

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 151 443

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

11)	151 443	(44)	21.10.81	Int. Cl. ³ 3(51) C 07 C 69/74
21)	AP C 07 C / 221 758	(22)	11.06.80	
31)	P 2923776.1	(32)	12.06.79	(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Maurer, Fritz, Dr.; Riebel, Hans-Jochem, Dr.; Priesnitz, Uwe, Dr., DE

(73) Beyer AG, Leverkusen, DE

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

(54) Verfahren zur Herstellung von
3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäureestern

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ein neues Verfahren zur Herstellung von 3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäureestern der Formel I, in welcher R und R' die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäureester der Formel II mit Zink, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, bei Temperaturen zwischen 20 und 200 °C umsetzt und neue 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäureester der Formel II sowie Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung.
- Formeln I und II -

221758 -4-

Berlin, den 14.5.1980

57 418/12

Verfahren zur Herstellung von 3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäureestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von bekannten 3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäureestern.

Bekannte technische Lösungen

Es ist bereits bekannt geworden, daß man cis- und/oder trans-3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-dimethylester erhält, wenn man Maleinsäure- und/oder Fumarsäure-dimethylester mit Diphenylsulfonium-isopropylid bei -70°C umsetzt (vergleiche J.Am. Chem. Soc. 89 (1967), 3912 - 3914; *ibid.* 95 (1973), 3970 - 3976).

Diphenylsulfonium-isopropylid wird durch Umsetzung von Diphenyl-äthyl-sulfonium-tetrafluorborat mit Lithium-diisopropylamid, anschließende Alkylierung mit Methyl-iodid und erneute Umsetzung mit Lithium-diisopropylamid bei -70°C hergestellt.

An Stelle von Diphenylsulfonium-isopropylid kann auch Triphenylphosphonium-isopropylid zur Synthese von 3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäureestern ausgehend von Maleinsäure- und/oder Fumarsäureestern verwendet werden (vergleiche Tetrahedron Lett. 1978, 1847-1850).

221758 -2-

14.5.1980

57 418/12

Die Umsetzungen mit den genannten Yliden werden wegen deren Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter einer Inertgasatmosphäre und unter Verwendung von sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt; das gleiche gilt auch für die Herstellung der Ylide; hierfür werden starke Basen, wie z. B. Butyllithium und/oder Lithium-diisopropylamid, verwendet.

Die bekannten Synthesemethoden für 3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäureester, welche unter Verwendung der oben genannten Ylide durchgeführt werden, dürften wegen des hohen Aufwandes - auch bei der Herstellung von Vorprodukten - für die Herstellung von 3,3-Dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureestern im industriellen Bereich wenig geeignet sein.

Wegen der möglichen Bedeutung von 3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-derivaten als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pyrethroiden bestand nun Interesse an einem einfacheren und kostengünstigeren Verfahren, nach welchem diese Verbindungen in guten Ausbeuten und in hoher Reinheit herzustellen sein sollten.

Zur Herstellung von 3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure ist auch ein Verfahren bekannt geworden, bei welchem diese Verbindung durch Umsetzung von 1-Brom-2,2-dimethyl-3-äthoxycarbonyl-propan-carbonsäure mit Kaliumcarbonat in Alkohol und anschließendes Behandeln des Reaktionsgemisches mit wäßriger Salzsäure erhalten wird (vergleiche J. Chem. Soc. (London) 75 (1899), 48-61.

Nach diesem Verfahren erhält man 3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure jedoch nur in unbefriedigenden Ausbeuten; zudem kann das Ausgangsprodukt nach dem Stand der Technik nur in geringer Ausbeute erhalten werden und ist außerdem durch Nebenprodukte stark verunreinigt.

Ziel der Erfindung

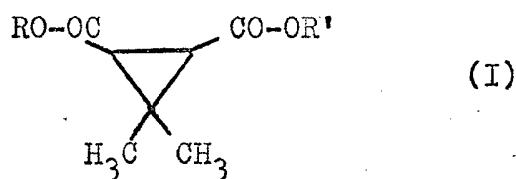
Es ist daher Ziel der Erfindung, die geschilderten Nachteile der bekannten Verfahren zu überwinden.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von 3,3-Dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureestern bereitzustellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher

- (1) ein neues Verfahren zur Herstellung von 3,3-Dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureestern der Formel I



in welcher

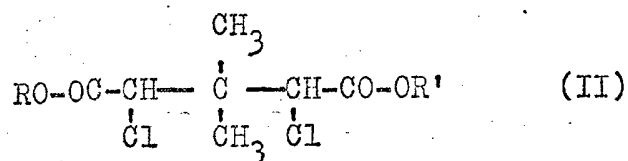
R und R' gleich oder verschieden sind und für Alkyl stehen, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3-Dichlor-2,2-dimethylpropan-1,3-dicarbonsäureester der Formel II

221758

-4-

14.5.1980

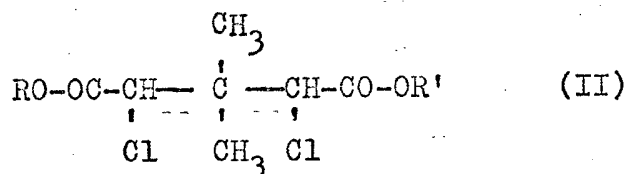
57 418/12



in welcher

R und R' gleich oder verschieden sind und für Alkyl stehen, mit Zink, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, bei Temperaturen zwischen 20 und 200 °C umgesetzt.

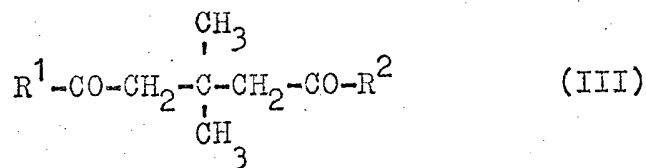
- (2) Neu sind auch die 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäureester der Formel II



in welcher

R und R' gleich oder verschieden sind und für Alkyl stehen;

Die Zwischenprodukte der Formel II können ebenfalls durch neues Verfahren (3) hergestellt werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 2,2-Dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-derivate der Formel III



in welcher

R¹ für Hydroxy oder Alkoxy steht und

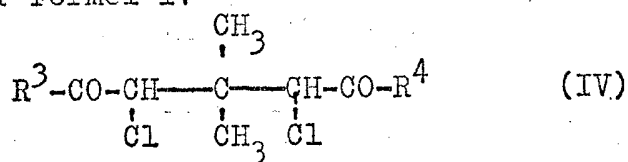
22 1758 -5-

14.5.1980

57 418/12

R^2 für Hydroxy oder zusammen mit R^1 für ein Anhydrid-Sauerstoffatom steht,

mit einem Säurechlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, und mit einem Chlorierungsmittel bei Temperaturen zwischen 0 und 150 °C umgesetzt und die auf diese Weise gebildeten 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-derivate der Formel IV



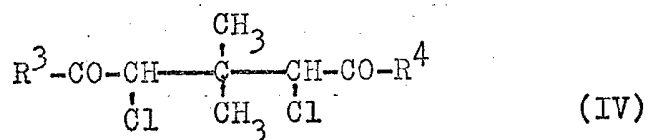
in welcher

R^3 für Chlor oder Alkoxy steht und

R^4 für Chlor oder zusammen mit R^3 für ein Anhydrid-Sauerstoffatom steht,

durch Umsetzung mit Alkoholen nach üblichen Methoden verestert.

(4) Neu sind auch die 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-derivate der Formel IV



in welcher

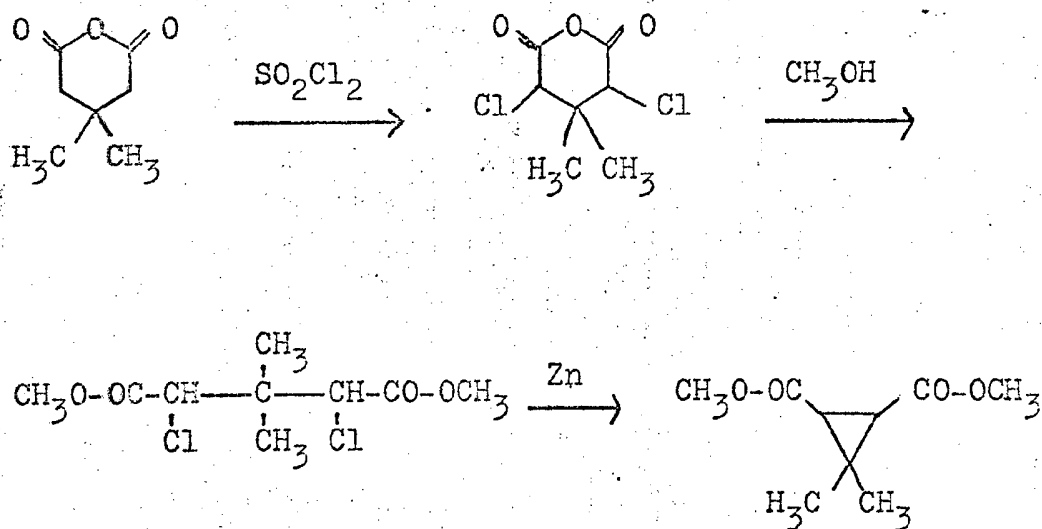
R^3 für Chlor oder Alkoxy steht und

R^4 für Chlor oder zusammen mit R^3 für ein Anhydrid-Sauerstoffatom steht.

- 5 Überraschenderweise können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (1), verbunden mit dem unter (3) beschriebenen Verfahren zur Herstellung neuer Zwischenprodukte, 3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäureester der Formel (I) wesentlich einfacher und kostengünstiger
10 als nach bekannten Methoden in sehr guten Ausbeuten und in hoher Reinheit hergestellt werden.

Das neue Verfahren ist daher eher als die bisher bekannten Verfahren zur industriellen Herstellung von 3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäureestern geeignet.
15

Verwendet man bei Verfahren (3) als Ausgangsverbindung beispielsweise 3,3-Dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäureanhydrid sowie als Chlorierungsmittel Sulfurylchlorid, und als Veresterungsmittel Methanol, so kann der Reaktionsablauf bei Verfahren (3) und die Reaktion des dabei
20 erhaltenen 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-dimethylesters mit Zink in Verfahren (1) durch folgendes Formelschema skizziert werden:



Die bei Verfahren (1) als Ausgangsverbindungen zu verwendenden neuen 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäureester sind durch Formel (II) definiert.

5 Vorzugsweise steht darin

R für $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, insbesondere für Methyl oder Äthyl.

Als Beispiele seien genannt:

1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-
 dimethylester, -diäthylester, -di-n-propylester, -di-
 10 iso-propylester, -di-n-butylester, -di-iso-butylester,
 -di-sek.-butylester, -di-tert.-butylester, -methyl-
 äthylester, -methyl-propylester, -methyl-isopropylester
 und -methyl-n-butylester.

Man erhält die neuen 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-
 15 1,3-dicarbonsäureester nach dem oben unter (3) beschrie-
 benen Verfahren durch Umsetzung von 2,2-Dimethyl-propan-

1,3-dicarbonsäure-derivaten der Formel III (oben) mit einem Säurechlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, und mit einem Chlorierungsmittel, welches gegebenenfalls mit dem Säurechlorid identisch ist,
5 bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C.

Als Säurechloride, welche bei Verfahren (3) zu verwenden sind, seien beispielsweise Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Phosgen genannt. Vorzugsweise werden
10 den Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid verwendet.

Verfahren (3) wird gegebenenfalls unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt. Als solche kommen Verbindungen in Betracht, welche gewöhnlich bei der Herstellung von Carbonsäurechloriden als Katalysatoren eingesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere tertiäre und heterocyclische Amine wie z.B. Triethylamin, N,N-Dimethyl-anilin und Pyridin sowie Ammoniumsalze wie z.B. Tetraethylammoniumchlorid, Carbonsäureamide wie z.B.
15 Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon, ferner Phosphorverbindungen wie z.B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphinoxid oder Hexamethyl-phosphorsäuretriamid.

Als Chlorierungsmittel, welche bei Verfahren (3) eingesetzt werden können, seien beispielsweise Sulfurylchlorid und elementares Chlor genannt.
25

In einer bevorzugten Variante (a) von Verfahren (3) wird 2,2,-Dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-anhydrid

(β,β -Dimethylglutarsäureanhydrid) mit etwa der äquimolaren Menge (0,9 bis 1,2 Mol) Phosphorpentachlorid auf eine Temperatur zwischen 80 und 140°C erhitzt und bei dieser Temperatur werden etwa 2 Moläquivalente (1,9
5 bis 2,2 Mol) Chlor in die Mischung eingeleitet oder 2 bis 3 Moläquivalente Sulfurylchlorid zugetropft.

In einer zweiten bevorzugten Variante (b) von Verfahren (3) wird 2,2-Dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-anhydrid bei Temperaturen zwischen 110 und 150°C mit überschüs-
10 sigem Sulfurylchlorid (3 bis 5 Mol je Mol Anhydrid) tropfenweise versetzt.

In einer dritten bevorzugten Variante (c) von Verfahren (3) wird ein 2,2-Dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-ester(mono-ester) (β,β -Dimethylglutarsäure-monoester)
15 mit etwa 1,2 bis 3 Moläquivalenten Thionylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines der oben angegebenen Katalysatoren, auf eine Temperatur zwischen 40 und 90°C erwärmt und bei etwa 80°C mit etwa 2 Moläquivalenten (1,9 bis 2,2 Mol je Mol Ester) Sulfurylchlorid tropfen-
20 weise versetzt.

In einer vierten bevorzugten Variante (d) von Verfahren (3) wird 2,2-Dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure (β,β -Dimethylglutarsäure) mit etwa 2 Moläquivalente (1,9 bis 2,2 Mol je Mol Säure) Phosphorpentachlorid bei Temperaturen zwischen 10 und 50°C umgesetzt. In das Reaktionsgemisch werden bei einer Temperatur zwischen 80 und 140°C etwa 2 Moläquivalente (1,9 bis 2,2 Mol)
25 Chlor eingeleitet und die Mischung wird einige Stunden bei 70 bis 90°C gerührt.

Die nach den Verfahrensvarianten (3 a) bis (3 d) erhaltenen 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbon-
säure-derivate der Formel (IV) können durch Destilla-
tion oder durch sorgfältiges Abziehen flüchtiger Kom-
ponenten bei mäßig erhöhter Temperatur und stark ver-
mindertem Druck sogenanntes "Andestillieren" gerei-
nigt werden. Die Zwischenprodukte der Formel (IV)
können jedoch auch ohne Zwischenisolierung, gegebe-
nenfalls nach Abdestillieren überschüssiger Haloge-
nierungsmittel, nach üblichen Methoden durch Umsetzung
mit Alkoholen bei Temperaturen zwischen 10 und 80°C
verestert werden.

Zur Reinigung und Isolierung der Ester der Formel (II)
wird entweder eingeeengt und der Rückstand in einem mit
Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel wie z.B. Ether
aufgenommen, oder das Veresterungsgemisch wird mit
Wasser verdünnt und mit einem mit Wasser nicht misch-
baren Lösungsmittel, wie z.B. Ether oder Toluol extra-
hiert. Die organische Phase wird neutral gewaschen,
getrocknet und eingeeengt. Die im Rückstand verbleiben-
den Produkte können durch Vakuumdestillation gereinigt
werden.

Die bei Verfahren (3) anfallenden neuen 1,3-Dichlor-
2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbon-säure-derivate sind
durch Formel (IV) definiert. Vorzugsweise steht darin
R³ für Chlor oder C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy
oder Ethoxy, und
R⁴ für Chlor oder zusammen mit R³ für ein Anhydrid-
Sauerstoffatom.

Als Beispiele seien genannt:

1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-
dichlorid, 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicar-
bonsäure-anhydrid, 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-
5 dicarbonsäure-chlorid, -methylester, -ethylester,
-n-propylester, -iso-propylester, -n-butylester, -iso-
butylester, -sek.-butylester und -tert.-butylester.

Die bei Verfahren (3) als Ausgangsstoffe einzusetzenden
2,2-Dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-derivate sind
10 durch Formel (III) definiert. Vorzugsweise stehen darin
 R^1 für Hydroxy oder C_1-C_4 -Alkoxy, insbesondere Methoxy
oder Ethoxy, und
 R^2 für Hydroxy oder zusammen mit R^1 für ein Anhydrid-
Sauerstoffatom.

15 Als Beispiele seien genannt:

2,2-Dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure, 2,2-Dimethyl-
propan-1,3-dicarbonsäure-anhydrid, 2,2-Dimethyl-propan-
1,3-dicarbonsäure- -monomethylester, -monoethylester,
-mono-n-propylester, -mono-iso-propylester, -mono-n-
20 butylester, -mono-iso-butylester, -mono-sek.-butylester
und -mono-tert.-butylester.

2,2-Dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-derivate der
Formel (III) sind bekannt (vergleiche J.Org.Chem. 15
(1950), 850 und 855).

25 Das erfindungsgemäße Verfahren (1) wird vorzugsweise
unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt.
Als solche kommen insbesondere aprotisch-polare Sol-
ventien in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Car-

bonsäureamide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon, Sulfoxide und Sulfone wie z.B. Dimethylsulfoxid und Tetramethylensulfon, Phosphorsäureamide wie z.B. Hexamethyl-phosphorsäuretriamid und Ether wie z.B. Glycol-dimethylether, Diglycol-dimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan sowie Nitrile wie z.B. Acetonitril und Propionitril.

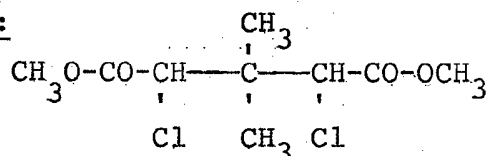
Die Reaktionstemperatur liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren (1) im allgemeinen zwischen 20 und 200°C, vorzugsweise zwischen 80 und 150°C. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Normaldruck oder einem dem Dampfdruck des Verdünnungsmittels angepaßten Druck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (1) setzt man auf 1 Mol 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbon säureester (II) zwischen 1 und 2,5 Mol, vorzugsweise zwischen 1,5 und 2,2 Mol Zink ein.

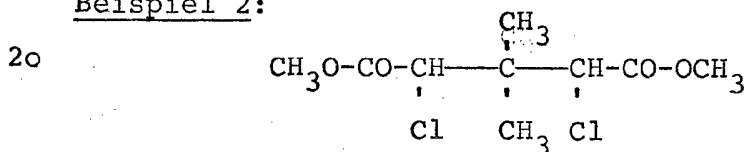
In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens (1) wird das Zink in einem der oben angegebenen Verdünnungsmittel auf die erforderliche Reaktionstemperatur, vorzugsweise auf 90 bis 110°C aufgeheizt und tropfenweise mit einem Ester der Formel (II) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach Abklingen der exothermen Reaktion noch einige Stunden bei 100 bis 120°C gerührt, abgekühlt und abgesaugt. Zur Reinigung und Isolierung des Reaktionsproduktes wird das Filtrat mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. Toluol, versetzt, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Reaktionspro-

dukt kann durch Vakuumdestillation gereinigt werden.
Zur Charakterisierung dient der Siedepunkt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellenden
3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäureester können
5 als Zwischenprodukte zur Herstellung von insektizid
und akarizid wirksamen Pyrethroiden verwendet werden
(vergleiche Pestic. Sci. 7 (1976), 492-498; Tetrahedron
Lett. 1978, 1847-1850).

HerstellungsbeispieleBeispiel 1:

- Eine Mischung von 28,4 g (0,2 Mol) β,β -Dimethyl-
 5 glutarsäureanhydrid und 41,6 g (0,2 Mol) Phosphorpenta-
 chlorid wird eine halbe Stunde auf 115-120°C erwärmt.
 Dann werden bei 115-120°C 28 g (0,4 Mol) Chlor einge-
 leitet und es wird auf 20°C abkühlen gelassen. Zu dieser
 Mischung werden nun bei 20°C 300 ml Methanol getropft,
 10 und es wird 12 Stunden bei 20°C nachgerührt. Anschlie-
 ßend wird das Methanol abgezogen. Der Rückstand wird
 in 300 ml Ether aufgenommen. Die Etherlösung wird ein-
 mal mit 200 ml 2%iger Natriumcarbonatlösung und 2 mal
 mit je 200 ml Wasser gewaschen, dann über Natriumsulfat
 15 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird destilliert.
 Man erhält 48 g (93,5 % der Theorie) 1,3-Dichlor-2,2-di-
 methyl-propan-1,3-dicarbonsäure-dimethylester in Form
 eines farblosen Öls vom Siedepunkt 99-102°C/1 mm Hg.

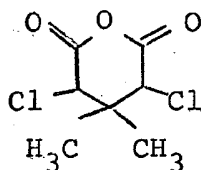
Beispiel 2:

Eine Mischung von 28,4 g (0,2 Mol) β,β -Dimethylglutar-
 säureanhydrid und 41,6 g (0,2 Mol) Phosphorpentachlorid
 wird eine halbe Stunde auf 125-130°C erhitzt. Dann wer-
 den zu dieser Reaktionsmischung 68 g (0,5 Mol) Sulfuryl-

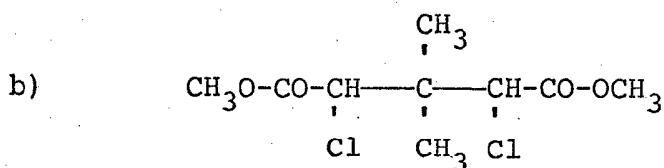
chlorid bei einer Temperatur von 125°C zugetropft. Nachdem die Sulfurylchloridzugabe beendet ist, wird eine Stunde bei 130°C nachgerührt und dann auf 20°C abkühlen gelassen. Jetzt werden 300 ml Methanol in
 5 das Reaktionsgemisch getropft und es wird 12 Stunden bei 20°C nachgerührt. Dann wird das Methanol abgezogen und der Rückstand mit 300 ml Ether versetzt. Die Etherlösung wird einmal mit 300 ml 2%igem Natriumbicarbonat und zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen und dann
 10 eingengt. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält 42 g (82% der Theorie) 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-dimethylester in Form eines farblosen Öles vom Siedepunkt 100-102°C/2 mm Hg.

Beispiel 3:

15 a)

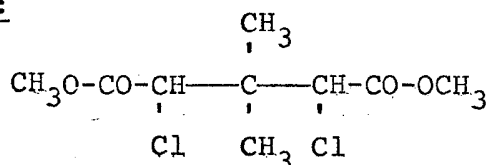


Zu einer Schmelze von 28,4 g (0,2 Mol) β,β -Dimethylglutarsäureanhydrid werden bei 125-130°C 110 g (0,8 Mol) Sulfurylchlorid in der Art zugetropft, daß die Reaktionstemperatur immer zwischen 125 und 130°C liegt (der große
 20 Sulfurylchloridüberschuß ist notwendig, da bei der hohen Reaktionstemperatur Verluste an Sulfurylchlorid durch Verdampfen entstehen). Nachdem die Sulfurylchloridzugabe beendet ist, wird noch 10 Minuten bei 130°C nachgerührt. Dann wird andestilliert. Man erhält
 25 40 g 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäureanhydrid, das direkt weiterverarbeitet wird.



- Zu 40 g (0,19 Mol) des nach Verfahren 3 a) hergestellten 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-anhydrids werden bei 25°C 300 ml Methanol und 2 ml
- 5 konzentrierter Schwefelsäure getropft. Dann wird 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 42 g (82 % der Theorie) bezogen auf β,β -Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-dimethylester in Form eines
- 10 farblosen Öles vom Siedepunkt 99-104°C/2 mm Hg.

Beispiel 4:

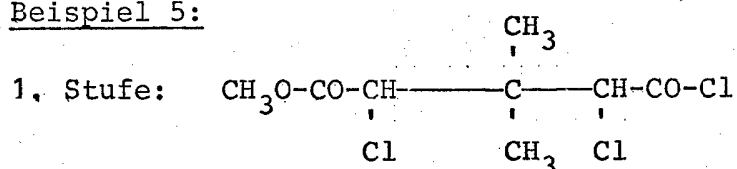


- 87 g (0,5 Mol) β,β -Dimethyl-glutarsäuremonomethylester (Darstellung s. S.F.Birch et al., J.Chem.Soc.(London)
- 15 1952, 1364) werden zu 150 ml Thionylchlorid getropft und dann 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Unter weiterem Sieden tropft man dann innerhalb von etwa 3 Stunden 148,6 g (1,1 Mol) Sulfurylchlorid zu und kocht nach Ende der Zugabe noch 2 Stunden nach. Das Reaktions-
- 20 gemisch wird im Vakuum bei ca. 50°C von überschüssigem Thionylchlorid befreit und dann zu 250 ml Methanol getropft, wobei die Temperatur bis zum Siedepunkt des Methanols ansteigt. Man rührt 1 Stunde nach und destilliert dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand
- 25 wird in 400 ml Toluol gelöst und 1 mal mit Natrium-

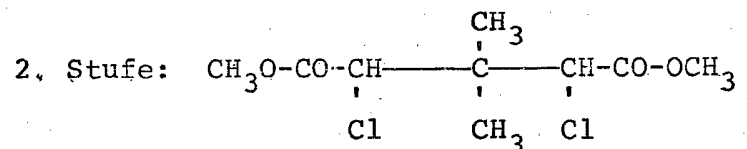
bicarbonatlösung und 2 mal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Den Rückstand destilliert man im Hochvakuum. Man erhält so 94 g (73 % der Theorie)

5 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäure-dimethylester als farbloses Öl mit dem Siedepunkt 80-85°C/0,05 mm Hg.

Beispiel 5:



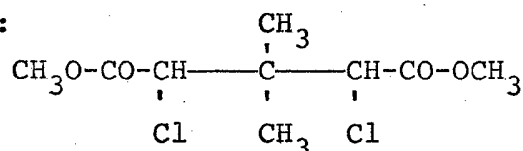
- 10 87 g (0,5 Mol) β,β -Dimethyl-glutarsäuremonomethylester (Darstellung s. S.F.Birch et al., J.Chem.Soc.(London) 1952, 1364) werden zu 150 ml Thionylchlorid getropft und dann 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Unter weiterem Sieden tropft man dann innerhalb von etwa 3 Stunden
- 15 148,6 g (1,1 Mol) Sulfurylchlorid zu und kocht nach Ende der Zugabe noch 2 Stunden nach. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum bei ca. 50°C von überschüssigem Thionylchlorid befreit und dann im Vakuum destilliert. Man erhält auf diese Weise 104 g (80 % der Theorie)
- 20 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäuremethylesterchlorid in Form eines farblosen Öles mit dem Siedepunkt 128-132°C/10 mm Hg.



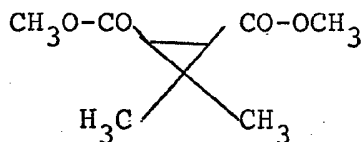
- 25 Ein Gemisch aus 65,4 g (0,25 Mol) des oben beschriebenen Esterchlorides und 150 ml Methanol wird 2 Stunden

bei Raumtemperatur gerührt, auf 500 ml Wasser gegossen,
 und 3 mal mit je 100 ml Toluol extrahiert. Die organi-
 sche Phase wird erst mit 50 ml gesättigter Natrium-
 hydrogencarbonatlösung und dann mit 50 ml Wasser gewa-
 5 schen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum
 eingedampft. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert.
 Man erhält so 41,6 g (81 % der Theorie) 1,3-Dichlor-2,2-
 dimethyl-propan-1,3-dicarbon säuredimethylester mit dem
 Siedepunkt 134-138°C/10 mm Hg.

10 Beispiel 6:



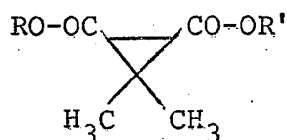
Zu 131 g (0,63 Mol) Phosphorpentachlorid gibt man por-
 tionsweise 48,1 g (0,3 Mol) β,β -Dimethyl-glutarsäure
 so zu, daß die Temperatur nicht über 50°C steigt. In
 15 das so erhaltene Gemisch wird bei 110°C innerhalb von
 3 Stunden 44,7 g (0,63 Mol) Chlor eingeleitet und 2
 Stunden bei 80°C nachgerührt. Nach Abdestillieren der
 flüchtigen Anteile tropft man das Produkt zu 150 ml
 Methanol und rührt 1 Stunde nach. Das Reaktionsgemisch
 20 wird mit 300 ml Wasser versetzt und zweimal mit je
 250 ml Toluol ausgeschüttelt. Die organischen Phasen
 werden erst mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogen-
 carbonatlösung und dann zweimal mit je 100 ml Wasser
 gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum
 25 eingedampft. Den Rückstand destilliert man im Vakuum.
 Man erhält so 60,7 g (79 % der Theorie) 1,3-Dichlor-2,2-
 dimethyl-propan-1,3-dicarbon säuredimethylester mit dem
 Siedepunkt 128-131°C/7 mm Hg.

Beispiel 7:

- Zu einer Suspension von 13 g (0,2 g-Atom) Zinkstaub in 60 ml Dimethylformamid tropft man bei ca. 100°C
- 5 25,6 g (0,1 Mol) 1,3-Dichlor-2,2-dimethyl-propan-1,3-dicarbonsäuredimethylester. Bei der Zugabe steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches auf ca. 120°C an. Nach Ende der exothermen Reaktion hält man die Temperatur noch 2 Stunden bei ca. 100°C und kühlt dann auf
- 10 Raumtemperatur ab. Das Gemisch wird mit 200 ml Toluol versetzt und vom anorganischen Material abgesaugt. Das Filtrat schüttelt man einmal mit 50 ml 10%iger Salzsäure und dann zweimal mit je 100 ml Wasser aus, trocknet es über Natriumsulfat und destilliert das
- 15 Lösungsmittel im Vakuum ab. Durch Vakuumdestillation des Rückstandes erhält man 13,6 g (73% der Theorie) 3,3-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäuredimethylester in Form einer farblosen Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 102-106°C/10 mm Hg.

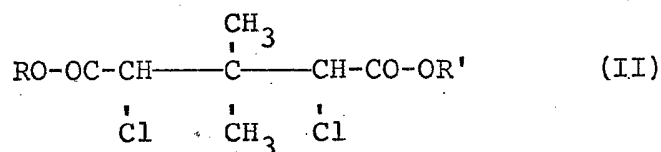
Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von 3,3-Dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureestern der Formel I



- 5 in welcher
R und R' gleich oder verschieden sind und für
Alkyl stehen,
dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3-Dichlor-2,2-dimethylpropan-1,3-dicarbonsäureester der Formel II

10



- in welcher
R und R' gleich oder verschieden sind und für
Alkyl stehen,
15 mit Zink, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, bei Temperaturen zwischen 20 und 200°C umsetzt.