



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 69/743
C 07 C 61/35



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

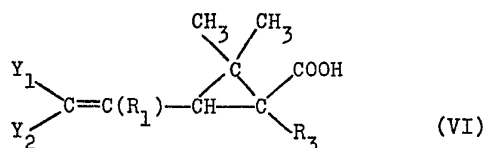
⑪

631 961

②① Gesuchsnummer:	2620/80	⑦③ Inhaber:	Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka-shi/Osaka (JP)
⑥② Teilgesuch von:	1735/76		
②② Anmeldungsdatum:	12.02.1976	⑦② Erfinder:	Takashi Matsuo, Iruma-gun/Saitama-ken (JP) Nobushige Itaya, Nishinomiya-shi (JP) Osamu Magara, Miyakojima-ku/Osaka (JP)
③③ Priorität(en):	12.02.1975 JP 50-18297		
②④ Patent erteilt:	15.09.1982		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.09.1982	⑦④ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

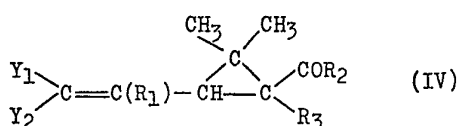
⑤④ **Verfahren zur Herstellung von beta-Dihalogenäthenylcyclopropanderivaten, die entweder praktisch vollständig oder weitgehend in der trans-Form vorliegen.**

⑤⑦ Die β -Dihalogenäthenylcyclopropan-Derivate entsprechen der Formel:



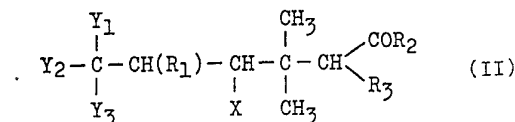
und liegen entweder praktisch vollständig in der trans-Form vor oder haben einen hohen Gehalt an trans-Verbindung.

Sie werden hergestellt durch Oxidation von β -Dihalogenäthenylcyclopropylketon-Derivaten der Formel:

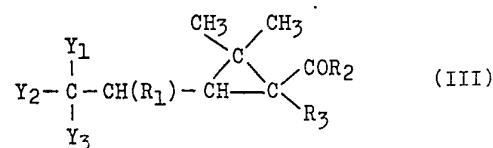


die entweder praktisch vollständig in der trans-Form vorliegen oder einen hohen Gehalt an trans-Verbindung haben.

a) Die Ausgangsverbindungen der Formel IV können durch gleichzeitige Cyclisierung und Dehydrohalogenierung von Alkyl-3,5,5,5-tetrahalogenpentylketon-Derivaten der Formel:



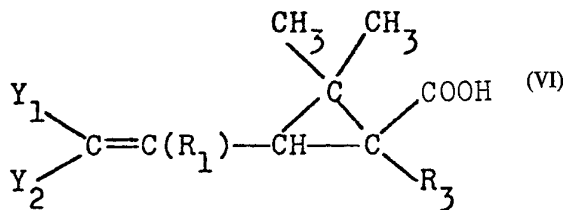
b) mit einer Base oder durch Dehydrohalogenierung von β -Trihalogenäthylcyclopropylketon-Derivaten der Formel:



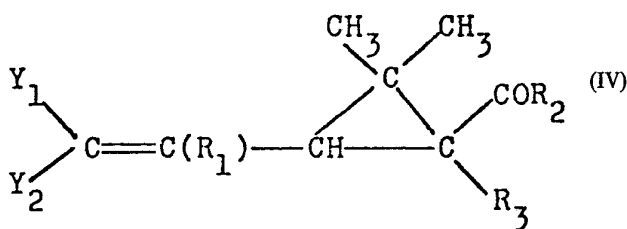
mit Alkalihydroxid unter drastischen Bedingungen erhalten werden. In den Formeln haben R_1 , R_2 , R_3 , X , Y_1 , Y_2 und Y_3 die in den Ansprüchen angegebenen Bedeutungen. Bei den Verbindungen der Formel VI handelt es sich um den Säurebestandteil von bekannten Insektiziden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von β -Dihalogenäthenylcyclopropanderivaten der Formel:

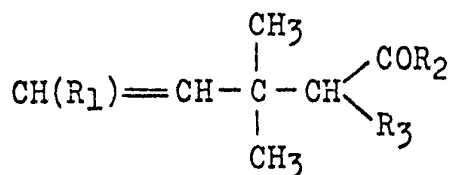


worin R_1 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, R_3 Wasserstoff, eine Niederalkyl-, Acyl-, Carboxyl- oder Alkoxy-carbonylgruppe und Y_1 und Y_2 , die gleich oder verschieden sind, Fluor-, Chlor- oder Bromatome bedeuten, die entweder praktisch vollständig in der trans-Form vorliegen oder einen hohen Gehalt an trans-Verbindung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man ein β -Dihalogenäthenylcyclopropylketonderivat der Formel:



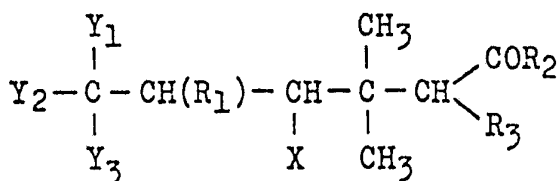
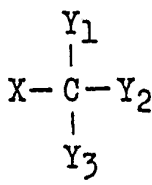
worin R_2 eine Alkylgruppe bedeutet, zu einem β -Dihalogenäthenylcyclopropancarbonsäurederivat der Formel VI, das entweder praktisch vollständig in der trans-Form vorliegt oder einen hohen Gehalt an trans-Verbindung hat, oxidiert.

2. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf β -Dihalogenäthenylcyclopropylketonderivate der Formel IV, worin R_3 Wasserstoff, eine Niederalkyl-, Acyl- oder Alkoxy-carbonylgruppe bedeutet und die durch gleichzeitige Cyclisierung und Dehydrohalogenierung eines Alkyl-3,5,5,5-tetrahalogenpentylketonderivates der Formel:



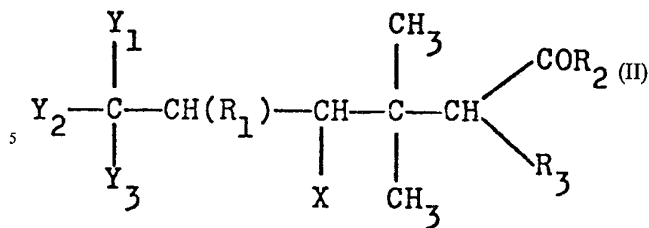
(I)

Stufe I



(II)

Stufe II-2

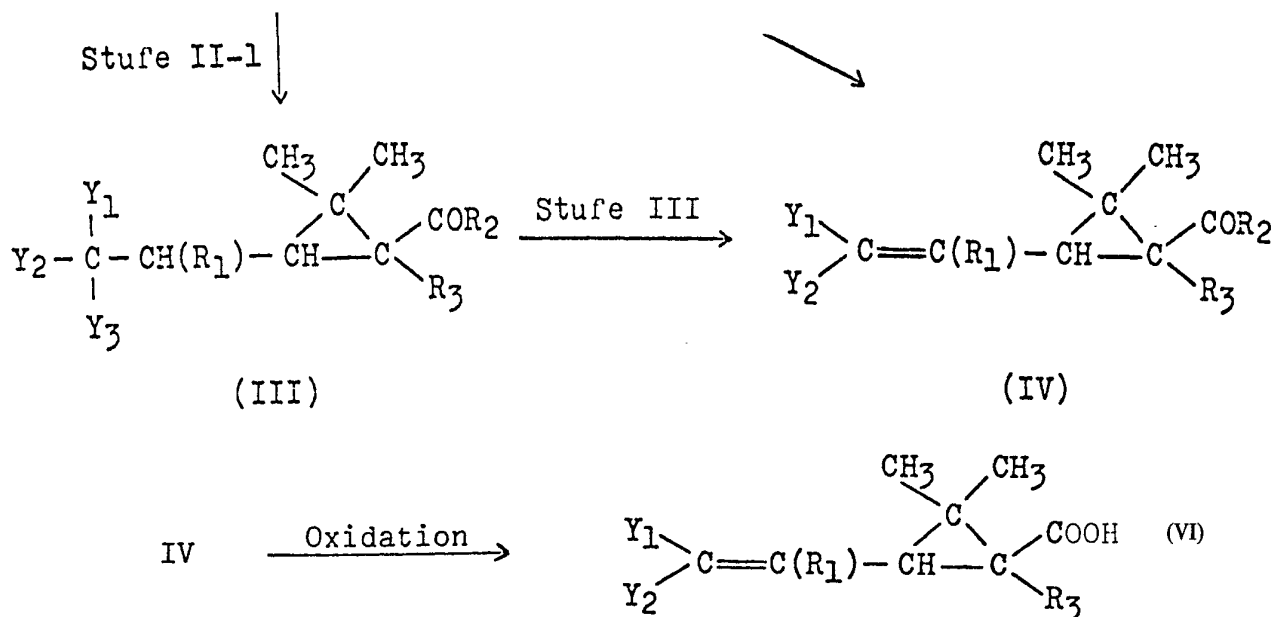


worin X Chlor oder Brom bedeutet und Y_3 Fluor, Chlor oder Brom bedeutet, wobei Y_1 , Y_2 und Y_3 je ein Fluor- oder Chloratom darstellen, wenn X Chlor ist, mit einer Base unter drastischen Bedingungen erhalten werden, wobei man die Cyclisierung unter wasserfreien Bedingungen ausführt, wenn R_3 Alkoxy-carbonyl darstellt, so dass R_3 unverändert bleibt.

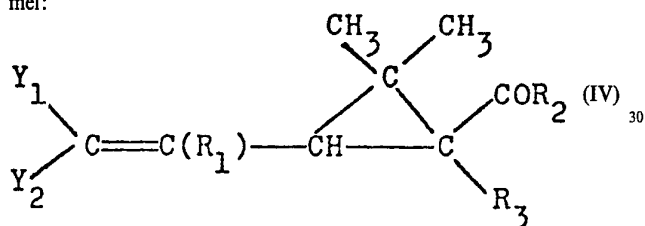
Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von β -Dihalogenäthenylcyclopropancarbonsäurederivaten der weiter unten angegebenen Formel VI, bei denen es sich um die Säurebestandteile von brauchbaren synthetischen Insektiziden vom Typ des Pyrethrins handelt und die entweder praktisch vollständig in der trans-Form vorliegen oder einen hohen Gehalt an trans-Verbindung haben.

Aus der JA-OS Nr. 47531/1974 sind Insektizide bekannt, deren Säurebestandteil aus Verbindungen der Formel VI besteht. Es wurde nun ein neues und vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung dieser β -Dihalogenäthenylcyclopropancarbonsäurederivate, die entweder praktisch vollständig in der trans-Form vorliegen oder einen hohen Gehalt an trans-Verbindung haben, in guter Ausbeute aus neuen Zwischenprodukten der weiter unten angegebenen Formel IV, die entweder praktisch vollständig in der trans-Form vorliegen oder einen hohen Gehalt an trans-Verbindung haben, gefunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich zusammen mit der Herstellung der Ausgangsprodukte der Formel IV aus Alkyl-3-butenylketonderivaten der Formel I durch folgendes Reaktionsschema erläutern, in dem R_1 , R_2 , R_3 , X, Y_1 , Y_2 und Y_3 die in den Patentansprüchen angegebenen Bedeutungen haben:)

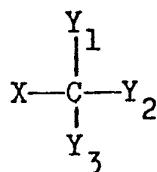


Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein β -Dihalogenäthylenylcyclopropylketonderivat der Formel:



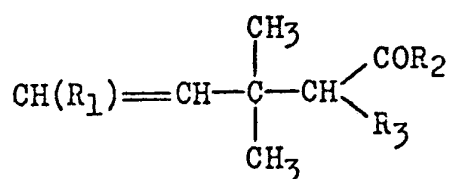
worin R_2 eine Alkylgruppe bedeutet, zu einem β -Dihalogenäthylenylcyclopropan-carbonsäurederivat der Formel VI, das entweder praktisch vollständig in der trans-Form vorliegt oder einen hohen Gehalt an trans-Verbindung hat, oxidiert.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel IV, die entweder praktisch vollständig in der trans-Form vorliegen oder einen hohen Gehalt an trans-Verbindungen haben, kann man folgendermassen verfahren: Ein Alkyl-3-butenylketonderivat der Formel I wird mit einem Tetrahalogenmethan der Formel:

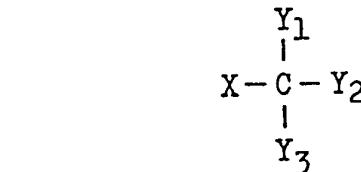


zu einem Alkyl-3,5,5,5-tetrahalogenpentylnketonderivat der Formel II umgesetzt, die so erhaltene Verbindung der Formel II mit einer Base je nach den Reaktionsbedingungen zu einem Alkylcyclopropylketonderivat der Formel III oder IV umgesetzt und die erhaltene Verbindung der Formel III mit einer Base zu einem Ketonderivat der Formel IV umgesetzt.

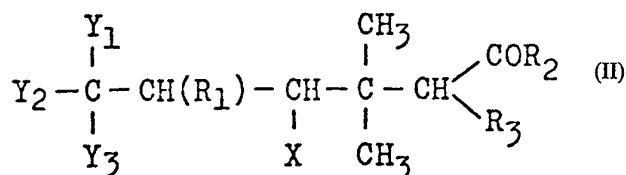
Die erste Stufe der Herstellung der Verbindungen der Formel IV besteht in der Umsetzung eines Alkyl-3-butenylketonderivats der Formel:



mit einem Tetrahalogenmethan der Formel:

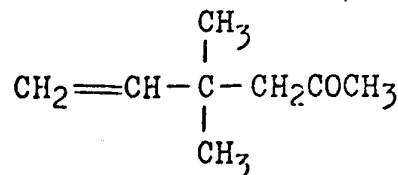


zu einem Alkyl-3,5,5,5-tetrahalogenpentylnketonderivat der Formel:

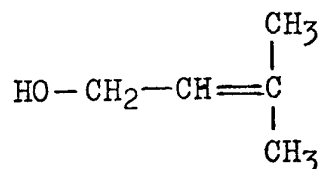


Die Alkyl-3-butenylketonderivate der Formel I sind teilweise bekannte Verbindungen, die sich nach üblichen Verfahren herstellen lassen.

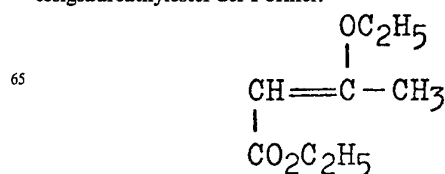
Beispielsweise kann Methyl-2,2-dimethyl-3-butenylketon der Formel:



leicht hergestellt werden, indem man Prenylalkohol der Formel:



gemäss dem Verfahren von K. Brack u. Mitarb., «Helv. Chim. Acta», Bd. 34 (1951), S. 2005, mit dem Äthylenoläther von Acetessigsäureäthylester der Formel:



umsetzt. Dabei kann die Claisenumlagerung unter Verwendung einer organischen Base, wie Chinolin, durchgeführt werden.

R_1 und R_2 sind beispielsweise niedere Alkylreste, und R_3 bedeutet beispielsweise Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl oder tert.-Butoxycarbonyl.

Die erste Stufe der Herstellung der Verbindungen der Formel IV ist eine radikalische Reaktion. Bei Durchführung dieser Umsetzung bei hohen Temperaturen oder unter Bestrahlung mit Licht wird kein Katalysator benötigt. Gegebenenfalls können aber entsprechende radikalische Initiatoren oder Katalysatoren zugesetzt werden, um einen glatteren Reaktionsverlauf zu gewährleisten. Beispiele für radikalische Initiatoren sind Benzoylperoxyd und Azobisisobutyronitril.

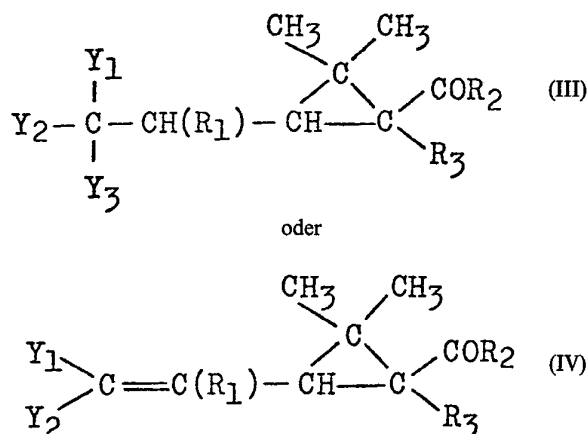
Als Katalysatoren können Kombinationen von Kupfer(I)-, Kupfer(II)-, Eisen(II)- oder Eisen(III)-Salzen mit geeigneten Reduktionsmitteln oder Übergangsmetallkomplexe verwendet werden. Typische Beispiele von Reduktionsmitteln sind Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin und Benzoin. Es können jedoch auch andere Reduktionsmittel verwendet werden.

Die Katalysatoren oder Reduktionsmittel können entsprechend dem Reaktionsverlauf während der Umsetzung zugesetzt werden.

Die Umsetzung kann erforderlichenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie tert.-Buthylalkohol, tert.-Amylalkohol, Isopropylalkohol, Acetonitril, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei 30 bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 150°C. Der Reaktionsdruck unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Jedoch wird in den meisten Fällen bei Atmosphärendruck oder im Bereich von 1 bis 50 at gearbeitet. Die Reaktionszeit hängt von der Reaktionstemperatur, dem Druck und der Art und Menge der Katalysatoren ab. Im allgemeinen liegt sie im Bereich von 30 min bis 48 h.

Die gemäß der ersten Stufe erhaltenen Alkyl-3,5,5,5-tetrahalogenpentyketonderivate der Formel II sind neue Verbindungen.

Die zweite Stufe der Herstellung der Verbindungen der Formel IV besteht darin, dass man ein Alkyl-3,5,5,5-tetrahalogenpentyketonderivat der Formel II mit einer Base zu einem Cyclopropanderivat der Formel:



umsetzt. Die Verbindung der Formel III entsteht durch Cyclisierung und die Verbindung der Formel IV durch gleichzeitige Cyclisierung und Dehydrohalogenierung, d.h. je nach den Reaktionsbedingungen wird nur HX abgespalten oder werden gleichzeitig HX und HY_1 , HY_2 oder HY_3 abgespalten.

Durch die Dehydrohalogenierungsreaktion entstehen die cis- und trans-Isomeren der Cyclopropanderivate der Formel III bzw. IV. Durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen können Produkte mit einem weiten Bereich des cis/trans-Verhältnisses von 1:9 bis 9:1 erhalten werden. Bei der Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel IV ist es deshalb in der Regel notwendig, die Reaktion unter drastischen Bedingungen durchzuführen, wenn die Verbindung der Formel IV entweder praktisch vollständig in der trans-Form vorliegen soll oder einen hohen Gehalt an trans-Verbindung haben soll.

Als Basen werden in der zweiten Stufe beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, oder Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumäthylat, Natrium-tert.-amylat oder Kalium-tert.-butylat, verwendet.

Gegebenenfalls kann die zweite Reaktionsstufe in Wasser, organischen Lösungsmitteln oder in einem Gemisch von Wasser mit einem Alkohol mit höchstens 8 Kohlenstoffatomen durchgeführt werden. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Alkohole mit höchstens 8 Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Äthanol, Propanole und Butanole, Äther, wie Tetrahydrofuran, Dioxan und Diäthyläther, und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol.

Die Reaktionstemperatur unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Im allgemeinen wird die Umsetzung jedoch bei Temperaturen von -20 bis 120°C durchgeführt.

Wenn die Umsetzung in einem niederen Alkohol, wie Methanol, bei niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei -20 bis 25°C, durchgeführt wird, erhält man im allgemeinen einen höheren Anteil am cis-Isomeren der Verbindung der Formel III, während man bei höheren Temperaturen einen höheren Anteil an den trans-Isomeren der Verbindungen der Formel III und/oder IV erhält. Jedoch hängt die Art des Reaktionsprodukts und das cis/trans-Verhältnis auch von anderen Reaktionsbedingungen ab, beispielsweise von der Art der verwendeten Base.

Die Reaktionsdauer hängt von der Reaktionstemperatur und der Art der Base ab. Im allgemeinen ist die Reaktion nach 30 min bis 10 h beendet.

Bei der zweiten Stufe erhält man die Verbindung der Formel III oder IV in sehr hohen Ausbeuten.

Wenn R_3 in der Formel II eine Alkoxycarbonylgruppe bedeutet, erhält man gelegentlich ein Reaktionsprodukt der Formel III oder IV, worin R_3 Carboxyl bedeutet. Dies hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Insbesondere ist dies der Fall, wenn das Reaktionssystem Wasser und/oder Alkalimetallhydroxid enthält.

Die Verbindungen der Formel III und IV sind neue Verbindungen.

Die dritte Stufe der Herstellung der Verbindungen der Formel IV besteht in der Dehydrohalogenierung einer Verbindung der Formel III mit einem Alkalimetallhydroxid zu einer Verbindung der Formel IV.

Beispiele für Alkalimetallhydroxide, die in der dritten Stufe verwendet werden können, sind Natrium-, Kalium- und Calciumhydroxid.

Diese Reaktionsstufe kann in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Beispiele für organische Lösungsmittel sind Alkohole, Äther, wie Tetrahydrofuran oder Diäthyläther, und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol. Gegebenenfalls kann auch ein Gemisch dieser Lösungsmittel verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur unterliegt bei der dritten Stufe keinen besonderen Beschränkungen. Im allgemeinen wird die Umsetzung jedoch vorteilhafterweise in der Nähe des Siedepunkts des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt.

Die Reaktionsdauer hängt vom Ausgangsmaterial, der Base, dem Lösungsmittel oder der Reaktionstemperatur ab. Im allgemeinen beträgt sie 30 min bis 10 h.

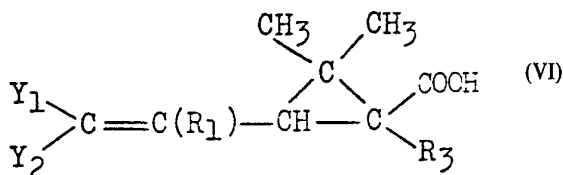
Wenn R_3 in der Formel III einen Alkoxycarbonylrest bedeutet, kann je nach den Reaktionsbedingungen, insbesondere wenn das Reaktionssystem Wasser enthält, ein Reaktionsprodukt der Formel IV erhalten werden, worin R_3 eine Carboxylgruppe bedeutet.

In den Stufen 2 und 3 der Herstellung der Verbindungen der Formel IV kann die gleiche Base verwendet werden. Demgemäß können diese Stufen nacheinander im gleichen Reaktionsgefäß durchgeführt werden. Das cis/trans-Verhältnis des gewünschten Produkts kann durch die Wahl der Reaktionsbedingungen oder durch die Wahl des Reaktionsverlaufs bei den aufeinander folgenden Stufen beeinflusst werden. So können die Verbindungen der Formel III mit Alkalimetallhydroxiden unter cis/trans-Isomerisierung umgesetzt werden.

Wird die Reaktion in diesem Fall unter drastischen Bedingungen durchgeführt, so tritt eine praktisch vollständige Umwandlung in die trans-Isomeren ein. Gleichzeitig läuft die Dehydrohalogenierung als dritte Stufe ab. So lassen sich die Verbindungen der Formel IV (z.B. mit $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = H$) mit einem hohen trans-Anteil erhalten.

Demgemäss kann man durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen die gewünschten Verbindungen mit einem beliebig hohen Gehalt an trans-Verbindung erhalten. Wird die Umsetzung unter Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium durchgeführt, so kann ein Phasentransferkatalysator als Hilfsmittel verwendet werden, um einen glatteren Reaktionsablauf zu gewährleisten.

Das erfindungsgemässe Verfahren besteht in der Oxidation einer Verbindung der Formel IV zu einer Verbindung der Formel:



Wie gesagt, liegen die Verbindungen der Formel IV und VI entweder praktisch vollständig in der trans-Form vor oder haben einen hohen Gehalt an trans-Verbindung.

Es können solche Oxidationsmittel verwendet werden, die die Gruppe der Formel $-\text{COR}_2$ in eine Gruppe der Formel $-\text{COOH}$ überzuführen vermögen, ohne die anderen Gruppen in den Verbindungen der Formel IV anzugreifen. Es muss darauf geachtet werden, dass die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung nicht angegriffen wird.

Vorzugsweise wird im erfindungsgemässen Verfahren eine Verbindung der Formel IV, worin R_2 Methyl bedeutet, mit einem Hypohalogenit der Formel MOX' , worin M für Na, K oder Ca/2 steht und X' Chlor, Brom oder Jod bedeutet, oxidiert. Beispiele für Hypohalogenite der Formel MOX' sind Natriumhypochlorit, Kaliumhypochlorit, Calciumhypochlorit, Natriumhypobromit, Kaliumhypobromit und Calciumhypobromit.

Ferner kann die Oxidation auch durchgeführt werden, indem man ein Halogen in eine die Ausgangsverbindung enthaltende wässrige Alkalimetallhydroxidlösung einleitet. Bei der Durchführung der Umsetzung in Gegenwart eines niederen Alkohols ist es vorteilhaft, dem Reaktionsgemisch im Verlauf der Umsetzung ein Halogen zuzusetzen, wodurch im Reaktionsgemisch ein Hypohalogenit gebildet wird. In diesem Fall erfolgt die Reaktion augenblicklich. Die Art des gebildeten Reaktionsprodukts hängt von den Reaktionsbedingungen und der Zusammensetzung des verwendeten Lösungsmittels ab. Neben der gewünschten Carbonsäure kann ein Ester dieser Säure mit dem verwendeten niederen Alkohol gebildet werden. Dieser Ester lässt sich leicht durch alkalische Hydrolyse in die entsprechende Carbonsäure überführen.

Ferner kann als Oxidationsmittel auch ein Gemisch aus Jod und Kaliumjodid verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Vorzugsweise beträgt sie jedoch -20 bis 70°C . Im allgemeinen wird Wasser als Lösungsmittel verwendet. Gegebenenfalls können polare Lösungsmittel zugesetzt werden, damit die Reaktion glatt verläuft. Die Reaktionsdauer hängt von dem verwendeten Oxidationsmittel und der Reaktionstemperatur ab. In den meisten Fällen ist die Reaktion in 2 bis 24 h unter Erzielung von sehr hohen Ausbeuten beendet.

Die Formeln III, IV und VI sollen sämtliche, in bezug auf den dreigliedrigen Ring möglichen geometrischen und optischen Isomeren umfassen.

Diejenigen der erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen der Formel VI, worin R_3 Wasserstoff bedeutet, sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Insektiziden, die aus der oben erwähnten JA-OS Nr. 47531/1974 bekannt sind. Die Ester der For-

mel VI können nach Decarboxylierung oder Entfernung der Alkoxy-carbonylgruppe ebenfalls zur Herstellung von Insektiziden verwendet werden.

Im folgenden wird die Herstellung der Verbindungen der Formel IV beschrieben.

1) Stufe I

Herstellung 1

4,1 g 4,4-Dimethyl-5-hexen-2-on werden in 50 ml tert.-Amylalkohol gelöst. Die Lösung wird mit 0,1 g Kupfer(I)-chlorid, 0,1 g Kupfer(II)-chlorid (Dihydrat), 1 g Monoäthanolamin und 15 g Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Das Gemisch wird 12 h lang zum Rückfluss erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck werden 50 ml Wasser und 50 ml Benzol zugesetzt, und das Gemisch wird geschüttelt. Die Benzolphase wird mit 20 ml wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Benzols unter vermindertem Druck wird eine Vakuumdestillation durchgeführt. Man erhält 4,8 g 4,4-Dimethyl-5,7,7-tetrachlorheptan-2-on als blassgelbes Öl vom Kp 110 bis $115^\circ\text{C}/1$ Torr. Brechungsindex: 1,4970 ($19,5^\circ\text{C}$). Ausbeute: 52,7% d.Th.

Herstellung 2

5,0 g 3-Äthoxycarbonyl-4,4-dimethyl-5-hexen-2-on werden in 15 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Die Lösung wird mit 0,3 g Benzoylperoxid versetzt. Das Gemisch wird bei 120°C 3 h lang in einem Autoklaven umgesetzt.

Die Reaktionslösung wird mit einer wässrigen Natriumsulfatlösung gewaschen. Anschliessend wird der Tetrachlorkohlenstoff unter vermindertem Druck entfernt. Nach Vakuumdestillation erhält man 8,4 g 3-Äthoxycarbonyl-4,4-dimethyl-5,7,7-tetrachlorheptan-2-on vom Kp. 120 bis $130^\circ\text{C}/0,7$ Torr. Brechungsindex: 1,5018 ($19,5^\circ\text{C}$). Ausbeute: 94,5% d.Th.

Herstellung 3

Zu einem am Rückfluss siedenden Gemisch von 52 g 4,4-Dimethyl-5-hexen-2-on (Reinheitsgrad 89,0%), 127 g Tetrachlorkohlenstoff, 500 mg Kupfer(I)-chlorid, 20 mg Kupfer(II)-chlorid (Dihydrat) und 250 ml tert.-Amylalkohol wird innerhalb von 2 h eine Lösung von 50,4 g Monoäthanolamin, 300 mg Kupfer(I)-chlorid und 10 mg Kupfer(II)-chlorid (Dihydrat) in tert.-Amylalkohol mit einem Gesamtvolumen von 100 ml zugetropft. Nach beendeter Umsetzung werden die niedrigsiedenden Anteile entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt und mit Diäthyläther extrahiert. Nach dem Entfernen des Diäthyläthers aus der Ätherphase wird der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Man erhält 88,5 g 4,4-Dimethyl-5,7,7,7-tetrachlorheptan-2-on vom Kp 90 bis $100^\circ\text{C}/0,4$ Torr. Reinheitsgrad: 91,6%. Ausbeute 78,8% d. Th.

Herstellung 4

Ähnlich wie in Herstellung 3 erhält man unter Verwendung von 274 g Tetrabromkohlenstoff anstelle von 127 g Tetrachlorkohlenstoff 137,7 g 4,4-Dimethyl-5,7,7,7-tetrabromheptan-2-on vom Kp 120 bis $140^\circ\text{C}/0,4$ Torr. Reinheitsgrad: 89,2%. Ausbeute: 73,0% d.Th.

Herstellung 5

Ein Gemisch aus 10,1 g 4,4-Dimethyl-5-hexen-2-on, 48 g Trichlorbrommethan und 50 mg α,α' -Azobisisobutyronitril (im folgenden als AIBN abgekürzt) wird zum Rückfluss erwärmt. Nach 1 bzw. nach 3 h werden dem am Rückfluss siedenden Gemisch jeweils 50 mg AIBN zugesetzt. Nach insgesamt vierstündigem Erhitzen zum Rückfluss verfährt man wie in Herstellung 3. Man erhält 3,1 g Ausgangsmaterial und 13,7 g 4,4-Dimethyl-5-brom-7,7,7-trichlorheptan-2-on vom Kp 95 bis $105^\circ\text{C}/0,4$ Torr. Reinheitsgrad: 89,0%. Ausbeute: 67,7% d.Th.

2) Stufe II-1

Herstellung 1

3,4 g einer 50%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung werden mit 3,0 g 4,4-Dimethyl-5,7,7,7-tetrachlorheptan-2-on versetzt. Das Gemisch wird 3 h lang bei 100°C gerührt. Anschliessend werden 30 ml Benzol und 20 ml Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird geschüttelt. Die Benzolphase wird mit 20 ml Wasser gewaschen. Anschliessend wird das Benzol unter Verwendung eines Verdampfers entfernt. Durch Vakuumdestillation erhält man 2,3 g 2,2-Dimethyl-3-cis,trans-(2',2',2'-trichloräthyl)cyclopropylmethylketon als farbloses, durchsichtiges Öl vom Kp 69,0 bis 74,0°C/0,4 Torr. Brechungsindex: 1,4912 (21,0°C). Ausbeute: 88,0% d.Th.

Herstellung 2

3,0 g einer 50%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung werden mit 2,5 g 3-Äthoxycarbonyl-4,4-dimethyl-5,7,7,7-tetrachlorheptan-2-on versetzt. Das Gemisch wird 5 h lang bei 50°C gerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit 30 ml Benzol und 20 ml Wasser versetzt und das Gemisch zur Entfernung neutraler Anteile geschüttelt. Die wässrige Phase wird mit 10%iger wässriger Salzsäure auf pH 1 gebracht und mit 30 ml Benzol extrahiert. Die Benzolphase wird mit 20 ml gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und unter Verwendung eines Verdampfers vom Benzol befreit. Durch Vakuumdestillation erhält man 1,48 g 1-Hydroxycarbonyl-2,2-dimethyl-3-cis,trans-(2',2',2'-trichloräthyl)-cyclopropylmethylketon als blassgelbes Öl vom Kp 110 bis 125°C/0,2 Torr. Brechungsindex: 1,5683 (21,0°C). Ausbeute: 72,5% d.Th.

3) Stufe III

Herstellung 1

In einem 20 ml fassenden, eiförmigen Kolben werden 2,8 g ($\pm$)-1-Äthoxycarbonyl-2,2-dimethyl-3-cis,trans-(2',2',2'-trichloräthyl)-cyclopropylmethylketon vorgelegt. Sodann werden bei Raumtemperatur 15 g einer 10%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung zugegeben. Nach dreistündigem Erhitzen zum Rückfluss wird das Reaktionsgemisch mit 10%iger wässriger Salzsäure auf pH 1 gebracht und mit 50 ml Benzol extrahiert. Die Benzolphase wird mit 20 ml wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Benzols unter vermindertem Druck wird eine Vakuumdestillation durchgeführt. Man erhält 2,1 g ($\pm$)-1-Hydroxycarbonyl-2,2-dimethyl-3-cis,trans-(2',2',2'-dichlorvinyl)cyclopropylmethylketon als farbloses, durchsichtiges Öl vom Kp 135 bis 145°C/0,2 Torr. Brechungsindex: 1,5173 (15°C). Ausbeute: 86,2% d.Th.

4) Stufen II-1 und III bzw. Stufe II-2

Herstellung 1

60 ml einer methanolischen Lösung, die 2,86 g Natriumhydroxid enthalten, werden mit 10 g 4,4-Dimethyl-5,7,7,7-tetrachlorheptan-2-on (Reinheitsgrad 97,0%) versetzt. Das Gemisch wird zunächst bei Raumtemperatur gerührt. Durch gaschromatographische Analyse lässt sich feststellen, dass sich sofort 2,2-Dimethyl-3-(2',2',2'-trichloräthyl)cyclopropylmethylketon bildet. Das cis/trans-Verhältnis beträgt 2 h nach Reaktionsbeginn 83,3/16,7 und 4 h nach Reaktionsbeginn 77,5/22,5. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch erwärmt, wobei sich das cis/trans-Verhältnis ändert und gleichzeitig mit der Zunahme des Anteils an trans-Isomerem eine zunehmende Bildung

von 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)cyclopropylmethylketon durch Dehydrohalogenierung eintritt. Nach sechsstündigem Erwärmen des Reaktionsgemisches unter Rückfluss werden weitere 0,3 g Natriumhydroxid zugesetzt. Es wird weitere 8 h lang zum Rückfluss erwärmt. Anschliessend wird gaschromatographisch festgestellt, dass die Ausbeute an 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)cyclopropylmethylketon 93,9% der Theorie (cis/trans-Verhältnis 11,9/88,1) und an 2,2-Dimethyl-3-(2',2',2'-trichloräthyl)cyclopropylmethylketon 5,1% der Theorie (cis/trans-Verhältnis 0/100) beträgt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

3 g (14,5 mmol) 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)cyclopropylmethylketon (cis/trans = 1/7,14) werden in 100 ml einer Lösung von 5,2 g (130 mmol) Natriumhydroxid in Methanol gelöst. Unter Rühren werden bei einer Temperatur von 5 bis 8°C 10,4 g Brom zugegeben. Dabei tritt eine Wärmeentwicklung auf. Nach dem Ende des Zutropfens wird durch gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches festgestellt, dass das Ausgangsmaterial bereits verschwunden ist und dass cis,trans-Methyl-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)cyclopropancarboxylat gebildet worden ist. Das Reaktionsgemisch wird mit 24,6 g Natriumsulfat (Heptahydrat) versetzt, um den Überschuss an Natriumhypobromit zu zersetzen. Sodann wird das Gemisch mit Salzsäure angesäuert und mit Diäthyläther extrahiert. Anschliessend wird eingedampft und destilliert. Man erhält 2,70 g einer Hauptfraktion vom Kp 64 bis 67°C/0,2 Torr und 0,27 g Destillationsrückstand. Die Hauptfraktion besteht vollständig aus Methyl-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)cyclopropancarboxylat, das 11,8% cis-Isomer und 88,2% trans-Isomer enthält. Der Destillationsrückstand besteht aus 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)cyclopropancarbonsäure.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei aber kein Brom zugegeben, sondern gasförmiges Chlor in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Eine unmittelbar nach dem Einleiten des Chlors durchgeführte gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches führt praktisch zum gleichen Ergebnis wie bei Verwendung von Brom.

Beispiel 3

3 g (14,5 mmol) 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)cyclopropylmethylketon werden in 80 ml einer Lösung von 13,9 g (348 mmol) Natriumhydroxid in Methanol gelöst. In die Lösung werden unter Rühren 4,87 g (68,6 mmol) gasförmiges Chlor eingeleitet. Es lässt sich eine gewisse Wärmeentwicklung beobachten, doch wird die Temperatur im Bereich von 7 bis 11°C gehalten. Anschliessend werden 12,7 g Natriumsulfat (Heptahydrat) und 80 ml Wasser zugesetzt. Das Gemisch wird 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend 4 h lang auf 50°C erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch unter Kühlung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wird mit Diäthyläther extrahiert. Die Ätherphase wird mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, um die neutralen Anteile zu erhalten. Ausbeute: Saure Bestandteile (Kristalle): 2,67 g. Neutrale Bestandteile: 0,1 g.

Die Kristalle bestehen aus 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure (cis/trans = 8,1/91,9). Die neutralen Bestandteile bestehen aus Methyl-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat.