



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 69/16

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

641 144

⑳ Gesuchsnummer: 6645/79

㉔ Anmeldungsdatum: 17.07.1979

③① Priorität(en): 19.07.1978 GB 30335/78

㉔ Patent erteilt: 15.02.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.02.1984

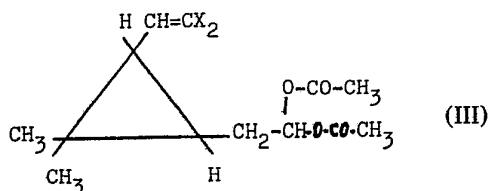
⑦③ Inhaber:
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag (NL)

⑦② Erfinder:
Johannes Leopold Marie Syrier, Amsterdam (NL)

⑦④ Vertreter:
Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ **1-(2-(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl)-3-oxo-2-butyl-essigsäureester und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

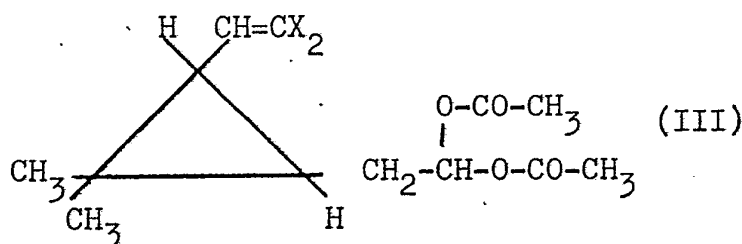
⑤⑦ Zur Herstellung von Pyrethroid-Insektiziden geeignete Zwischenprodukte welche der Formel



entsprechen, in der X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom ist. Die Verbindungen besitzen vorzugsweise die gleiche stereochemische Form wie der Cyclopropanring in (+)-3-Caren. Die Verbindungen können hergestellt werden nach einem Verfahren, das die Oxidation von 1-[2-(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl]-3-oxo-2-butylacetat umfasst. Das Ausgangsmaterial ist vorzugsweise abgeleitet von (+)-3-Caren.

PATENTANSPRÜCHE

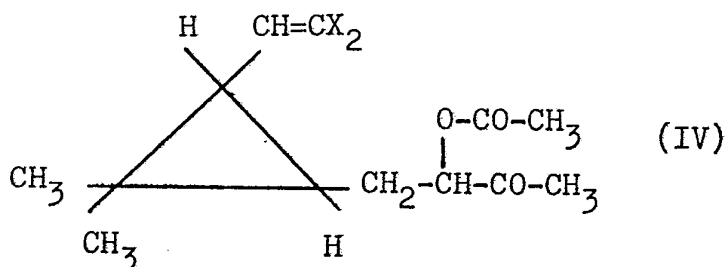
1. Cyclopropan-Verbindung der Formel



in der X ein Halogenatom bedeutet.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in der gleichen stereoisomeren Form vorliegt wie der Cyclopropanring von natürlich vorkommendem (+)-3-Caren.

3. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel III, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-[2-(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl]-3-oxo-2-butylacetat der Formel



oxidiert.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation in Gegenwart einer organischen Per säure durchführt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Verbindung der Formel IV ausgeht, die in (1R, cis)-Form vorliegt.

6. Cyclopropan-Verbindung der Formel III die hergestellt worden ist nach einem der Ansprüche 3 bis 5.

aus der Gruppe von Resten, von denen bekannt ist, dass sie dem Molekül insektizide Wirksamkeit verleihen, z. B. eine 3-Phenoxybenzyl- oder α -Cyano-3-phenoxybenzylgruppe. Es ist bekannt, dass der Säureteil des Esters der Formel I in (1R, cis)-Form vorliegen sollte, um der Verbindung eine maximale insektizide Wirksamkeit zu verleihen, d. h. die absolute Konfiguration an dem Kohlenstoffatom 1 ist R und die beiden Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 befinden sich in cis-Stellung zueinander. Diese Nomenklatur ist als Elliott-Nomenklatur bekannt (M. Elliott, A. W. Farnham, N. F. James, P. H. Needham und D. A. Pullman, Nature, 1974, 248, 710).

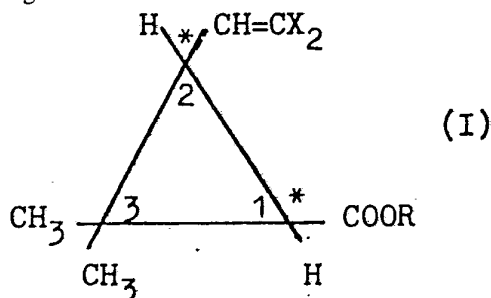
Daraus folgt, dass, wenn diese stereoisomeren Ester der Formel I hergestellt werden sollen, entweder ein stereospezifisches chemisches Verfahren angewandt werden muss, oder das gewünschte Stereoisomer aus einem racemischen Gemisch durch physikalische Trennverfahren gewonnen werden muss. Die zuletzt genannten Verfahren sind aufwendig und mühsam und können nicht leicht im industriellen Massstab angewandt werden.

Es wurde ein stereospezifisches Verfahren entwickelt, bei dem als Ausgangssubstanz das natürlich vorkommende (+)-3-Caren angewandt wird, der Formel

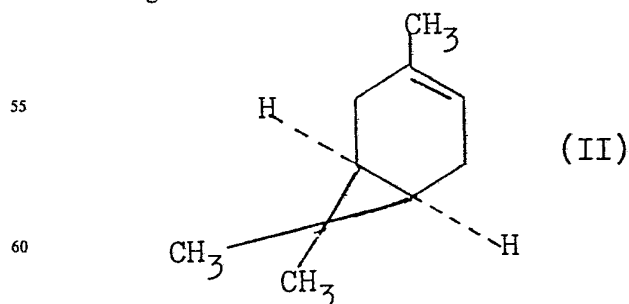
Die Erfindung betrifft Verbindungen, die als Zwischenprodukte zur Herstellung von Cyclopropancarboxylatestern geeignet sind, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die Cyclopropancarboxylatester sind insektizid wirksame Verbindungen, die als «Pyrethroide» bekannt sind und bei denen aussergewöhnlich gute insektizide Eigenschaften mit einer geringen Säugetiertoxizität verbunden sind. Sie sind von beachtlichem Interesse für Agrochemikalien und es sind grosse Anstrengungen unternommen worden, wirtschaftliche Verfahren zur Herstellung ihrer Zwischenprodukte zu entwickeln.

Eine Gruppe dieser Pyrethroidverbindungen besitzt die folgende allgemeine Formel

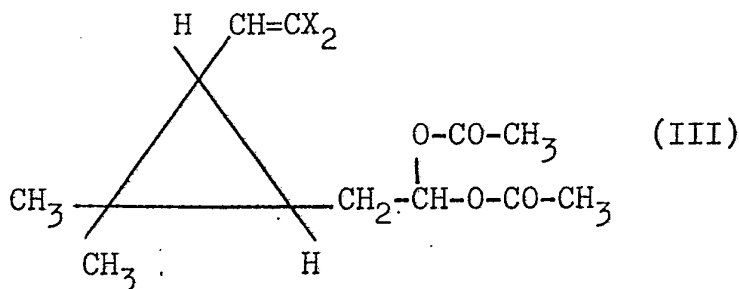


in der die Sternchen jeweils ein asymmetrisches Kohlenstoffatom angeben, X ein Halogenatom ist und R ausgewählt ist



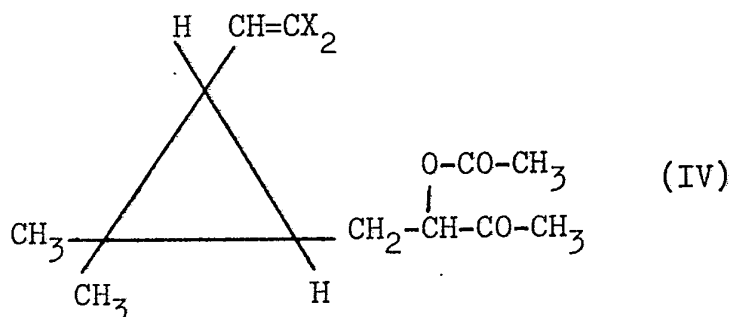
Diese Verbindung ist ein billiges, leicht zugängliches natürlich vorkommendes Terpen, und die Erfindung bezieht sich auf Zwischenprodukte bei einem Verfahren zur Herstellung des (1R, cis)-Säureteils des Pyrethroidesters der Formel I, ausgehend von (+)-3-Caren.

Die Erfindung betrifft Cyclopropan-Verbindungen der allgemeinen Formel



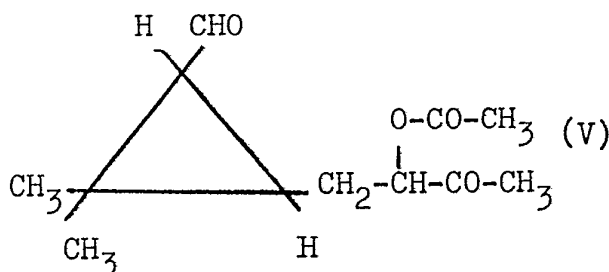
in der X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom, bedeutet. Diese Verbindungen können als 2-[2-(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl]-äthyliden-diacetat bezeichnet werden. Vorzugsweise liegen die Verbindungen der Formel III in der gleichen stereoisomeren Form vor, wie der Cyclopropanring von (+)-3-Caren, d.h. in (1R, cis)-Form.

15 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von 2-[2-(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl]-äthyliden-diacetat der Formel III, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man 1-[2-(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl]-3-oxo-2-butylacetat der Formel



in der X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom ist, oxidiert. Die Oxidation wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels, z. B. einer organischen Persäure wie Perbenzoesäure, 3-Chlorperbenzoesäure, Peressigsäure und Perphthalsäure durchgeführt. Die Reaktion wird günstigerweise in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Chloroform oder Essigsäure durchgeführt. Alternative Oxidationsbedingungen sind beschrieben in «Methoden der organischen Chemie» (Houben-Weyl) Bd. VIII (1952) 559–560 und Bd. VII/2b (1976) 1984–1988.

Die Ausgangssubstanz, die Verbindung der Formel IV ist neu und kann hergestellt werden nach einem Verfahren, umfassend (a) die Umsetzung eines Tri(dialkylamino)phosphins oder eines Alkylesters eines Orthophosphorsäure-bis(dialkylamid)s mit einem Tetrahalogenmethan oder einem Trihalogenmethan und (b) Umsetzung des bei der ersten Stufe entstehenden Produktes mit einem Aldehyd der Formel



wobei beide Stufen in Gegenwart eines im wesentlichen inerten Lösungsmittel durchgeführt werden.

Die Ausgangssubstanz ist vorzugsweise abgeleitet von natürlich vorkommenden (+)-3-Caren und dadurch wird es möglich mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens das neue Zwischenprodukt der Formel III in stereoisomere Form zu erhalten, die nach Umwandlung in ein Pyrethroid-

Insektizid die höchste insektizide Wirksamkeit ergibt. So liegen die Ausgangssubstanz und das Produkt des erfindungsgemässen Verfahrens vorzugsweise in (1R, cis)-Form vor.

Die Verbindungen und das Verfahren nach der Erfindung sind von besonderem Interesse als Teil eines mehrstufigen Verfahrens zur Herstellung von Pyrethroid-Insektiziden, z. B. Estern auf der Grundlage von (1R, cis)-2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure und dem entsprechenden Dibromanalogen.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel näher erläutert:

Beispiel

(1R, cis)-2-[2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl]-äthyliden-diacetat (Verbindung III)

50 In einen 50-ml-Kolben wurden 11,9 mMol 1-[2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl]-3-oxo-2-butylacetat (100% 1R, cis, es liegen die beiden räumlichen Konfigurationen bezüglich C-C(O)CH₃ vor), 10 ml Chloroform und 26 ml 3-Chlor-perbenzoesäure gegeben und der Inhalt 5 h bei 20 °C magnetisch gerührt. Dann wurden weitere 6 mMol 3-Chlor-perbenzoesäure zugegeben und weitere 16 h gerührt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit 2 ml Dimethylsulfid vermischt, wobei die Temperatur auf 20 °C gehalten wurde. Es wurde weitere 15 min gerührt, 30 ml Dichlormethan zugegeben, die suspendierten Anteile abfiltriert, das Filtrat mit 2 × 20 ml gesättigter wässriger Natriumbicarbonat-Lösung und 2 × 20 ml 10%iger wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, die organische Phase über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft (2 kPa). Man erhielt 2,3 g eines Rückstandes, enthaltend die Verbindung III (100% 1R, cis, Ausbeute 63%). Das kernmagnetische Resonanz-Spektrum der Verbindung III zeigte die folgenden Absorptionen (Lösung der

Verbindung III in Deuteriochloroform, bezogen auf Tetramethylsilan als Standard).

$\delta = 1,05$ ppm Singulett $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$

$\delta = 1,15$ ppm Singulett $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$

$\delta = 2,12$ ppm Singulett beide $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$

$\delta = 5,62$ ppm Dublett $\text{HC}-\text{CCl}_2$

$\delta = 6,86$ Triplett $\text{H}-\text{C}-\text{O}-$

Multiplikts für alle H-Atome am Ring und für $\text{HC}-\text{CH}_2\text{CH}$.