrzymuje się 1-bromo-2-(2', 6'-dwumetylocykloheksylideno)-etan o temperaturze wrzenia 115—120°C przy 20 mm Hg. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Wychodząc z 1-winylo-4,4-dwumetylocykloheksanolu-1, otrzymuje się 1-bromo-2-(4', 4'-dwumetylocykloheksylideno)-etan, $n_D^{30} = 1,5060$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Wychodząc z 3,3,5,5-czterometylo-1-winylocykloheksanolu-1, otrzymuje się 1-bromo-2-(3', 3', 5', 5'-czterometylocykloheksylideno)-etan o temperaturze wrzenia 87°C przy 0,5 mm Hg, $n_D^{25} = 1,505$.

Wychodząc z 2,3,5,6-czterowodoro-4-winylopiranolu-4, otrzymuje się 1-bromo-2-(2', 3', 5', 6'-czterowodoro-4'-piranylideno)-etan o temperaturze wrzenia 73°C przy 1,5 mm Hg, $n_D^{25} = 1,529$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Wychodząc z 1-winylocyklobutanolu-1, otrzymuje się 1-bromo-2-cyklobutylidenoetan o temperaturze wrzenia 56—58°C przy 15 mm Hg, $n_D^{25} = 1,5160$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Otrzymanie 3-metylocykloheksen-2-olu-1. Do 100 ml czterowodorofuranu wprowadza się w atmosferze azotu 8,25 g wodoru litoglinowego, w temperaturze 0°C dodaje w ciągu około 45 minut, roztwór 33 g 3-metylocykloheksen-2-onu-1 w 35 ml czterowodorofuranu a następnie miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze otoczenia, po czym nadmiar wodoru litowoglinowego rozkłada się przez dodanie eteru etylowego nasyconego wodą, a następnie wody. Wytrącony osad oddziela się przez odsączenie, przesącz suszy siarczanem magnezu i odparowuje do suchości. Jako pozostałość otrzymuje się 31,85 g 3-metylocykloheksen-2-olu-1 w postaci surowego produktu, który bez dalszego oczyszczania stosuje się do reakcji. Otrzymany produkt jest cieczą o współczynniku refrakcji $n_D^{26} = 1,4785$. Użyty do reakcji 3-metylocykloheksen-2-on-1 można otrzymywać w sposób opisany przez Klaze, Ann. 281, 94 (1894).

Przykład I. Wytworzenie kwasu d,1-trans-3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenyl)-cyklopropano-karboksylowego oraz jego estru z d,1-alletrolonem. Stadium A. Wytworzenie (3-etylo-2-pentenyl)-fenylosulfonu.

Do 60 ml metanolu wprowadzono miesząc 1,85 g węgla sodu i 18 g fenylosulfonianu sodu, po czym do otrzymanej zawiesiny dodano 20 g 1-bromo-3-etylopentenu-2, w temperaturze otoczenia, w ciągu 30 minut, po czym mieszało jeszcze w ciągu 1,5 godzin w temperaturze otoczenia, a następnie wiano

do wody z lodem, oddzielono fazę organiczną przez dekantację i fazę wodną wyekstrahowano eterem. Połączone warstwy organiczne wysuszono siarczanem magnezu, odsączono i z przesączu odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymano jako pozostałość 21,665 g (3-etylo-2-pentylo)-fenylosulfonu.

Próbkę otrzymanego produktu poddano rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując dla związku temperaturę wrzenia 125°C przy 0,02 mm Hg i $n_D^{23} = 1,530$.

Analiza: $C_{13}H_{18}SO_2 = 238,34$.

Obliczono: C% 65,53, H% 7,61, S% 13,46.

Znaleziono: C% 65,4, H% 7,8, S% 13,2. Produkt ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium B. Wytworzenie estru etylowego kwasu dl-1-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego. W 240 ml dwumetyloformamidu rozpuszczono 39 g III-rzęd. butylanu potasu o stężeniu 87%, po czym wprowadzono 30 g (3-etylo-2-pentylo)-fenylosulfonu i mieszano w ciągu 15 minut, a następnie wkroplono w ciągu 10 minut 29,1 g β , β -dwumetakrylanu etylu i mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze otoczenia, po czym oziębiono do temperatury 0°C i wiano do mieszaniny lodu z rozcieńczonym kwasem solnym i wyekstrahowano eterem. Połączone warstwy eterowe, przemyto solanką i roztworem wodnym kwaśnego węglanu sodu, a następnie solanką. Roztwór eterowy suszono siarczanem magnezu i odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie poddano rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymano 25,57 g estru etylowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego, o temperaturze wrzenia 70–72°C przy 0,08 mm Hg, $n_D^{23} = 1,462$, który bez dalszego oczyszczania użyto do reakcji. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium C. Wytworzenie kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do mieszaniny 100 ml 2N roztworu wodorotlenku sodu w metanolu i 20 ml wody dodano 20 g surowego estru etylowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny, po czym odparowano metanol pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość rozcieńczono wodą, a następnie wyekstrahowano eterem i roztwór eterowy przemyto wodą. Wodę z przemycia połączono z główną fazą wodną, po czym roztwór wodny zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym i wyekstrahowano chlorkiem metylenu. Oddzieloną warstwę organiczną przemyto wodą, wysuszono siarczanem magnezu, po czym odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Oleistą pozostałość przerektyfikowano pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymano 11,95 g kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 110°C przy 0,05 mm Hg i temperaturze topnienia 36–37°C.

Próbkę otrzymanego kwasu oczyszczono przez ponowną rektyfikację pod zmniejszonym ciśnieniem i uzyskano oczyszczony kwas o temperaturze wrze-

nia 94°C przy 0,01 mm Hg i temperaturze topnienia 37°C.

Analiza: $C_{12}H_{20}O_2 = 196,28$.

Obliczono: C% 73,42, H% 10,27,

Otrzymano: C% 73,5, H% 10,0. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium D. Wytworzenie chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do 10 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia 50–70°C dodano 5 g kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego i 2,8 ml chlorku tionylu, po czym mieszano w ciągu 1,5 godzin w temperaturze otoczenia a następnie oddestylowano eter naftowy i nadmiar chlorku tionylu. Pozostałość przerektyfikowano pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymano 5,25 g chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 68°C przy 0,2 mm Hg, który bez dalszego oczyszczania użyto do reakcji. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium E. Wytworzenie estru dl-alletrolonowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do mieszaniny 30 ml benzenu i 6 ml pirydyny dodano 5,25 g chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego i po oziębieniu otrzymanego roztworu do temperatury 0°C dodano w ciągu około 10 minut roztwór 3,7 g dl-alletrolonu w 5 ml benzenu, po czym mieszano w ciągu około 15 godzin w temperaturze otoczenia, a następnie usunięto otrzymany chlorowodorek pirydyny przez odsączenie. Przesącz przemyto rozcieńczonym kwasem solnym i wodą, a następnie wodnym roztworem kwaśnego węglanu sodu i w końcu wodą. Otrzymany roztwór benzenowy wysuszono siarczanem magnezu i odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszczono chromatograficznie na kolumnie z tlenku glinu, stosując jako aluent cykloheksan. Otrzymano 5,445 g estru dl-alletrolonowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-etylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego, w postaci cieczy o refrakcji $n_D^{22} = 1,4520$.

Analiza: $C_{21}H_{30}O_3 = 330,45$.

Obliczono: C% 76,32, H% 9,15.

Otrzymano: C% 76,1 H% 9,0. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Przykład II. Wytworzenie kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izobutylo-4'-metylo-1'-pentylo)-cyklopropanokarboksylowego i jego estru z dl-alletrolonem.

Stadium A. Wytworzenie (3-izobutylo-5-metylo-2-heksenylo)-fenylosulfonu. Rozpuszczono 55 g fenylsulfonianu sodowego w 500 ml metanolu i dodano 8 g węglanu potasu, 1 g jodku sodu, a następnie 71 g 1-bromo-3-izobutylo-5-metylo-2-heksanu i mieszano w ciągu 15 godzin w temperaturze otoczenia, po czym odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Do pozostałości dodano wodę i mieszaninę wyekstrahowano chlorkiem metylenu. Oddzielono warstwę organiczną, przemyto

wodą, wysuszono i odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym pozostałość oczyszczono chromatograficznie na kolumnie z tlenkiem glinu i otrzymano 62,32 g (3-izobutylo-5-metylo-2-heksenylo)-fenylosulfonu. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium B. Wytworzenie estru metylowego kwasu dl-trans-3,3-dwumetylo-2-(2'-izobutylo-4'-metylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego. Rozpuszczono 24,56 III-rzęd. butylanu potasowego o stężeniu 87% w 120 ml dwumetyloformamidu i dodano 28 g (3-izobutylo-5-metylo-2-heksenylo)-fenylosulfonu, wymieszano w ciągu 2 minut i wprowadzono w ciągu około 10 minut 18 ml β , β -dwumetakrylanu metylu, po czym mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze otoczenia. Mieszaninę poreakcyjną wlewo do mieszaniny rozcieńczonego kwasu solnego z lodem po czym wyekstrahowano chlorkiem metylenu. Oddzieloną warstwę organiczną przemyto kolejno wodą, roztworem wodnym kwaśnego węgla sodu i wodą, po czym wysuszono i odparowano do suchości. Pozostałość przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymano 24,68 g estru metylowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izobutylo-4'-metylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 113°C przy 1 mm Hg. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium G. Wytworzenie kwasu dl-trans- 3,3-dwumetylo-2(2'-izobutylo-4' -metylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do mieszaniny 100 ml metanolu i 10 ml wody dodano 18 ml 10 N roztworu wodnego wodorotlenku sodu, ogrzano do temperatury wrzenia i przepuszczając azot oraz utrzymując temperaturę wrzenia, dodano po upływie 10 minut roztwór 24,6 g estru metylowego kwasu dl-trans 3,4-dwumetylo-2(2'-izobutylo-4'-metylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego w 30 ml metanolu, po czym mieszano jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia, a następnie dodano wodę, odparowano metanol, ochłodzono i wyekstrahowano eterem. Oddzieloną warstwę eterową przemyto wodą, wodę z płukania połączono z główną warstwą wodną, a roztwór eterowy odrzucono.

Warstwę wodną zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym i wyekstrahowano eterem. Oddzieloną warstwę eterową przemyto wodą, wysuszono i odparowano do suchości.

Otrzymaną pozostałość przekrystalizowano z eteru naftowego o temperaturze wrzenia 35–70°C, po czym z mieszaniny eteru izopropylowego i eteru naftowego, otrzymując kwas dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izobutylo-4'-metylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowym o temperaturze topnienia 74°C.

Analiza: $C_{16}H_{26}O_2 = 252,38$.

Obliczono: C% 76,14, H% 11,18.

Otrzymano: C% 76,1, H% 10,9. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium D. Wytworzenie chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izobutylo-4'-metylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego. Rozpuszczono w atmosferze azotu 8 g kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izobutylo-4'-metylo-1'-pentenylo) cyklopropanokarboksylowego w 25 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia 35–70°C i dodano powoli

3,5 ml chlorku tionylu, po czym w ciągu 1,5 godzin w temperaturze otoczenia, a następnie w temperaturze 40°C w ciągu 0,5 godziny. Mieszaninę poreakcyjną odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość przerektyfikowano, otrzymując 7,4 g chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izobutylo-4'-metylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 118°C przy 1,5 mm Hg, $n_D^{25} = 1,4775$, który bez dalszego oczyszczania użyto do reakcji. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium E. Wytworzenie estru dl-alletrolonowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izobutylo-4'-metylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do 20 ml benzenu dodano w atmosferze azotu 7,335 g chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izobutylo-4'-metylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego, a następnie dodano w temperaturze 10°C roztwór 4 g dl-alletrolonu w mieszaninie 8 ml pirydyny i 20 ml benzenu, po czym mieszano w ciągu 15 godzin w temperaturze otoczenia i dodano 1 ml kwasu mrówkowego. Do mieszaniny poreakcyjnej dodano wodę i wyekstrahowano eterem. Oddzieloną warstwę eterową przemyto kolejno rozcieńczonym kwasem solnym, roztworem wodnym kwaśnego węgla sodu i wodą, po czym wysuszono i odparowano do suchości.

Pozostałość rozpuszczono w benzenie i przepuszczono przez kolumnę z tlenkiem glinu, po czym eluat ponownie odparowano do suchości i pozostałość przerektyfikowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 4,9 g estru dl-alletrolonowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izobutylo-4'-metylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 160°C przy 0,07 mm Hg, $n_D^{25} = 1,4950$.

Analiza: $C_{25}H_{38}O_3$.

Obliczono: C% 77,67, H% 9,91.

Otrzymano: C% 77,9, H% 9,7.

Widmo w ultrafiolecie, etanol: α max. przy 225 μ m $\epsilon = 20\,300$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Przykład III. Wytworzenie kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 2'-dwufenylowinilo)-cyklopropanokarboksylowego i jego estru z dl-alletrolonem.

Stadium A. Wytworzenie 3,3-dwufenylo-(2-propenylo)-fenylosulfonu. Do 80 ml metanolu wprowadzono 15,5 g fenylosulfonianu sodu, 1,5 g węgla sodowego i utrzymując temperaturę otoczenia, oraz atmosferę azotu dodano 25,6 g 1-bromo-3,3-dwufenylopropenu-2, po czym mieszano w ciągu 1,5 godzin a następnie wlewo do oziębionej wody. Wodną mieszaninę wyekstrahowano chlorkiem metylenu, oddzieloną warstwę organiczną przemyto wodą, po czym wysuszono i odparowano do suchości, przy czym pozostałość częściowo wykrystalizowano. Wytrącony stały osad oddzielono przez odsączenie i wysuszono otrzymując 25,48 g 3,3-dwufenylo-(2-propenylo)-fenylosulfonu o temperaturze topnienia 104°C.

Próbkę otrzymanego produktu przekrystalizowano z eteru izopropylowego, otrzymując oczyszczony produkt o temperaturze topnienia 106°C.

Analiza: $C_{21}H_{18}SO_2 = 334,43$.

Obliczono: C% 75,41, H% 5,42, S% 9,58.

Otrzymano: C% 75,3, H% 5,4, S% 9,4. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium B. Wytworzenie estru etylowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 2'-dwufenilowinylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do 150 ml dwumetylosulfotlenku wprowadzono w atmosferze azotu 21,6 g III-rzęd. butylanu potasu o stężeniu 87% i 28,08 g (3,3-dwufenylo-2-propenylo)-fenylosulfonu i mieszano w ciągu 30 minut w temperaturze 105°C, po czym dodano 17,5 ml β , β -dwumetakrylanu etylu i mieszano w tej temperaturze w ciągu 2 godzin, następnie dodano jeszcze 17,5 ml dwumetakrylanu etylu i w tej samej temperaturze mieszano 7 godzin, po czym ochłodzono do temperatury 0°C i zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym. Oddzieloną warstwę wodną wyekstrahowano chlorkiem metylenu, oddzieloną warstwę organiczną przemyto roztworem wodnym kwaśnego węgla sodowego, a następnie wodą, po czym wysuszono i odparowano do suchości. Pozostałość częściowo krystaliczna odsączono od zanieczyszczeń w postaci stałej i oleisty przesącz oczyszczono chromatograficznie na kolumnie z tlenkiem glinu stosując jako eluent cykloheksan. Otrzymano ester etylowy kwasu dl-trans-3,3-dwumetylo-2-(2', 2'-dwufenilowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, stosowany w tej postaci do reakcji.

Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium C. Wytworzenie kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 2'-dwufenilowinylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do 100 ml metanolu dodano 42,7 ml 2N metanolowego roztworu wodorotlenku sodowego i 10 ml wody, a następnie 18,45 g estru etylowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 2'-dwufenilowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, po czym ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1,5 godzin, a następnie odparowano metanol, dodano wodę i wyekstrahowano eterem. Warstwę eterową przemyto wodą i wodę z płukania połączono z główną warstwą wodną, po czym zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym i wyekstrahowano kilkakrotnie chlorkiem metylenu. Połączone warstwy organiczne przemyto wodą, po czym wysuszono i odparowano do suchości. Otrzymano 7,95 g kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 2'-dwufenilowinylo)-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze topnienia 115°C. Próbkę otrzymanego produktu przekrystalizowano z mieszaniny eteru izopropylowego i eteru naftowego i otrzymano oczyszczony kwas o temperaturze topnienia 115°C.

Analiza: $C_{20}H_{20}O_2 = 292,36$.

Obliczono: C% 82,15, H% 6,89.

Otrzymano: C% 82,1, H% 7,0. Na podstawie analizy widma M.R.J. ustalono obecność w badanej próbce trans izomeru około 10% izomeru cis. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium D. Wytworzenie chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 2'-dwufenilowinylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do 10 ml benzenu wprowadzono 2,5 g kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 2'-dwufenilowinylo)-cyklopropanokarboksylowego

i dodano 0,8 ml chlorku tionylu, po czym po upływie 20 minut utrzymywania mieszaniny w temperaturze otoczenia ogrzewano w temperaturze 100°C w ciągu 3 godzin, a następnie odparowano benzen i nadmiar chlorku tionylu przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując jako pozostałość chlorek kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 2'-dwufenilowinylo)-cyklopropanokarboksylowego w wydajności teoretycznej, który bez dalszego oczyszczania użyto do reakcji. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium E. Wytworzenie estru d,1-alletrolonowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2', 2'-dwufenilowinylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do 13 ml benzenu wprowadzono chlorek kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 2'-dwufenilowinylo)-cyklopropanokarboksylowego w ilości równoważnej 2,5 g kwasu, 1,2 ml pirydyny i 1,3 d dl-alletrolonu, po czym mieszano w ciągu około 15 godzin w temperaturze otoczenia, a następnie odsączono. Przesącz przemyto rozcieńczonym kwasem solnym, następnie wodą, roztworem wodnym kwaśnego węgla sodowego i wodą, po czym roztwór benzenowy wysuszono i odparowano do suchości. Pozostałość oczyszczono chromatograficznie na kolumnie z tlenkiem glinu, stosując benzen jako eluent i otrzymano 2,034 g estru dl-alletrolonowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 2'-dwufenilowinylo)-cyklopropanokarboksylowego, $n_D^{44} = 1,569$.

Analiza: $C_{28}H_{30}O_3 = 426,53$.

Obliczono: C% 81,66, H% 7,09.

Otrzymano: C% 81,9, H% 7,2.

Widmo w ultrafiolecie, etanol: λ maks. 227 m μ $\epsilon = 28100$. λ maks. 262 m μ $\epsilon = 17050$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Przykład IV. Wytworzenie kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-cyklopentylidenoetylo-cyklopropanokarboksylowego oraz jego estru z dl-alletrolonem.

Stadium A. Wytworzenie (2-cyklopentylidenoetylo)-fenylosulfonu. Do 50 ml metanolu wprowadzono 22,3 g fenylosulfonianu sodowego, 2,2 g węgla potasowego, 0,2 g jodku sodowego i utrzymując temperaturę około 10°C dodano mieszając 23,6 g 1-bromo-2-cyklopentylidenoetanu, po czym mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze 20°C. Mieszaninę poreakcyjną wlało do wody z lodem i odsączono wytrącony osad. Po wysuszeniu osadu pod zmniejszonym ciśnieniem w obecności węgla potasu otrzymano 15 g (2-cyklopentylidenoetylo)-fenylosulfonu, o temperaturze topnienia 68°C. Próbkę otrzymanego produktu przekrystalizowano z eteru izopropylowego, otrzymując związek o temperaturze topnienia 68°C.

Analiza: $C_{13}H_{16}SO_2 = 236,33$.

Obliczono: C% 66,06, H% 6,82, S% 13,57.

Otrzymano: C% 65,8, H% 6,8, S% 13,2. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

1-bromo-2-cyklopentylidenoetan można otrzymać sposobem opisanym w Bull. Soc. Chim. 1964, 2618.

Stadium B. Wytworzenie estru etylowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-cyklopentylidenometylo-cyklopropanokarboksylowego.

Do 100 ml dwumetyloformamidu wprowadzono w atmosferze azotu 16,5 g III-rzęd. butylanu potasowego o stężeniu 87% i 15 g (2-cyklopentylidenometylo)-fenylosulfonu, po czym mieszano w ciągu 10 minut i dodano w ciągu około 10 minut 16 ml β , β -dwumetyloakrylanu etylu i mieszano w ciągu 3 godzin. Mieszaninę poreakcyjną po oziębieniu do temperatury 0°C wiano do rozcieńczonego kwasu solnego i wyekstrahowano chlorkiem metylenu. Oddzieloną warstwę organiczną przemyto rozcieńczonym roztworem wodnym kwaśnego węgla sodowego, a następnie wodą i wysuszono, po czym odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymano 12,28 g estru etylowego kwasu dl-trans-3,3-dwumetylo-2-cyklopentylidenometylo-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 88°C przy 0,05 mm Hg, który bez dalszego oczyszczania użyto do reakcji. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium C. Wytworzenie kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-cyklopentylidenometylocyklopropanokarboksylowego. Do mieszaniny 32 ml 2N metanolowego roztworu wodorotlenku sodu, 5 ml wody i 5 ml metanolu, wprowadzono w atmosferze azotu 12,28 g estru etylowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cyklopentylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, w ciągu 1,5 godzin, po czym ochłodzono do temperatury otoczenia i dodano mieszaninę wody z lodem, po czym wyekstrahowano eterem. Warstwę eterową przemyto wodą, po czym wodę z płukania połączono z główną warstwą wodną. Roztwór wodny zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym i wyekstrahowano chlorkiem metylenu. Oddzieloną warstwę organiczną przemyto wodą otrzymany roztwór, wysuszono i odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 5,27 g kwasu dl-trans-3,3-dwumetylo-2-(cyklopentylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 115°C przy 0,1 mm Hg i temperaturze topnienia 59°C.

Analiza: $C_{12}H_{18}O_2 = 194,26$.

Obliczono: C% 74,19, H% 9,34.

Otrzymano: C% 74,1, H% 9,3. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium D. Wytworzenie chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cyklopentylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do 10 ml benzenu wprowadzono w atmosferze azotu 2,5 g kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cyklopentylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego, następnie mieszając dodano w ciągu około 30 minut 1,04 ml chlorku tionylu i utrzymywano mieszanie w ciągu 1 godziny w temperaturze otoczenia, po czym odparowano benzen i nadmiar chlorku tionylu. Pozostałość przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymano 2,2 g chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cyklopentylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 82°C przy 0,25 mm Hg, który bez dalszego oczyszczania użyto do reakcji. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium E. Wytworzenie estru dl-alletrolonowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cyklopentylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do 15 ml bezwodnego benzenu wprowadzono w atmosferze azotu 2,2 g chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cyklopentylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego i 2 ml pirydyny, po czym dodano w ciągu około 10 minut 1,75 g dl-alletrolonu rozpuszczonego w 5 ml benzenu i mieszano w ciągu około 15 godzin w temperaturze otoczenia. Wytrącony osad odsączono, przesącz przemyto solanką, następnie rozcieńczonym kwasem solnym i solanką, po czym wyekstrahowano eterem. Warstwę eterową połączono z warstwą benzenową i połączone ciecze wysuszono, po czym odparowano do suchości. Pozostałość oczyszczono na kolumnie z tlenkiem glinu, stosując jako eluent benzen i chlorometylen. Otrzymano 3,015 g estru dl-alletrolonowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cyklopentylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego, $n_D^{20} = 1,5195$.

Widmo w ultrafiolecie, etanol: λ maks. 225—226 m μ , $\epsilon = 20\,700$.

Analiza: $C_{21}H_{28}O_3 = 328,43$.

Obliczono: C% 76,79, H% 8,59.

Otrzymano: C% 76,6, H% 8,4. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Przykład V. Wytworzenie kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego i jego estru z dl-alletrolonem.

Stadium A. Wytworzenie (2-cykloheksylidenometylo)-fenylosulfonu. Do 116 ml metanolu wprowadzono 38,5 g fenylosulfonianu sodowego i 3,85 g węglanu sodowego, po czym mieszając wkroplono w ciągu około 30 minut, w temperaturze otoczenia, 44 g 1-bromo-2-cykloheksylidenoetanu świeżo przygotowanego, a następnie mieszano jeszcze w ciągu 1,5 godzin w temperaturze otoczenia, po czym wiano do 400 ml wody z lodem. Wytrącony osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono, po czym otrzymany surowy produkt rozpuszczono na gorąco w mieszaninie chlorku metylenu i metanolu. Otrzymany roztwór wysuszono siarczanem magnezu i zateżono do małej objętości, po czym do pozostałości dodano eter izopropylowy. Wytrącony osad odsączono i wysuszono otrzymując 36,4 g (2-cykloheksylidenometylo)-fenylosulfonu o temperaturze topnienia 70°C.

Próbkę otrzymanego produktu oczyszczono przez krystalizację z eteru izopropylowego, uzyskując produkt o temperaturze topnienia 70°C.

Analiza: $C_{14}H_{18}SO_2 = -250,35$.

Obliczono: C% 67,16, H% 7,24, S% 12,81.

Otrzymano: C% 67, H% 7,1, S% 12,5. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

1-bromo-2-cykloheksylidenoetan można otrzymać sposobem opisanym w Helvetica (1942), 25, 29.

Stadium B. Wytworzenie estru etylowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do 120 ml dwumetyloformamidu wprowadzono 20,6 g III-rzęd. butylanu potasowego o stężeniu 87% i dodano 20 g (2-cykloheksylidenometylo)-fenylosulfonu, po czym po upływie 10 minut dodano 17,3 ml β , β -dwumetylo-

akrylanu etylu i mieszano w temperaturze otoczenia w ciągu 1 godziny. Mieszaninę poreakcyjną oziębiono do temperatury około 5°C, zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym i wyekstrahowano chlorkiem metylenu. Oddzieloną warstwę organiczną przemyto roztworem wodnym kwaśnego węgla sodowego, następnie wodą i wysuszono siarczanem magnezu, po czym odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Jako pozostałość otrzymano 22,75 g estru kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-

-2-(cykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego, który bez dalszego oczyszczania użyto do reakcji. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium C. Wytworzenie kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cykloheksylidenometylocyklo)-propanokarboksylowego. Do mieszaniny 70 ml 2 N metanowego roztworu wodorotlenku sodu, 2,5 ml wody i 25 ml metanolu wprowadzono 22,75 g estru etylowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 40 minut, po czym odparowano metanol pod zmniejszonym ciśnieniem i dodano wodę. Wytrąconą sól sodową żądanego kwasu odsączono i przemyto wodą, a następnie eterem. Otrzymany produkt rozpuszczono w mieszaninie 100 ml rozcieńczonego kwasu solnego i 100 ml chlorku metylenu, po czym oddzielono warstwy i fazę organiczną przemyto wodą. Połączone warstwy wodne wyekstrahowano ponownie chlorkiem metylenu, po czym połączone roztwory organiczne wysuszono siarczanem magnezu i odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymaną pozostałość wymieszano z eterem naftowym, osad odsączono eterem naftowym i wysuszono otrzymując kwas dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowy o temperaturze topnienia 88–89°C.

Analiza: $C_{13}H_{20}O_2 = 208,29$.

Obliczono: C% 74,96, H% 9,67.

Otrzymano: C% 75,1, H% 9,4. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium C. Wytworzenie chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego.

Do 15 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia 50–70°C wprowadzono 3 g kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego, dodano w ciągu około 30 minut

1,55 ml chlorku tionylu i mieszano w ciągu około 1 godziny w temperaturze otoczenia, po czym odparowano eter naftowy pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymano 2,66 g chlorku kwasu dl-trans-3,3-dwumetylo-2-(cykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 88–90°C przy 0,35 mm Hg i w postaci ciekłej w temperaturze pokojowej. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Stadium E. Wytworzenie estru dl-alletrolonowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego. Do mieszaniny 15 ml benzenu i 1,9 ml pirydyny wprowadzono 1,56 g chlorku kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego i wkropiono w ciągu kilku minut roztwór 1,050 g dl-alletrolonu w 5 ml benzenu, po czym mieszano w ciągu około 15 godzin w temperaturze otoczenia. Wytrącony osad odsączono, przesącz przemyto kolejno rozcieńczonym kwasem solnym, solanką, roztworem wodnym kwaśnego węgla sodu i solanką. Połączone wody z przemycia wyekstrahowano benzenem, wszystkie warstwy organiczne połączono, wysuszono siarczanem magnezowym i odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszczono chromatograficznie na kolumnie z tlenkiem glinu stosując jako eluent cykloheksan. Otrzymano 1,500 g estru dl-alletrolonowego kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(cykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego, $n_D^{27} = 1,515$.

Analiza: $C_{22}H_{30}O_3 = 342,46$.

Obliczono: C% 77,15, H% 8,82.

Otrzymano: C% 77,4, H% 9,0.

Widmo w ultrafiolecie, etanol λ maks. 223 m μ , $\epsilon = 19,500$. Związek ten nie jest opisany w literaturze.

Wychodząc z różnych pochodnych halogenowych allilowych, otrzymano w sposób analogiczny jak opisano w poszczególnych stadiach A, B, C, D i E wymienionych przykładów aryloallilosulfony, estry niższe alkilowe kwasów cyklopropanokarboksylowych, kwasy cyklopropanokarboksylowe, chlorki kwasu cyklopropanokarboksylowego oraz estry tych kwasów.

Sposób otrzymywania oraz właściwości otrzymanych związków podano w poniższej tablicy. Związki otrzymane w różnych etapach nie są opisane w literaturze.

Tablica

Przykład	VI	VII	VIII
Związek wyjściowy	1-bromo-3-propylo-heksen-2	1-bromo-3-(izopropylo)-4-metylo-penten-2	1-bromo-2-(2'-dwumetylo-cykloheksylideno)-etan
Stadium A	(3-propylo-2-heksenylo)-fenylosulfon	3-izopropylo-4-metylo-2-pentylo/-fenylosulfon temperatura topnienia = 50°C	(2-)'2', 6'-dwumetylocykloheksylideno(-etylo)-fenylosulfon temperatura topnienia = 96°C
Reagent	β , β -dwumetyloakrylan etylu	β , β -dwumetyloakrylan etylu	β , β -dwumetyloakrylan etylu

Tablica c.d.

Przykład	VI	VII	VIII
Stadium B	Ester etylowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-propylo-1-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego (temperatura wrzenia 80°C przy 0,06 mm Hg $n_D^{22} = 1,464$	Ester etylowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izopropylo-3'-metylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego	Ester etylowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 6'-dwumetylocykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego (temperatura wrzenia 105—110°C przy 0,5 mm Hg
Stadium C	Kwas dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-propylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowy (temperatura wrzenia 116°C przy 0,05 mm Hg $n_D^{22} = 1,4755$	Kwas dl-trans 3,3-dwumetylo-1'-butenylo/-cyklopropanokarboksylowy (temperatura topnienia 135°C	Kwas dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 6'-dwumetylocykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowy (temperatura wrzenia 123—125°C przy 0,1 mm Hg (temperatura topnienia = 96°C
Stadium D	Chlorek kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-propylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego (temperatura wrzenia 75°C przy 0,04 mm Hg $n_D^{24} = 1,4795$	Chlorek kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izopropylo-3'-metylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego (temperatura wrzenia 78—80°C przy 0,1 mm Hg	Chlorek kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 6'-dwumetylocykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego (temperatura wrzenia 104°C przy 0,5 mm Hg $n_D^{25} = 1,5020$
Reagent	dl-alletrolen	dl-alletrolen	dl-alletrolen
Stadium E	Ester dl-alletrolonowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-propylo-1'-pentenylo)-cyklopropanokarboksylowego $n_D^{22} = 1,499$	Ester dl-alletrolonowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-izopropylo-3'-metylo-1'-butenylo)-cyklopropanokarboksylowego $n_D^{24} = 1,497$	Ester dl-alletrolonowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2'-6'-dwumetylocykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego $n_D^{23} = 1,5136$
Przykład	IX	X	XI
Związek wyjściowy	1-bromo-2-(4', 4'-dwumetylocykloheksylideno)-etan	1-bromo-2-(3'-3', 5', 5'-czterometylocykloheksylideno)-etan	1-bromo-2-(2', 3', 5', 6'-czterowodorowodoro-4-piranylideno)-etan
Stadium A	(2-)4', 4'-dwumetylocykloheksylideno(-etylo)-fenylosulfon (temperatura topnienia 110°C	(2-)3', 3', 5', 5'-czterometylocykloheksylideno(-etyli)-fenylosulfon (temperatura topnienia 55°C	(2-)2', 3', 5', 6'-czterowodorowodoro-4-piranylideno(-etylo)-fenylosulfon (temperatura topnienia 68°C
Reagent	β , β -dwumetyloakrylan metylu	β , β -dwumetyloakrylan etylu	β , β -dwumetyloakrylan etylu
Stadium B	Ester metylowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(4'-dwumetylocykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego (temperatura wrzenia 120°C przy 1 mm Hg	Ester etylowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(3', 3', 5', 5'-czterometylocykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego	Ester etylowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 3', 5', 6'-czterowodorowodoro-3'-piranylideno)-cyklopropanokarboksylowego
Stadium C	Kwas dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(4', 4'-dwumetylocykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowy (temperatura topnienia 96°C	Kwas dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(3', 3', 5', 5'-czterometylocykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowy (temperatura topnienia 116°C	Kwas dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(2', 3', 5', 6'-czterowodorowodoro-4'-piranylideno)-cyklopropanokarboksylowy (temperatura topnienia 103°C

Przykład	IX	X	XI
Stadium D	Chlorek kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(4',4'-dwumetylocykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego temperatura wrzenia 115°C przy 0,7 mm Hg $n_D^{28} = 1,5005$	Chlorek kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2(3',3',5',5'-czterometylocykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego temperatura wrzenia 119°C przy 0,8 mm Hg $n_D^{25} = 1,499$	Chlorek kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2(2',3',5',6'-czterowodoro-4'-piranylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego temperatura wrzenia 82°C przy 0,1 mm Hg
Reagent	dl-alletrolen	dl-alletrolen	dl-alletrolen
Stadium E	Ester dl-alletrolonowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(4',4'-dwumetylocykloheksylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego $n_D^{25} = 1,5110$	Ester dl-alletrolonowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-(3',3',5',5'-czterometylo)-cyklopropanokarboksylowego	Ester dl-alletrolonowy kwasu dl-trans dwumetylo-2-(2',3',5',6'-czterowodoro-4'-piranylidenometylo)-cyklopropanokarboksylowego $n_D^{25} = 1,520$
Przykład	XII	XIII	XIV
Stadium A	3-metylo-2-butenylofenylosulfon (opisany w patencie francuskim nr 1 483 715)	3-metylo-2-butenyloparatolilosulfon (opisany w patencie francuskim nr 1 483 715)	3-metylo-2-butenyloparatolilosulfon (opisany w patencie francuskim nr 1 483 715)
Reagent	Cynamonian etylu	Krotonian etylu	β, β -dwupropyloakrylan etylu
Stadium B	Ester etylowy kwasu 3-fenyl-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowego	Ester etylowy kwasu 3-metylo-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowego temperatura wrzenia 52°C przy 0,2 mm Hg $n_D^{25} = 1,462$	Ester etylowy kwasu 3,3-dwupropylo-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowego temperatura wrzenia 90—92°C przy 0,5 mm Hg $n_D^{17} = 1,4660$
Stadium C	Kwas 3-fenyl-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowy temperatura topnienia 104°C	Kwas 3-metylo-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowy temperatura wrzenia 81—82°C przy 0,7 mm Hg $n_D^{25} = 1,4820$	Kwas 3,3-dwupropylo-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowy temperatura wrzenia 116°C przy 0,1 mm Hg $n_D^{23} = 1,4760$
Stadium D	Chlorek kwasu 3-fenyl-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowego temperatura wrzenia 101—103°C przy 0,3 mm Hg $n_D^{23} = 1,5522$	Chlorek kwasu 3-metylo-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowego temperatura wrzenia 31°C przy 0,8 mm Hg	Chlorek kwasu 3,3-dwupropylo-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowego temperatura wrzenia 80—85°C przy 0,1 mm Hg $n_D^{23} = 1,4819$
Reagent	dl-alletrolon	dl-alletrolon	dl-alletrolon

Przykład	XII	XIII	XIV
Stadium E	Ester dl-alletrolonowy kwasu 3-fenilo-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowego $n_D^{24} = 1,5487$	Ester dl-alletrolonowy kwasu 3-metylo-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowego temperatura wrzenia 127°C przy 0,1 mm Hg	Ester dl-alletrolonowy kwasu 3,3-dwupropylo-2-(1'-izobutenylo)-cyklopropanokarboksylowego
Przykład	XI	XIV	XV
Związek wyjściowy		(3-metylo-2-butenylo)-fenylosulfon (opisany w patencie francuskim nr 1 483 715)	
Stadium A	(2-metylo-2-butenylo)-fenylosulfon (opisany w patencie francuskim nr 1 483 715)		
Reagent	Cykloheksylidenooctan etylu	Cyklopentylidenooctan etylu	
Stadium B	Ester etylowy kwasu 2-(1'-izobutenylospiro-/2,5)-oktano-1-karboksylowego temperatura wrzenia 93—97°C przy 0,7 mm Hg	Ester etylowy kwasu 2-(1'-izobutenylospiro-/2,4)-heptano-1-karboksylowego	
Stadium C	Kwas 2-(1'-izobutenylo)-spiro-(2,5)-oktano-1-karboksylowy temperatura topnienia 80°C	Kwas 2-(1'-izobutenylo)-spiro-(2,4)-heptano-1-karboksylowy	
Przykład	XV	XVI	XVII
Stadium D	Chlorek kwasu 2(1'-izobutenylo)-spiro-(2,5)-oktano-1-karboksylowego temperatura wrzenia 78—80°C przy 0,2 mm Hg $n_D^{25} = 1,5080$	Chlorek kwasu 2-(1'-izobutenylo)-spiro-(2,4)-heptano-1-karboksylowego	Chlorek kwasu dl-trans 3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego (otrzymany w etapie D, przykład IV)
Reagent	dl-alletrolon	dl-alletrolon	cis-cynerolon
Stadium E	Ester dl-alletrolonowy kwasu 2-(1'-izobutenylo)-spiro-(2,5)-oktano-1-karboksylowego $n_D^{25} = 1,5193$	Ester dl-alletrolonowy kwasu 2-(1'-izobutenylo)-spiro-(2,4)-heptano-1-karboksylowego	Ester cis-cynerolowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-cyklopentylidenometylocyklopropanokarboksylowego $n_D^{24} = 1,5179$
Przykład	XVIII		XIX
Związek wyjściowy			1-bromo-2-cyklobutylidenooctan
Stadium A			(2-cyklobutylideno)fenylosulfon temperatura topnienia 76—78°C

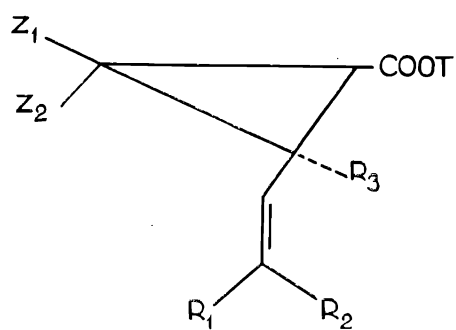
Tablica c.d.

Przykład	XVIII	XIX
Reagent		β , β -dwumetyloakrylan etylu
Stadium B		Ester etylowy kwasu 3,3-dwumetylo-2-cyklobutylidenometylo-cyklopropanokarboksylowego
Stadium C		Kwas dl-trans 3,3-dwumetylo-2-cyklobutylidenometylo-cyklopropanokarboksylowy
Stadium D	Chlorek kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-cyklopentylidenometylocyklopropanokarboksylowego (otrzymany z etapu D w przykładzie IV)	Chlorek kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-cyklobutylidenometylocyklopropanokarboksylowego
Reagent	1 - oksy- 3 -metylo- 2 -(2'-cykloheksenylo)2 -cyklopentenol- 4 (opisany w Coll. Czech. 25, 1835/1960)	dl-alletrolon
Stadium E	Ester 1-oksy-3-metylo-2-(2'-cykloheksenylo)-2-cyklopentenolowy-4-kwasu dl-trans-3,3- dwumetylocyklopropanokarboksylowego $n_D^{28} = 1,523$	Ester dl-alletrolonowy kwasu dl-trans 3,3-dwumetylo-2-cyklopropanokarboksylowego

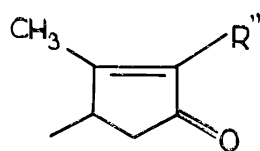
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pochodnych cyklopropanu, występujących w postaci kwasów lub estrów o ogólnym wzorze 1, w którym Z_1 i Z_2 oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, rodnik aralkilowy o 7 lub 8 atomach węgla, rodnik alkenylowy o 2—5 atomach węgla niezwiązany podwójnym wiązaniem z pierścieniem cyklopropanowym lub rodnik alkinyłowy o 2—5 atomach węgla niezwiązany potrójnym wiązaniem z pierścieniem cyklopropanowym lub Z_1 i Z_2 razem tworzą rodnik cykloalkilowy o 5—7 atomach węgla lub rodnik cykloalkenylowy o 5—7 atomach węgla, T oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy ewentualnie podstawiony jedną lub kilkoma grupami wodorotlenowymi lub oznacza grupę 2-R''-3-metylo-1-oksycyklopenteno-2-ylową-4 o wzorze 2, w którym R'' oznacza rodnik cykloalkilowy o 5—7 atomach węgla, a R_3 oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy lub R_2 i R_3 razem tworzą resztę alkenową pierścienia o 4—6 atomach węgla ewentualnie zawierających tlen jako heteroatom, R_1 i R_2 są identyczne lub różne i oznaczają niższy rodnik alkilowy, rodnik aralkilowy o 7 lub 8 atomach węgla, jednopierścieniowy rodnik aryłowy, rodnik alkenylowy o 2—6 atomach węgla, rodnik alkinyłowy o 2—6 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 4—7 atomach węgla, rodnik cykloalkenylowy o 4—7 atomach węgla lub jednopierścieniowy rodnik heteroaromatyczny, lub R_1 i R_2 razem tworzą pierścień homocykliczny o 3—7 atomach węgla lub nienasycony pierścień homocykliczny o 5 lub 6 atomach węgla lub rodnik jednopierścieniowy heteroaromatyczny, przy czym każdy rodnik ewentualnie

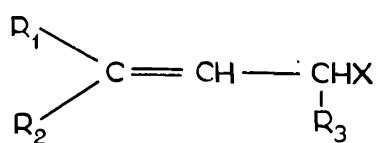
zawiera jeden lub kilka podstawników w postaci niższych grup alkilowych lub niższych grup alkoksylowych, **znamienny tym**, że arylosulfonian metalu alkalicznego o ogólnym wzorze $Ar-SO_2M$, w którym Ar oznacza rodnik aryłowy jedno- lub dwupierścieniowy ewentualnie podstawiony jednym lub kilkoma niższymi rodnikami alkilowymi, alkoksylowymi lub chlorowcometylowymi lub chlorowcowymi lub nitrowymi, a M oznacza atom metalu alkalicznego, taki jak sód lub potas, poddaje się kondensacji z pochodną allilową o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chloru, bromu lub jodu lub rodnik metylowy lub rodnik tozylowy i otrzymuje związek arylosulfonowy o ogólnym wzorze 4, w którym Ar, R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, który następnie w obecności czynnika zasadowego poddaje się reakcji z estrem alkilowym kwasu alifatycznego β , γ -etylenokarboksylowego o ogólnym wzorze 5, w którym Z_1 i Z_2 mają wyżej podane znaczenie, a R'' oznacza niższy rodnik alkilowy i otrzymuje się ester kwasu cyklopropanokarboksylowego o ogólnym wzorze 6, w którym Z_1 , Z_2 , R_1 , R_2 , R_3 i R'' mają wyżej podane znaczenie, a następnie otrzymany ester zmydla się w środowisku alkalicznym do uzyskania kwasu karboksylowego, po czym ewentualnie rozdziela się za pomocą optycznie czynnej zasady na izomery czynne optycznie, lub przetwarza kwas racemiczny, lub kwas optycznie czynny na funkcyjną pochodną i otrzymany związek przeprowadza się ewentualnie w ester przez działanie alkoholem o ogólnym wzorze TOH, w którym T ma wyżej podane znaczenie, lub przeprowadza się w sól nieorganiczną lub organiczną tego kwasu.



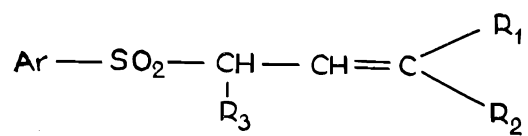
WZÓR 1



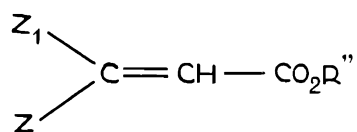
WZÓR 2



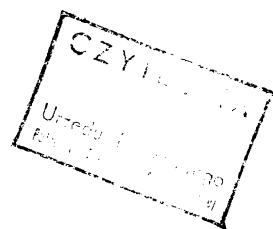
WZÓR 3

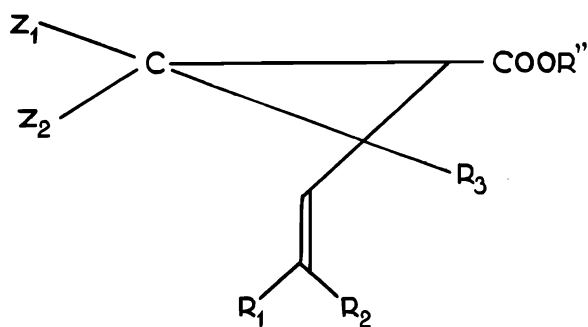


WZÓR 4

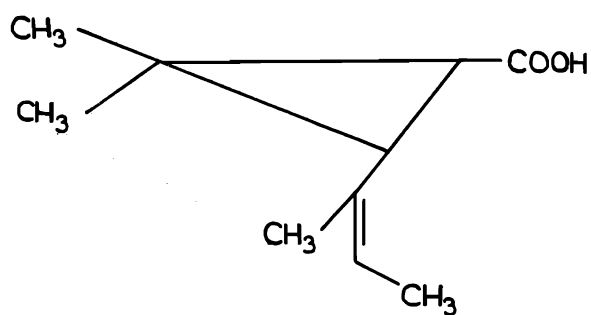


WZÓR 5

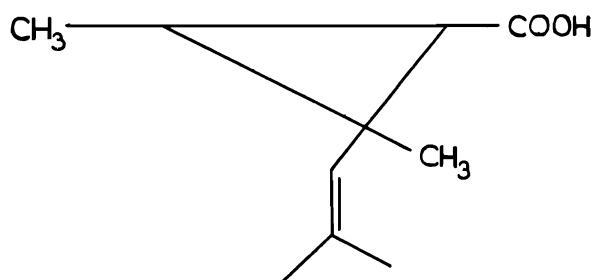




WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 8

