

PATENTSCHRIFT 145752

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

		Int. Cl. ³			
(11)	145 752	(44)	07.01.81	3(51)	C 07 D 307/30
(21)	AP C 07 D / 215 278	(22)	01.09.78		
(31)	P 27 40 479.1	(32)	08.09.77	(33)	DE
	P 28 12 672.9		23.03.78		
	P 28 12 673.0		23.03.78		
	P 28 25 363.6		09.06.78		

(71) siehe (73)

(72) Schmidt, Hans-Georg, Dr. Dipl.-Chem., DE

(73) DYNAMIT NOBEL AG, Troisdorf, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von 2,4,4-Trimethyl-3-carbalkoxy-5-(β, β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofuranen sowie von 2,5,5-Trimethyl-3-carbalkoxy-4-(β, β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofuranen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer 2,4,4-Trimethyl-3-carbalkoxy-5-(β, β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofurane der allgemeinen Formel II, die wertvolle Zwischenprodukte bei der Herstellung von synthetischen Pyrethroiden darstellen. Pyrethroide haben als Insektizide mit niedriger Toxizität gegenüber Säugetieren und Langzeitwirkung industrielle Bedeutung erlangt.

- Formel II -

215278 - 1-

Verfahren zur Herstellung von 2,4,4-Trimethyl-3-carbalkoxy-5-(β,β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofuranen sowie von 2,5,5-Trimethyl-3-carbalkoxy-4-(β,β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofuranen
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,4,4-Trimethyl-3-carbalkoxy-5-(β,β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofuranen, die wertvolle Zwischenprodukte für Pyrethroid-Herbizide darstellen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

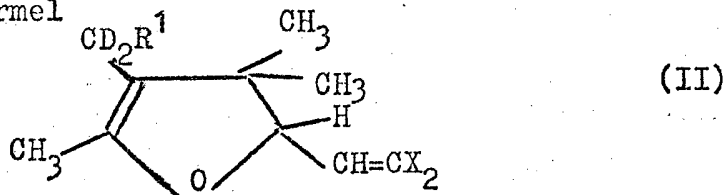
Es sind Verfahren zur Herstellung von Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureestern, die zu Pyrethroid-Herbiziden weiterverarbeitet werden können. In den DE-OS 2 606 635 und 2 649 856 sind Verfahren vorgeschlagen worden, die von einem in 4-Stellung bifunktionalisierten 3,3-Dimethylbuten-1 ausgehen, an welches durch Addition von z.B. CCl_4 und anschließender Ringschlußbildung mit Basen Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureester erhalten werden. Diese Verfahren benötigen schwer zugängliche Ausgangsmaterialien, wodurch sich das Verfahren zur Herstellung von Pyrethroid-Herbiziden unwirtschaftlich und umständlich gestaltet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Verbindungen, die als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Cyclopropanen und damit bei der Herstellung von Pyrethroid-Herbiziden eingesetzt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von neuen 2,4,4-Trimethyl-3-carbalkoxy-5-(β,β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofuranen der allgemeinen Formel

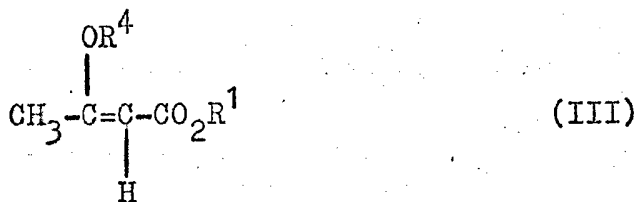


in der R^1 einen geradbettigen oder verzweigten Alkylrest z.B. ein Alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere mit 1 oder 2 C-Atomen und

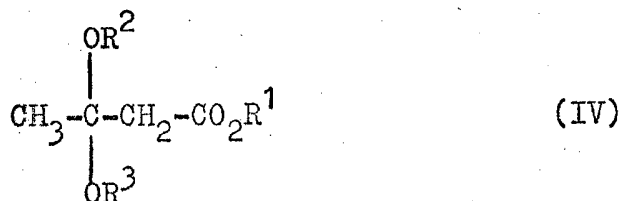
X Cl oder Br bedeutet,

aufzuzeigen.

Die 2,4,4-Trimethyl-3-carbalkoxy-5-(β,β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofurane der Formel II können erhalten werden durch Umsetzung wenigstens eines β -Alkoxyacrylsäureesters der allgemeinen Formel

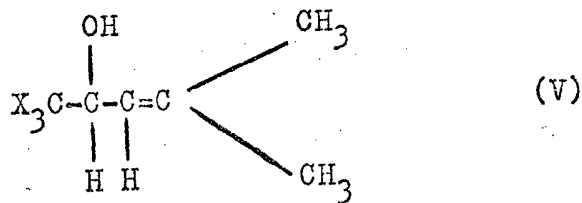


und/oder wenigstens eines 3,3-Bisalkoxybuttersäureesters der allgemeinen Formel



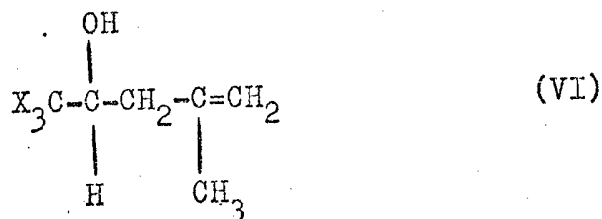
wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder ungleich, vorzugsweise gleich sind, und geradkettige oder verzweigte Alkylreste darstellen, mit

- a) einem Trihalogen-4-methyl-3-penten-2-ol der allgemeinen Formel



in der X Chlor- oder Brom-Atome bedeutet und/oder mit

- b) einem Trihalogen-4-methyl-4-penten-2-ol der allgemeinen Formel



in der X Chlor- oder Brom-Atome bedeutet, in Gegenwart eines sauren Katalysators umgesetzt.

Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sind Alkylreste mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen.

Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Lewissäuren wie AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 , FeCl_3 und dgl., Protonensäuren (Brönstedtsäuren) wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , p-Toluolsulfonsäure,

Trichloressigsäure, saure Ionenaustauscher und dgl. auch Gemische der einzelnen Säuren können eingesetzt werden.

Die Katalysatoren oder Katalysatorgemische werden in Mengen bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise kleiner 10 Mol-%, insbesondere in Mengen von 0,1 bis 4 Mol-%, bezogen auf den eingesetzten Ausgangsstoff der allgemeinen Formel III und/oder IV eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel II werden Halogenwasserstoff und ein Alkohol der Formel R^2-OH frei, sofern R^3 und ggf. $R^4 = R^2$ sind. Bei Ungleichheit werden entsprechende Alkoholgemische freigesetzt. Beide Produkte werden vorzugsweise während der Umsetzung entfernt.

Die Umsetzung wird bevorzugt bei Normaldruck durchgeführt, ggf. aber auch unter Anlegen eines Vakuums, z.B. zur destillativen Abtrennung eines während der Umsetzung gebildeten höheren Alkohols (höhersiedenden Alkohols) z.B. eines Alkohols mit $Kp_{760\text{mm}}$ von $\gt 160^\circ\text{C}$.

Die Verbindungen der Formel III und/oder IV werden mit den Verbindungen der Formeln V und/oder VI im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 10 umgesetzt. Vorzugsweise wird V und/oder VI im Überschuß eingesetzt. Bevorzugt setzt man die Verbindungen der Formel III und/oder IV mit jeweils einer der Verbindungen der Formeln V oder VI um, wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 bevorzugt gleich sind.

Die Umsetzung wird in weitgehend wasserfreiem Medium durchgeführt. Es ist daher zweckmäßig, möglichst trockene

Ausgangsstoffe einzusetzen und während der Reaktion unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluß zu arbeiten.

Die Reaktion kann in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden. Inerte Lösungsmittel sind z.B. solche, die das Ausgangsprodukt und den Katalysator für die Umsetzung nicht unbrauchbar machen und mit dem Endprodukt nicht chemisch reagieren. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Chlorbenzole, Alkylbenzole wie Xylole, Dioxane, Dimethylformamid und dergl.

Im allgemeinen arbeitet man mit Lösungsmittelmengen, die z.B. die folgenden Gewichtsverhältnisse ergeben: Verbindung III und/oder IV: Lösungsmittel "2 bis 0,1 ". Das Verhältnis kann grundsätzlich aber auch größer 2 bzw. kleiner 0,1 betragen.

Die Umsetzung kann prinzipiell auch ohne Anwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden.

Die Reaktion wird bei erhöhter Temperatur vorgenommen. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 80° bis 200 °C, vorzugsweise 120 bis 160 °C.

Vorzugsweise führt man die Reaktion bei der Temperatur durch, bei welcher der entstehende Alkohol R²-OH oder das entstehende Alkoholgemisch destillativ bei Normaldruck oder ggf. Unterdruck abgetrennt werden kann, ohne daß die Ausgangs- und Endstoffe thermisch geschädigt werden.

Während der Reaktion wird das Gemisch zweckmäßig ständig gerührt.

Das Verfahren wird im allgemeinen wie folgt durchgeführt: Die Verbindungen der Formeln III und/oder IV werden mit den Trihalogenverbindungen der Formeln V und/oder VI unter Rühren in Gegenwart des Katalysators erhitzt, wobei der entstehende Alkohol während der Reaktion destillativ entfernt wird. Vorzugsweise wird III und/oder IV portionsweise oder kontinuierlich unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur zu V oder VI bzw. zu einem Gemisch aus V und VI zudosiert. Die Zudosierung erstreckt sich dabei zweckmäßig über den gesamten Reaktionszeitraum, z.B. 2 bis 12 Stunden. Nach beendeter Umsetzung wird der Ansatz durch fraktionierte Destillation im Vakuum aufgearbeitet.

In der 1. Fraktion erhält man die im Überschuß eingesetzte Ausgangsverbindung V und/oder VI und in der 2. Fraktion das Dihydrofuran.

Die im Überschuß eingesetzten Verbindungen können nach destillativer Abtrennung ohne weiteren Reinigungsprozeß wieder eingesetzt werden.

Zur Herstellung der Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäureester der allgemeinen Formel I kann das Umsetzungsprodukt, das unmittelbar beim Erhitzen des Bisalkoxybuttersäureesters und/oder Alkoxyacrylsäureesters mit wenigstens einer der Trihalogenverbindungen der Formeln V oder VI, unter ständiger destillativer Abtrennung der entstehenden Alkohole entstanden ist, vorzugsweise nach Entfernung des Katalysators, der erfindungsgemäßen Belichtung unterworfen werden. Bevorzugt wird jedoch das Umsetzungsprodukt fraktioniert destilliert zwecks Abtrennung überschüssiger Ausgangsverbindungen, bevor es der erfindungsgemäßen Belichtung unterworfen wird.

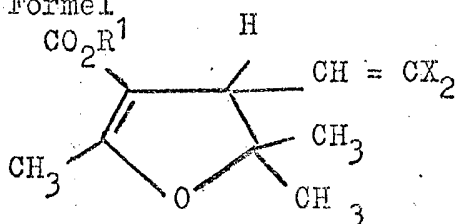
Analoges gilt auch für die Herstellung der 2,5,5-Trimethyl-3-carbalkoxy-4-(β,β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofurane (VIII) durch thermische Umlagerung von 2,4,4-Trimethyl-3-carbalkoxy-5-(β,β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofurane (II).

Die 3,3-Bisalkoxybuttersäurealkylester (IV) sind z.B. nach dem in Beilstein, E III 3, Seite 1199 beschriebenen Verfahren zugänglich.

Die β -Alkoxyacrylsäureester (III) können hergestellt werden, indem man Acetessigester mit einem Gemisch aus Alkohol und einem Orthoformiat umsetzt. (A. Michael, G.H. Carlson, J.Amer.Chem.Soc. 57 (1935) Seite 162).

Die Trihalogenverbindungen der Formeln V und VI sind durch Umsetzung von Isobutylen mit Trihalogenacetaldehyden zugänglich (J. Colonge, A. Perrot, Comptes Rendues 239 (1954) Seite 541; E.J. Klimova, Chem. Abstr. 71 (1969) 112335 k).

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind 2,5,5-Trimethyl-3-carbalkoxy-4-(β,β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofurane der allgemeinen Formel



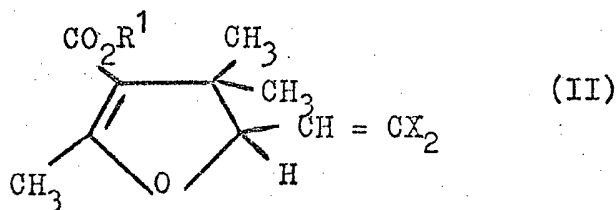
in der R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest und X Cl oder Br bedeuten, sowie

ein Verfahren zur Herstellung von Dihydrofuranen der Formel VII.

R¹ kann ein Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen sein, vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere mit 1 oder 2 C-Atomen.

2,5,5-Trimethyl-3-carbalkoxy-4-(β,β-dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofurane sind bislang nicht bekannt.

Die 2,5,5-Trimethyl-3-carbalkoxy-4-(β,β-dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofurane erhält man, wenn man 2,4,4-Trimethyl-3-carbalkoxy-5-(β,β-dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofurane der allgemeinen Formel II



in der R¹ und X die obige Bedeutung haben, thermisch umlagert.

Die Thermolyse der Verbindungen der Formel II erfolgt zweckmäßigerweise in der Gasphase. Ggf. kann ein Gemisch aus einer Verbindung der Formel II und einem inerten Lösungsmittel der Thermolyse unterworfen werden. Dabei empfiehlt es sich, solche Lösungsmittel zu verwenden, die bei der Thermolysetemperatur im gasförmigen Zustand vorliegen.

Prinzipiell kann die Thermolyse auch in der Flüssigphase durchgeführt werden, ggf. in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels.

Geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol, oder Halogenkohlenwasserstoffe,

wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff.

Die Thermolysetemperatur liegt im allgemeinen im Bereich zwischen 200 und 500 °C, kann jedoch auch höher gewählt werden, wenn die Thermolysezeit verkürzt wird.

Das molare Mischungsverhältnis von Lösungsmittel zu Verbindungen der Formel II kann in weiten Bereichen variiert werden. Gut Ergebnisse werden z.B. erzielt, wenn man auf ein Mol der Verbindung der Formel II ca. 1 bis 1000 Mol der Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische einsetzt. Aber auch höhere Lösungsmittelmengen sind möglich.

Zur Erleichterung der Verdampfung der Flüssigkeit bzw. der Thermolyse wird die Flüssigkeit als dünne Schicht oder in Form feiner Tröpfchen der Hitzebehandlung unterworfen.

Hierzu kann man sich z.B. eines temperierbaren Reaktionsrohrs bedienen, dessen Oberfläche durch Einsatz von Füllkörpern vergrößert ist. Das z.B. senkrecht angeordnete Rohr ist am Kopf mit einer Einführöffnung für das zu behandelnde Ausgangsprodukt sowie mit Gaseinleitungsvorrichtung für ein inertes Gas versehen.

Bei der Thermolyse kann man z.B. so vorgehen, daß man die Verbindung der Formel II, ggf. in einem Lösungsmittel gelöst, am Kopf des Rohres, vorzugsweise kontinuierlich, als Flüssigkeit eintropft oder ggf. unter Verwendung eines inertes Gases als Druck- und Transportmittel eindüst. Die zu thermolysierende Verbindung, ggf. im Gemisch mit einem inertes Lösungsmittel, kann auch gasförmig in die eigentliche Thermolyseapparatur kontinuierlich oder schubweise eingeführt werden.

Die Strömungsgeschwindigkeit des zu thermolysierenden Flüssigkeits- oder Gasstroms und damit die Thermolysezeit kann, in Abhängigkeit von den Ausmaßen des Reaktors, der Füllhöhe, den Abmessungen und der Art der Füllkörper, der Temperatur des Reaktionsbereichs, durch Einstellen des erforderlichen Druckgefälles zwischen der Eintritts- und Austrittsöffnung des Rohres und durch die Dosiergeschwindigkeit geregelt werden. Die optimalen Bedingungen werden zweckmäßig in Vorversuchen ermittelt.

Nach Passieren der heißen Reaktionszone wird das z.B. gasförmige Thermolysat z.B. auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Kondensat wird dann einer fraktionierenden Destillation, vorzugsweise unter Anlegen eines Vakuums, unterworfen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird z.B. in einem Quarzreaktor vorgenommen. Es eignen sich jedoch auch andere Reaktormaterialien, wie z.B. Keramik und dgl. Als Füllkörper eignen sich z.B. solche aus Quarz, ggf. aber auch andere Materialien, wie z.B. Keramik.

Die Thermolyse kann sowohl unter Normaldruck, Überdruck als auch unter vermindertem Druck vorgenommen werden.

Sie kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Es empfiehlt sich, bei der Thermolyse auf weitgehenden Sauerstoffausschluß zu achten, weswegen die Thermolyseapparatur zweckmäßig von der Thermolyse mit einem Inertgas, z.B. Stickstoff, Edelgasen, wie Argon und/oder Helium gespült wird. Auch während der Thermolyse sollte zweckmäßig ein Inertgas zugegen sein.

Die übrigen neuen Verbindungen der allgemeinen Formeln II und VII sind Zwischenprodukte für Synthesen von Insektiziden.

Anhand der Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1: 2,4,4-Trimethyl-3-carbäthoxy-5-(β,β -dichlorvinyl)-4,5-dihydrofuran

242 g 1,1,1-Trichlor-4-methyl-3-penten-2-ol werden mit 1 g AlCl_3 gemischt und auf 145°C erhitzt. Unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren werden 109,5 g β -Aethoxycrotonsäureäthylester über einen Zeitraum von 6 Stunden unter Beibehaltung der Temperatur von 145°C zugetropft. Die entstehenden leichtsiedenden Anteile werden während der Reaktion abdestilliert. Nach Beendigung der Reaktion wird der Ansatz durch fraktionierende Destillation aufgearbeitet. Man erhält in der 1. Fraktion überschüssige Trichlor-4-methyl-3-penten-2-ol. In der 2. Fraktion geht das Dihydrofuran über (Kp $0,1\text{ mm } 108 - 109^\circ\text{C}$), Ausbeute 177,4 g (91,7 %).

NMR-Spektrum (CCl_4 , δ): 1,05 - 1,20 (m, 9 H); 2,10 (s, 3H) 4,0 - 4,30 (q, 2H); 4,82 (d, 1H); 5,97 (d, 1H).

Beispiel 2:

6,3 g 1,1,1-Trichlor-4-methyl-4-penten-2-ol werden mit 4,7 g β -Aethoxycrotonsäureäthylester und 0,1 g AlCl_3 gemischt und 6 Stunden auf 155°C erhitzt, wobei die entstehenden Leichtsieder destillativ entfernt werden. Die hochsiedenden Anteile werden fraktioniert destilliert. Man erhält 7,2 g (Ausbeute 86 %) 2,4,4-Trimethyl-3-carbäthoxy-5-(β,β -dichlorvinyl)-4,5-dihydrofuran.

Beispiel 3: 2,4,4-Trimethyl-3-carbomethoxy-5-(β,β -dichlorvinyl)-4,5-dihydrofuran

10,0 g 1,1,1-Trichlor-4-methyl-3-penten-2-ol werden mit 0,2 g AlCl_3 gemischt und auf 150°C erhitzt. Unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren werden 3,6 g β -Methoxycrotonsäuremethylester innerhalb von 4 Stunden unter Beibehaltung der Temperatur von 150°C zugetropft. Dabei werden die entstehenden Leichtsieder destillativ entfernt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch fraktioniert destilliert. Man erhält 6,6 g (Ausbeute 90,2 %) Dihydrofuran (Kp $0,1\text{ mm } 102 - 104^\circ\text{C}$).

NMR-Spektrum (CCl_4, δ): 1,14 (s, 3H); 1,24 (s, 3H); 2,15 (s, 3H) 3,68 (s, 3H); 4,85 (d, 1H); 6,0 (d, 1H).

Beispiel 4: 2,4,4-Trimethyl-3-carbäthoxy-5-(β,β -dibromvinyl)-4,5-dihydrofuran

12 g 1,1,1-Tribrom-4-methyl-3-penten-2-ol werden mit 0,1 g KHSO_4 und 3,16 g β -Aethoxycrotonsäureäthylester gemischt und unter Rühren 12 Stunden auf 145°C erhitzt, wobei die entstehenden Leichtsieder destillativ abgetrennt werden. Durch fraktionierende Destillation des Ansatzes erhält man 6,0 g (Ausbeute 81 %) Dihydrofuran (Kp $2,5\text{ mm } 120^\circ\text{C}$).

NMR-Spektrum (CCl_4, δ): 1,10- 1,40 (m, 9H); 2,14 (s, 3H); 4,0 - 4,30 (q, 2H); 4,76 (d, 1H); 6,50 (d, 1H).

Beispiel 5:

10 g 2,4,4-Trimethyl-3-carbomethoxy-5-(β,β -dichlorvinyl)-4,5-dihydrofuran werden in 200 g Benzol gelöst und diese Lösung durch ein senkrecht stehendes Quarzrohr, welches mit Quarzkugeln eines Durchmessers 0,4 cm gefüllt ist, in

215278

-13-

23.8.1979

55 956/11

Gegenwart von Stickstoff durchgetropft. Das 1 m lange Quarzrohr hatte einen Durchmesser von 3,5 cm. Die Füllhöhe (=Heizzone) war 30 cm. Dabei wird das Quarzrohr von außen beheizt, so daß eine Innentemperatur von 350 °C gemessen wird. (Messung in der Mitte der Heizzone). Die Tropfgeschwindigkeit beträgt 40 g Lösung/Stunde. Das aus dem Rohr austretende gasförmige Thermolysat wird in einer Vorlage aufgefangen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach einer fraktionierenden Destillation des Kondensats im Vakuum fällt eine einheitliche Fraktion an (Sdp. 1,0 Torr: 91 - 92°C) (Ausbeute 7,9 g = 79 %, die aufgrund NMR-spektroskopischer und Massen-spektroskopischer Untersuchungen als 2,5,5-Trimethyl-3-carbomethoxy-4-(β,β -dichlorvinyl)-4,5-dihydrofuran identifiziert wird.

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4 ; δ = 5,72 (d, 1H); 3,72 (dq, 1H); 3,65 (s, 3H); 2,16 (d, 3H); 1,41 (s, 3H); 1,31 (s, 3H).

Beispiel 6

10 g 2,4,4-Trimethyl-3-carboäthoxy-5-(β,β -dichlorvinyl)-4,5-dihydrofuran werden analog wie in Beispiel 5 thermolysiert. Man erhält 7,3 g (= 73 %) 2,5,5-Trimethyl-3-carboäthoxy-4-(β,β -dichlorvinyl)-4,5-dihydrofuran (Sdp. 1,5 Torr: 102 - 105 °C).

NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3): δ = 5,74 (d, 1H); 4,14 (m, 2H); 3,78 (bd, 1H); 2,10 (bs, 3H); 1,48 - 1,10 (m, 9H).

Beispiel 7

2,4,4-Trimethyl-3-carbäthoxy-5-(β,β -dichlorvinyl)-4,5-dihydrofuran

215270

-14-

23.8.1979

55 956/11

6,1 g 1,1,1-Trichlor-4-methyl-3-penten-2-ol werden mit 0,1 g AlCl_3 gemischt und auf 145°C erhitzt. Unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren werden 6,1 g 3,3-Bisäthoxybuttersäureäthylester über einen Zeitraum von 7 Stunden unter Beibehaltung der Temperatur von 145°C zugetropft. Die entstehenden leichtsiedenden Anteile werden während der Reaktion abdestilliert. Nach Beendigung der Reaktion wird der Ansatz durch fraktionierende Destillation aufgearbeitet. Das Dihydrofuran geht bei Kp $0,1\text{ mm}$: $108 - 109^\circ\text{C}$ über, Ausbeute 6,7 g (80 %).

Beispiel 8

6,3 g 1,1,1-Trichlor-4-methyl-4-penten-2-ol werden mit 6,1 g 3,3-Bisäthoxybuttersäureäthylester und 0,1 g AlCl_3 gemischt und 6 Stunden auf 155°C erhitzt, wobei die entstehenden Leichtsieder destillativ entfernt werden. Die hochsiedenden Anteile werden fraktioniert destilliert. Man erhält 6,9 g (Ausbeute 83 %) 2,4,4-Trimethyl-3-carbäthoxy-5-(β,β -dichlorvinyl)-4,5-dihydrofuran.

Beispiel 9

2,4,4-Trimethyl-3-carbomethoxy-5-(β,β -dichlorvinyl)-4,5-dihydrofuran

6,1 g 1,1,1-Trichlor-4-methyl-3-penten-2-ol werden mit 0,2 g AlCl_3 gemischt und auf 150°C erhitzt. Unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren werden 4,8 g 3,3-Bismethoxybuttersäuremethylester innerhalb von 4 Stunden unter Beibehaltung der Temperatur von 150°C zugetropft. Dabei werden die entstehenden Leichtsieder destillativ entfernt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch fraktioniert destilliert. Man erhält 6,6 g (Ausbeute 83 %) Dihydrofuran (Kp $0,1\text{ mm}$: $102 - 104^\circ\text{C}$).

215278

-15-

23.8.1979

55 956/11

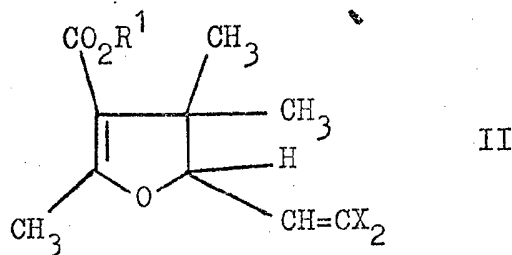
Beispiel 10

2,4,4-Trimethyl-3-carbäthoxy-5-(β,β -dibromvinyl)-4,5-dihydrofuran

10,5 g 1,1,1-Tribrom-4-methyl-3-penten-2-ol werden mit 0,1 g KHSO_4 und 6,1 g 3,3-Bisäthoxybuttersäureäthylester gemischt und unter Rühren 12 Stunden auf 145°C erhitzt, wobei die entstehenden Leichtsieder destillativ abgetrennt werden. Durch fraktionierende Destillation des Ansatzes erhält man 7,7 g (Ausbeute 70 %) Dihydrofuran (K_p 2,5 mm: 120°C).

Erfindungsanspruch

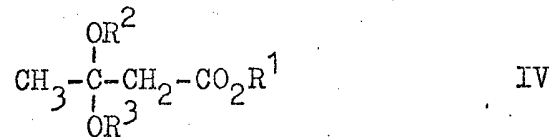
1. Verfahren zur Herstellung von 2,4,4-Trimethyl-3-carbalkoxy-5-(β,β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofuranen der allgemeinen Formel



in der R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist und X Chlor- oder Brom-Atome bedeutet sowie von Verbindungen, bei denen die in 4- und 5-Stellung stehenden Substituenten vertauscht sind, gekennzeichnet durch Umsetzung eines β -Alkokycrotonsäureesters der allgemeinen Formel

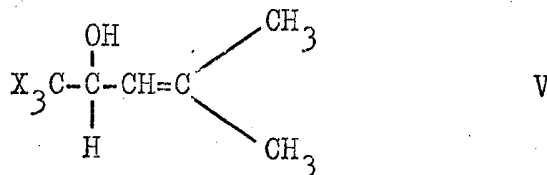


und/oder eines 3,3-Bisalkoxybuttersäureesters der allgemeinen Formel



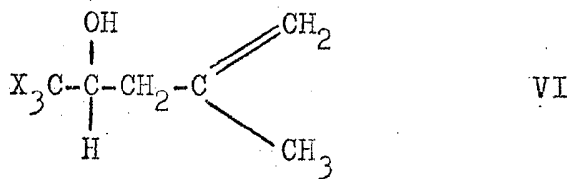
wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder ungleich sein können und geradkettige oder verzweigte Alkylreste darstellen, mit

- a) einem 1,1,1-Trihalogen-4-methyl-3-penten-2-ol der allgemeinen Formel



in der X Chlor- oder Brom-Atome bedeutet, in Gegenwart eines sauren Katalysators und/oder mit

- b) einem 1,1,1-Trihalogen-4-methyl-penten-2-ol der allgemeinen Formel

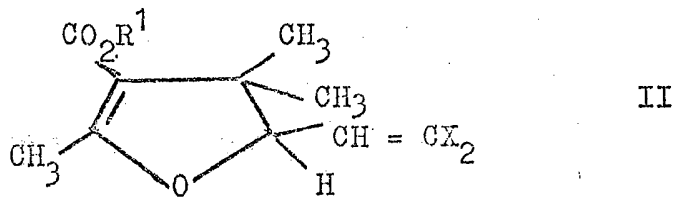


in der X Chlor- oder Brom-Atome bedeutet, in Gegenwart eines sauren Katalysators, wobei das erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls auf Temperaturen zwischen 200° und 500° erhitzt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R¹, R², R³ und R⁴ geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen und vorzugsweise gleich sind.

3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß man als sauren Katalysator eine Lewis- und/oder Brönstedsäure einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator in Mengen bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise kleiner als 10 Mol-%, insbesondere in Mengen von 0,1 bis 4 Mol-%, bezogen auf den eingesetzten Ausgangsstoff der allgemeinen Formel III und/oder IV eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel III und/oder IV und die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel V und/oder VI im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : größer 1 eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 80 - 200 °C, vorzugsweise 120 bis 160 °C, durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung der Formel III und/oder IV, der vorgelegten katalysatorhaltigen auf Reaktions-temperatur erhitzten Verbindung der Formel V und/oder VI kontinuierlich oder portionsweise während der Umsetzung zudosiert wird.

9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die leichtsiedenden Stoffe im Zuge ihrer Entstehung destillativ abgetrennt werden.
11. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 10, gekennzeichnet dadurch, daß man in wasserfreiem Medium arbeitet.
12. Verfahren zur Herstellung von 2,5,5-Trimethyl-3-carbalkoxy-4-(β,β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofurane der allgemeinen Formel VII, in der R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist und X Cl oder Br bedeutet, H.P.1, gekennzeichnet durch thermische Umlagerung eines 2,4,4-Trimethyl-3-carbalkoxy-5-(β,β -dihalogenvinyl)-4,5-dihydrofurans der allgemeinen Formel II



in der R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist und X Cl oder Br bedeutet.

13. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß die thermische Umlagerung in der Gasphase durchgeführt wird.

215270

-20-

23.8.1979

55 956/11

14. Verfahren nach Punkt 12 oder 13, gekennzeichnet dadurch, daß die thermische Umlagerung in einem Temperaturbereich zwischen 200 bis 500 °C durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Punkte 12 bis 14, gekennzeichnet dadurch, daß die thermische Umlagerung in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, welches bei den Umlagerungstemperaturen in den gasförmigen Zustand übergehen kann, durchgeführt wird.