



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.: C 07 C 69/743
C 07 D 307/45
C 07 D 333/16
A 01 N 53/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



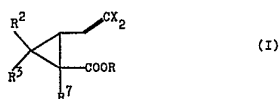
(12) PATENTSCHRIFT A5

630 891

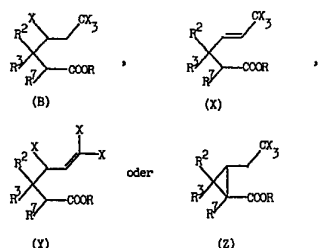
(21) Gesuchsnummer:	11613/75	(24) Patent erteilt:	15.07.1982
(22) Anmeldungsdatum:	08.09.1975	(45) Patentschrift veröffentlicht:	15.07.1982
(30) Priorität(en):	10.09.1974 JP 49-103520 10.09.1974 JP 49-103521 26.09.1974 JP 49-109975 26.09.1974 JP 49-109976 30.11.1974 JP 49-136631 30.11.1974 JP 49-136632 02.12.1974 JP 49-137026 03.12.1974 JP 49-137752 16.01.1975 JP 50-6429 22.01.1975 JP 50-8673 31.01.1975 JP 50-12389 19.02.1975 JP 50-19917 19.02.1975 JP 50-19918 24.02.1975 JP 50-21857 11.03.1975 JP 50-28606 11.03.1975 JP 50-28607 04.06.1975 JP 50-66592 04.06.1975 JP 50-66593	(73) Inhaber: Sagami Chemical Research Center, Chiyoda-ku/Tokyo (JP)	
		(72) Erfinder: Kiyoshi Kondo, Kanagawa (JP) Kiyohide Matsui, Kanagawa (JP) Akira Negishi, Kanagawa (JP) Yuriko Takahatake, Tokyo (JP)	
		(74) Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel	

(54) Verfahren zur Herstellung von 2-Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureestern.

(57) Die 2-Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureester der Formel:



werden durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Verbindungen der Formel:



hergestellt. In den Formeln haben R, R², R³, R⁷ und X die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Es wird mindestens 1, aber nicht mehr als 2 Mol Halogenwasserstoff abgespalten. Die Reaktion wird mit 1 bis 5 Mol einer Base pro Mol Ausgangsverbindung ausgeführt.

Man verwendet ein Lösungsmittel. Die Temperatur beträgt 50 bis 200°C.

Die Verbindungen der Formel I werden auch hergestellt durch Addition eines Tetrahalogenkohlenstoffes an eine Verbindung der Formel:



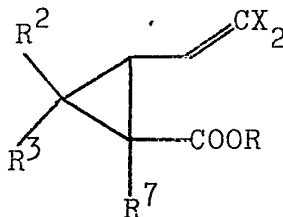
und Überführung der so erhaltenen Verbindung der Formel B in eine Verbindung der Formel I, wie oben beschrieben.

Die Addition erfolgt

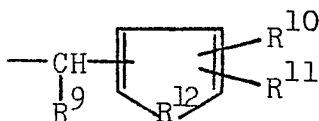
- in Gegenwart von Licht oder
 - in Gegenwart eines freie Radikale bildenden Initiators in einer Menge von bis zu 20 Gew.-% als Katalysator oder
 - in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen bzw. deren Koordinationskomplexen mit Elektronendonatoren in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% als Katalysator.
- Die Verbindungen der Formel I sind Pyrethroide oder Zwischenprodukte zur Herstellung von Pyrethroiden, die eine insektizide Wirkung haben.

PATENTANSPRÜCHE

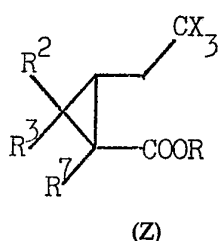
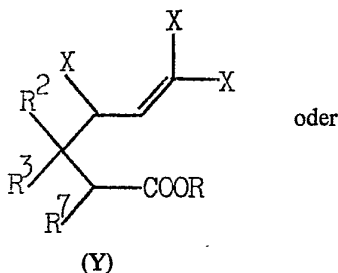
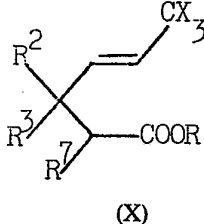
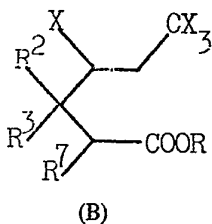
1. Verfahren zur Herstellung von 2-Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureestern der Formel



worin R entweder R¹ oder R⁸ bedeutet, wobei R¹ einen niederen Alkylrest darstellt und R⁸ einen Rest der Formel



darstellt, worin R⁹ Wasserstoff oder Cyano ist, R¹⁰ Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenoxy-, Benzyl- oder Phenylmercaptogruppe bedeutet, R¹¹ Wasserstoff oder einen niederen Alkylrest darstellt und R¹² Sauerstoff, Schwefel oder Vinylen ist, ferner R² und R³ Wasserstoffatome, niedere Alkylreste, niedere Alkenylreste, niedere Alkinyreste, niedere Cycloalkylreste, Phenylgruppen oder Aralkylreste darstellen oder R² und R³ zusammen einen niederen Alkylrest mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen bilden oder, falls eines der Symbole R² und R³ von Wasserstoff verschieden ist, das andere einen niederen Alkoxy-carbonylrest, einen niederen Alkanoylrest, einen Aroylrest, eine Diniederalkylamidgruppe oder eine Nitrilgruppe darstellt, R⁷ Wasserstoff, einen niederen Alkylrest, einen niederen Alkenylrest, einen niederen Alkinyrest, einen niederen Cycloalkylrest, eine Phenylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine niedere Alkoxy-carbonylgruppe, eine niedere Alkanoylgruppe, eine Aroylgruppe, eine Diniederalkylamidgruppe oder eine Nitrilgruppe bedeutet und X ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome bedeutet, wobei höchstens zwei Fluoratom und höchstens ein Jodatome an ein einziges Kohlenstoffatom gebunden sind, dadurch gekennzeichnet, dass man aus 1 Mol einer Verbindung der Formel



mit 1 bis 5 Mol einer Base in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur von 50 bis 200°C Halogenwasserstoff der Formel HX abspaltet, bis mindestens 1, aber nicht mehr als 2 Mol Halogenwasserstoff entfernt worden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein wasserfreies Lösungsmittel und/oder eine wasserfreie Base verwendet und/oder dass man als Base Natriumhydrid oder ein Alkalimetallalkoholat verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ Methyl bedeuten, R⁷ Wasserstoff darstellt und X Chlor oder Brom ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R für R⁸ steht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R⁹ Wasserstoff bedeutet, R¹⁰ Phenoxy bedeutet, R¹¹ Wasserstoff bedeutet und R¹² Vinylen bedeutet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine erhaltene Verbindung, worin R für R¹ steht, mit einem Alkohol der Formel R⁸OH zu einer Verbindung, worin R für R⁸ steht, umestert.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man aus einer Verbindung der Formel B 2 Mol Halogenwasserstoff abspaltet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung der Formel B

4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäure-3-phenoxybenzylester,

4-Brom-6,6,6-trichlor-3,3-dimethylhexansäure-3-phenoxybenzylester,

4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester oder

4-Brom-6,6,6-trichlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester verwendet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man aus einer Verbindung der Formel X, Y oder Z 1 Mol Halogenwasserstoff abspaltet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung der Formel X

6,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-4-hexensäureäthylester oder

6,6,6-Trichlor-2,3,3-trimethyl-4-hexensäureäthylester verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung der Formel Y

4,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-5-hexensäureäthylester,

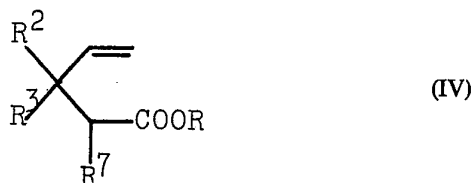
4,6,6-Tribrom-3,3-dimethyl-5-hexensäureäthylester oder

4,6,6-Trichlor-2,3,3-trimethyl-5-hexensäureäthylester verwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung der Formel Z

2-(β,β,β-Trichloräthyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester verwendet.

13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der im Anspruch 1 angegebenen Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Tetrahalogenkohlenstoff in Gegenwart von Licht, eines freie Radikale bildenden Initiators in einer Menge von bis zu 20 Gew.-% oder von Übergangsmetallsalzen bzw. deren Koordinationskomplexen mit Elektronendonatoren in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% als Katalysator an einen γ-ungesättigten Carbonsäureester der Formel



addiert und die so erhaltene Verbindung der im Anspruch 1

angegebenen Formel B nach dem im Anspruch 1 definierten Verfahren in eine Verbindung der Formel I überführt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als Tetrahalogenkohlenstoff Tetrachlorkohlenstoff oder Bromtrichlormethan verwendet und/oder bei Verwendung eines freie Radikale bildenden Initiators ein Molverhältnis von Tetrahalogenkohlenstoff zu γ -ungesättigten Carbonsäureestern der Formel IV zwischen 1:1 und 4:1 anwendet, wobei man die Verbindung der Formel B vorzugsweise nach dem in einem der Ansprüche 2 bis 8 definierten Verfahren in eine Verbindung der Formel I überführt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von Licht bei einer Temperatur von 25 bis 100°C ausführt.

16. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart eines freie Radikale bildenden Initiators bei einer Temperatur zwischen 50 und 150°C ausführt.

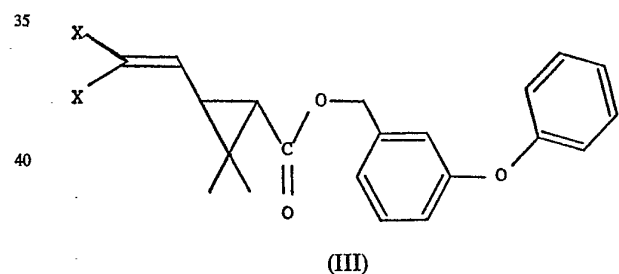
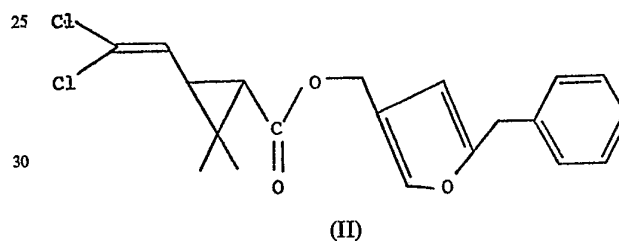
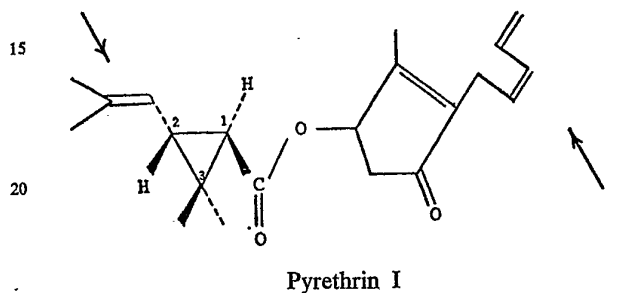
17. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart eines Übergangsmetallsalzes oder eines Koordinationskomplexes davon bei einer Temperatur zwischen 50 und 200°C, vorzugsweise von 70 bis 150°C, ausführt.

Cyclopropancarbonsäureester liegen sowohl in den natürlich vorkommenden Pyrethrinen als auch in den Pyrethroiden, d.h., den synthetischen Estern, vor. Die Pyrethrine sind Inhaltsstoffe einiger Chrysanthemum-Arten. Chrysanthemum cinerariaefolium wird hauptsächlich in Ostafrika kultiviert. Die Extrakte enthalten mindestens sechs nahe verwandte Vinylcyclopropancarbonsäureester, nämlich Pyrethrin I, Pyrethrin II, Cinerin I, Cinerin II, Jasmolin I und Jasmolin II. Die Jasmoline I und II sind die 4',5'-Dihydropyrethrine I und II. Pyrethrin ist das wichtigste in der Natur vorkommende Pyrethrin der nachstehend angegebenen Strukturformel. Die Strukturformeln der anderen fünf Komponenten unterscheiden sich von Pyrethrin I in den Stellungen des Moleküls, die durch Pfeile angegeben sind. In Cinerin II und Jasmolin II tritt anstelle der Dimethylvinylgruppe in der 2-Stellung eine Methyl-carbomethoxyvinylgruppe. Die Pentadienyl-Seitenkette des Alkoholrestes in Pyrethrin I und II ist in den Cinerinen eine 2-Butenylgruppe und in den Jasmolinen eine 2-Pentenylgruppe.

Noch in neuester Zeit wurden 1,1,1-Trichlor-2,2-(bis-p-chlorphenyl)-äthan (DDT) und 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (BHC) in weitem Umfang als Insektizide verwendet. Da diese Verbindungen schwer biologisch abzubauen sind, war man bestrebt, neue Verbindungen mit insektizider Aktivität zu entwickeln, die sich leichter abbauen lassen und daher keine Umweltprobleme aufwerfen. Seit langem stehen Pyrethroide im Blickpunkt des Interesses, da sie gegen die verschiedensten Insekten aktiv sind, gegenüber Säugetieren und den Menschen verhältnismässig wenig giftig sind und keine schädlichen Rückstände hinterlassen. Beispielsweise ist Pyrethrin I über 100mal aktiver gegenüber Senfkäfern (*Phaedon cochleariae*) als DDT, jedoch nur ein viertel- bis einhalbmal so giftig gegenüber Ratten.

Die natürlich vorkommenden Pyrethrine besitzen zwar eine Anzahl wertvoller Eigenschaften, doch werden sie rasch biologisch abgebaut, sie werden durch Luft und Licht leicht inaktiviert, ihre Zugänglichkeit ist unsicher und die Verfahren zu ihrer Extraktion und Konfektionierung sind kostspielig. Mit der Strukturaufklärung der natürlichen Pyrethrine wurde es möglich, Pyrethroide zu entwickeln, die die Nachteile der Naturstoffe nicht aufweisen. Ein wesentlicher Fortschritt wurde mit der Entwicklung des 2-Dichlorvinyl-3,3-dimethyl-

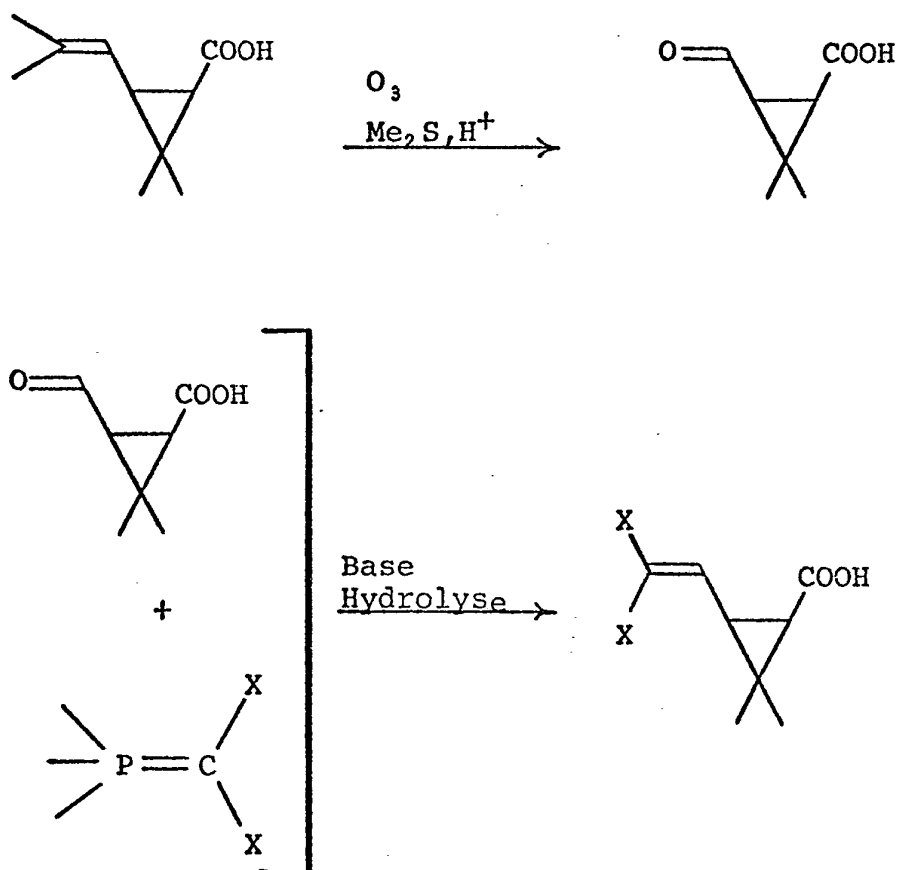
-cyclopropancarbonsäure-5-benzyl-3-furylmethylesters der nachstehend angegebenen Formel II erzielt, dessen Toxizität gegenüber Insekten mehr als 10 000mal grösser ist, als die von DDT, und dessen Toxizität bei oraler Verabreichung an Säugetiere in der gleichen Grössenordnung liegt wie die von Pyrethrin I; vgl. Elliott et al., Nature, Bd. 244 (1973), S. 456. Diese Verbindung ist zwar nicht besonders stabil gegenüber der lichtinduzierten Oxidation, doch haben Elliott et al. festgestellt, dass die 3-Phenoxybenzylanalogen der allgemeinen Formel III, in der X ein Halogenatom bedeutet, sich durch eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber der Photooxidation auszeichnen; vgl. Nature, Bd. 246 (1973), S. 169 und BE-PSen 800 006 und 818 811.



Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Pyrethroiden, bei denen der Cyclopropancarbonsäureteil des Moleküls eine Dihalogenvinylgruppe in der 2-Stellung trägt. Dementsprechend führen die erfindungsgemässen Verfahren zu den Estern solcher Säuren, die entweder selbst Pyrethroide darstellen oder sich leicht in Pyrethroide umwandeln lassen. Insbesondere betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Pyrethroiden des durch die vorstehend angegebenen Formeln II und III angegebenen Typs.

Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von in 2-Stellung des Cyclopropanrings substituierten Cyclopropancarbonsäuren bekannt, die nachstehend besprochen werden.

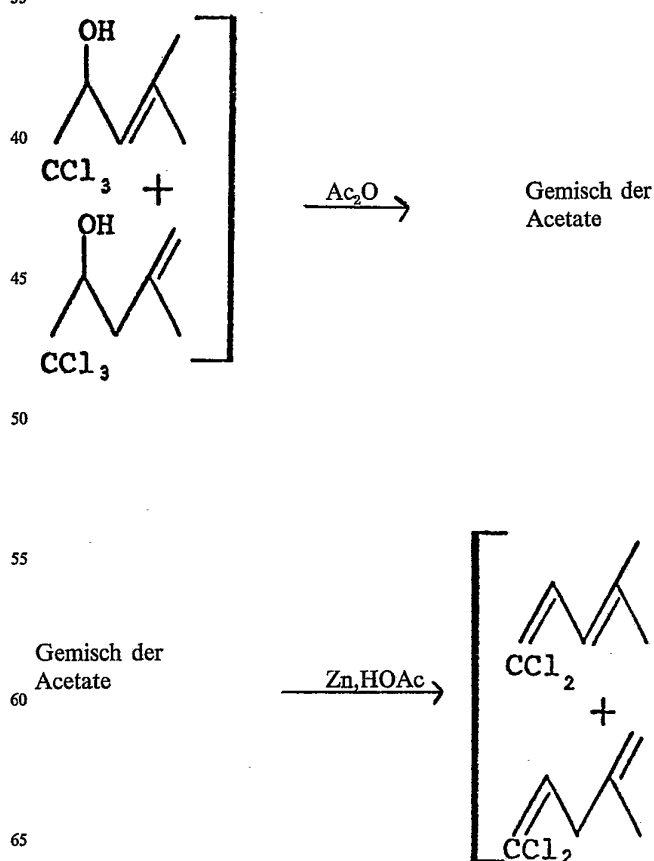
(1) Chrysanthemumsäure oder ein natürlich vorkommender Chrysanthemumsäureester kann durch Behandlung mit Ozon in Caronaldehyd überführt werden; vgl. Farkas et al., Coll. Czech. Chem. Comm., Bd. 24 (1959) S. 2230. Der Aldehyd kann sodann mit einem Phosphonium- oder Sulfonylmylid in Gegenwart einer starken Base und anschliessende Hydrolyse zu Dialkyl- bzw. Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäuren umgesetzt werden; vgl. Crombie et al., J. Chem. Soc. (c), 1970, S. 1076 und GB-PS 1 285 350. Dieses Verfahren verläuft nach folgendem Reaktionsschema:

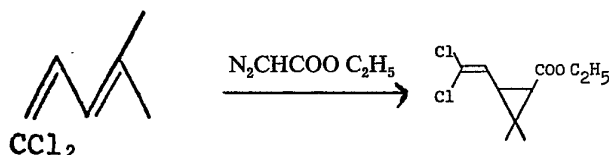
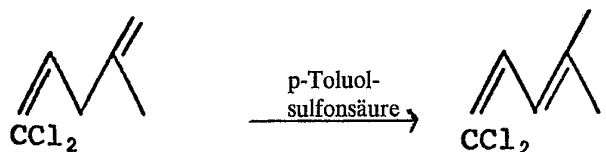


Die Umsetzung kann zur Herstellung von Verbindungen verwendet werden, in denen X einen Alkylrest oder ein Halogenatom bedeutet; vgl. südafrikanische PS 733 528 und J. Am. Chem. Soc., Bd. 84 (1962), S. 854, 1312 und 1745. Die Umsetzung wurde zur Herstellung von 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-1-carbonsäureäthylester verwendet, einer Vorstufe der Verbindungen der Formel II und III. Die Ausbeute an Aldehyd bei der Ozonolyse beträgt im allgemeinen nur etwa 20% d.Th., während die Ylid-Reaktion in einer Ausbeute von etwa 80% d.Th. verläuft. Die Ozonolyse wurde zur Strukturaufklärung entwickelt und war nie zur grosstechnischen Herstellung des Aldehyds gedacht. Allein die Oxidation erforderte zur vollständigen Umsetzung viele Stunden, weil die Reaktion unter milden Bedingungen durchgeführt werden muss, um eine Überoxidation der eingesetzten Verbindung zu vermeiden. Eine Gesamtausbeute von 16% d.Th. kann annehmbar sein, wenn das Verfahren für Forschungszwecke im Labor durchgeführt wird, es ist jedoch für die technische Durchführung zu niedrig. Ausserdem sind die Ausgangsverbindungen kostspielig, da sie sich von einem teuren Naturstoff ableiten.

(2) Die ursprüngliche, von Staudinger entwickelte Synthese der Chrysanthemumsäure besteht in der Umsetzung von Diazoessigsäureäthylester mit 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien und anschliessende Verseifung des Esters; vgl. Helv. Chim. Acta, Bd. 7 (1924), S. 390. Die Anlagerung eines Carbens an eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung fand allgemeinen Eingang zur Ausbildung des Cyclopropan-Ringsystems; vgl. Mills et al., J. Chem. Soc., (1973), S. 133 und US-PSen 2 727 900 und 3 808 260. Diese nachstehend geschilderte Umsetzung wurde zur Herstellung von Pyrethroiden und auch zur Herstellung von 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-1-carbonsäureäthylester angewendet; vgl. Farkas et al., Coll. Czech. Chem. Comm., Bd. 24 (1959), S. 2230. Zur Herstellung des Äthylesters kann als Ausgangsverbindung ein Gemisch von Pentenolen eingesetzt werden,

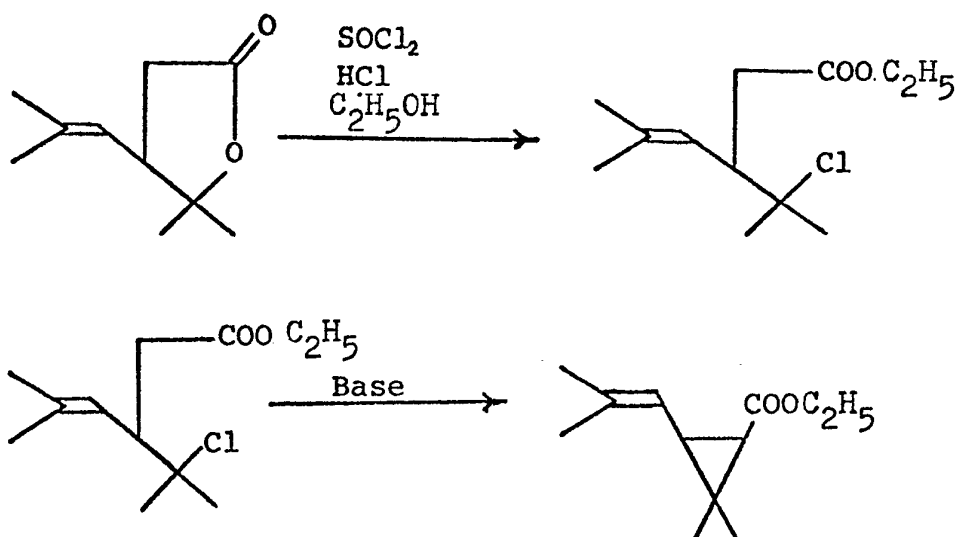
die durch Kondensation von Choral mit Isobutylen erhalten werden. Die Umsetzungen werden durch folgendes Reaktionsschema erläutert:





Die Umsetzung des Gemisches der Pentenole zu 1,1-Dichlor-4-methyl-1,3-pentadien beträgt nur etwa 50 % d.Th. Diese niedrige Ausbeute zusammen mit der Tatsache, dass in der letzten Stufe des Verfahrens die Herstellung des Diazoessigsäureäthylesters und seine Handhabung in grossem Massstab sehr gefährlich ist, schränken die Brauchbarkeit des Verfahrens erheblich ein. Ferner haben Schätzungen ergeben, dass bei Verwendung der Verbindung der Formel III in grösserem Umfang in der Landwirtschaft die technische Herstellung ausreichender Mengen des Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureesters die Versorgung der Welt mit Zink erschöpfen würde.

(3) Von Julia stammt eine dritte allgemeine Methode zur Herstellung von Cyclopropan-carbonsäureestern mit den verschiedensten Substituenten in der 2-Stellung; vgl. US-PSen 3 077 496, 3 354 196 und 3 652 652 sowie Bull. Soc. Chim. France (1964), Seiten 1476 und 1487. Nach diesem Verfahren, das nachstehend schematisch erläutert ist, wird zunächst ein entsprechend substituiertes Lacton mit einem Halogenierungsmittel behandelt, sodann der Lactonring geöffnet und durch basenkatalysierte Dehydrohalogenierung der Cyclopropanring ausgebildet.



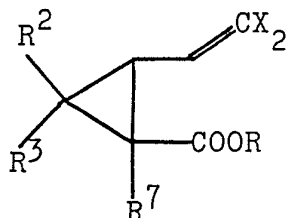
Selbst bei dem verhältnismässig einfachen Fall, bei dem die endständigen Substituenten an der Vinylgruppe Methylgruppen bedeuten und als Produkt Chrysanthemumsäure-äthylester anfällt, beträgt die Ausbeute nur 40 % d.Th. Darüber hinaus sind besonders interessante Lactone, wie 3-(β,β -Dichlorvinyl)-4-methyl- γ -valerolacton, nicht leicht zugänglich. Selbst das 3-Isobutenyl-4-methyl- γ -valerolacton, aus dem Chrysanthemumsäureäthylester hergestellt wird, erfordert ein dreistufiges Verfahren aus 2-Methylhex-2-en-5-on, einschliesslich einer Grignard-Reaktion. Grignard-Reaktionen sind in grosstechnischem Massstab bekanntlich schwierig durchzuführen, und vermutlich können sie nicht angewendet werden, ohne eine vorhandene Dihalogenvinylgruppe zu zerstören.

Die bekannten Verfahren zur Änderung der Art der Substituenten in der 2-Stellung des Cyclopropan-carbonsäureringes, insbesondere die Verfahren zur Einführung einer 2-Dihalogenvinylgruppe, weisen somit eine Anzahl von Nachteilen auf, von denen folgende besonders erwähnenswert sind:

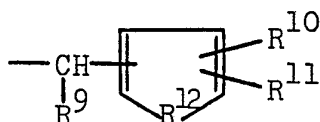
- (1) Die Ausbeuten an Cyclopropan-carbonsäureestern sind für die technische Anwendung zu niedrig;
- (2) die Ausgangsverbindungen sind nur schwierig zugänglich und daher kostspielig und
- (3) sämtliche Verfahren erfordern mindestens eine Reaktionsstufe, die bei grosstechnischen Verfahren schwierig und gefährlich durchzuführen ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues, sicheres und technisch einfach durchführbares Verfahren zur Herstellung von Pyrethroiden des durch die Formel II und III angegebenen Typs in sehr hohen Ausbeuten zu schaffen. Ausserdem ist es Aufgabe der Erfindung, die Herstellung von 2-Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureestern zu ermöglichen, welche die stärker aktiven trans-Isomeren in einer Menge von 50 bis 90% enthalten, ohne dass hierdurch die Ausbeute nennenswert beeinflusst wird.

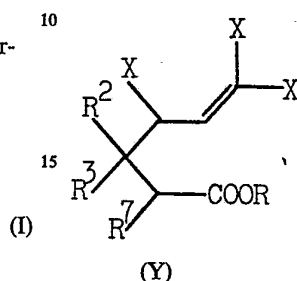
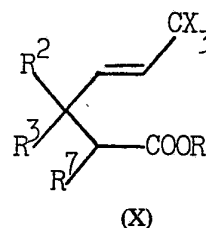
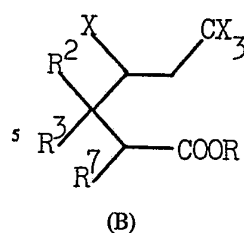
Das erste erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von 2-Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureestern der Formel



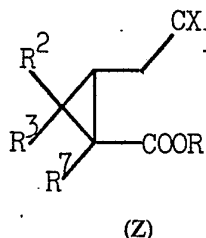
worin R entweder R¹ oder R⁸ bedeutet, wobei R¹ einen niederen Alkylrest darstellt und R⁸ einen Rest der Formel



darstellt, worin R⁹ Wasserstoff oder Cyano ist, R¹⁰ Wasserstoff, einen niederen Alkylrest oder eine Phenoxy-, Benzyl- oder Phenylmercaptogruppe bedeutet, R¹¹ Wasserstoff oder einen niederen Alkylrest darstellt und R¹² Sauerstoff, Schwefel oder Vinylen ist, ferner R² und R³ Wasserstoffatome, niedere Alkylreste, niedere Alkenylreste, niedere Alkylreste, niedere Cycloalkylreste, Phenylgruppen oder Aralkylreste darstellen oder R² und R³ zusammen einen niederen Alkylrest mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen bilden oder, falls eines der Symbole R² und R³ von Wasserstoff verschieden ist, das andere einen niederen Alkoxy-carbonylrest, einen niederen Alkanoylrest, einen Aroylrest, eine Diniederalkylamidgruppe oder eine Nitrilgruppe darstellt, R⁷ Wasserstoff, einen niederen Alkylrest, einen niederen Alkenylrest, einen niederen Alkylrest, einen niederen Cycloalkylrest, eine Phenylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine niedere Alkoxy-carbonylgruppe, eine niedere Alkanoylgruppe, eine Aroylgruppe, eine Diniederalkylamidgruppe oder eine Nitrilgruppe bedeutet und X ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome bedeutet, wobei höchstens zwei Fluoratom und höchstens ein Jodatome an ein einziges Kohlenstoffatom gebunden sind, ist dadurch gekennzeichnet, dass man aus 1 Mol einer Verbindung der Formel

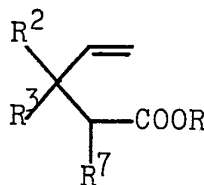


oder



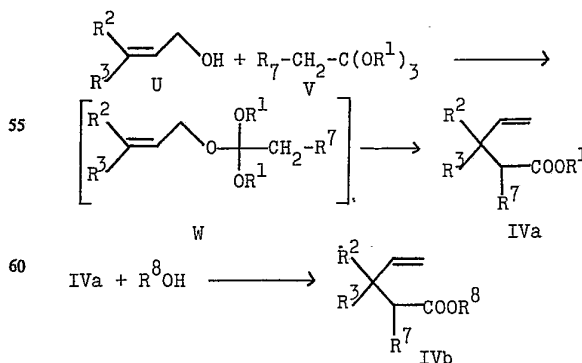
mit 1 bis 5 Mol einer Base in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur von 50 bis 200°C Halogenwasserstoff der Formel HX abspaltet, bis mindestens 1, aber nicht mehr als 2 Mol Halogenwasserstoff entfernt worden sind.

Das zweite erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von 2-Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureestern der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man einen Tetrahalogenkohlenstoff in Gegenwart von Licht, eine freie Radikale bildenden Initiators in einer Menge von bis zu 20 Gew.-% oder von Übergangsmetallsalzen bzw. deren Koordinationskomplexen mit Elektronendonatoren in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% als Katalysator an einen γ -ungesättigten Carbonsäureester der Formel



addiert und die so erhaltene Verbindung der Formel B nach dem oben definierten ersten Verfahren in eine Verbindung der Formel I überführt.

Die Verbindungen der Formel IV können nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:



Die Verbindungen der Formel B können durch Behandlung mit einer Base in Verbindungen der Formel X, Y oder Z übergeführt werden.

Die niederen Alkyl-, niederen Alken- bzw. niederen Alkoxyreste enthalten bis zu 6, vorzugsweise bis zu 4 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel eines Aralkylrestes ist die Benzylgruppe, und ein Beispiel eines Aroylrestes ist der Benzoylrest.

Zur Herstellung der Ausgangsverbindungen kann man folgendermassen vorgehen:

Ein Alkenol der Formel U, z.B. 3-Methyl-2-buten-1-ol, wird mit einem Orthoester der Formel V, z.B. Essigsäureorthoäthylester, zu einem γ -ungesättigten Carbonsäureester der Formel IVa umgesetzt. Es wurde festgestellt, dass der gemischte Orthoester der Formel W als Zwischenprodukt isoliert werden kann. Andere Reaktionsteilnehmer, die dieses Zwischenprodukt bilden, können ebenfalls zur Herstellung der Verbindungen der Formel IV verwendet werden. Beispielsweise kann ein Alkenol mit dem entsprechenden Ketenacetal unter Bildung des gemischten Orthoesters umgesetzt werden, von dem sich der γ -ungesättigte Carbonsäureester der Formel IVa ableitet. Das Produkt der Formel IVa ist ein niederer Alkylester, der gegebenenfalls mit einem Alkohol der Formel R⁶OH, wie er in Pyrethroiden vorkommt, beispielsweise 3-Phenoxybenzylalkohol, umgeestert werden kann. Der erhaltene Ester der Formel IVa oder IVb kann im zweiten erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden und liefert dabei einen 2-Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäureester der Formel I.

In der ersten Stufe des zweiten erfindungsgemässen Verfahrens wird der γ -ungesättigte Carbonsäureester IVa oder IVb mit einem Tetrahalogenkohlenstoff, z.B. mit Tetrachlorkohlenstoff, zum γ -Halogencarbonsäureester der Formel B umgesetzt. Aus dieser Verbindung wird hierauf mit einer Base Halogenwasserstoff abgespalten. Entsprechend den Reaktionsbedingungen bildet sich eines von vier verschiedenen Produkten. Die neuen Zwischenprodukte der Formel X, Y und Z, die bei der Abspaltung von 1 Mol HX aus dem γ -Halogencarbonsäureester der Formel B entstehen, können gegebenenfalls isoliert werden. Jedes dieser Zwischenprodukte X, Y und Z ist eine wertvolle Ausgangsverbindung, aus der durch Abspaltung eines weiteren Mols HX ein 2-Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäureester der Formel I entsteht. Wenn man von einem Ester der Formel IVa ausgegangen ist, kann der Rest R¹ in dem erhaltenen 2-Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäureester der Formel I durch Umesterung mit einem Alkohol der Formel R⁸-OH durch den Rest R⁸ ersetzt werden.

Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel IV

Spezielle Beispiele für die Alkenole der Formel U sind Allylalkohol, Crotylalkohol, Cinnamylalkohol, 3-Methyl-2-buten-1-ol und 1-Cyclopentyl-3-methyl-2-buten-1-ol. Die Art des Alkenols der Formel U hängt von der gewünschten Bedeutung der Symbole R² und R³ ab. Diese Alkenole sind entweder selbst technische Produkt oder lassen sich leicht aus technischen Produkten herstellen. Zur Herstellung von 2-Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäureestern der Formel I, die in der 3-Stellung des Cyclopropanringes durch Methylgruppen substituiert sind, wird vorzugsweise 3-Methyl-2-buten-1-ol eingesetzt. Diese Verbindung fällt als Nebenprodukt bei der Herstellung von Isopren an.

Die Orthoester der Formel V können sich von aliphatischen Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure oder Valeriansäure, ableiten. Der Rest R¹ leitet sich von den niederen Alkanolen, wie Methanol oder Äthanol, ab. Spezielle Beispiele sind Propionsäureorthoäthylester, Essigsäureorthomethylester und Essigsäureorthoäthylester. Die Art der Carbonsäure und des Alkohols im eingesetzten Orthoester hängt von der gewünschten Art der Reste R¹ und R⁷ in den γ -ungesättigten Carbonsäureestern der Formel IV ab. Die Orthoester lassen sich leicht durch Alkohololyse

aus den entsprechenden Nitrilen herstellen. Zur Herstellung der γ -ungesättigten Carbonsäureester der Formel IV, die erfindungsgemäss zu den 2-Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäureestern der Formel I umgesetzt werden, wird vorzugsweise Essigsäureorthoäthylester eingesetzt.

Die Umsetzung des Alkenols der Formel U mit dem Orthoester der Formel V kann zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart eines sauren Katalysators durchgeführt werden. Spezielle Beispiele für verwendbare Katalysatoren sind Phenole, wie Phenol, o-, m- oder p-Nitrophenol, o-, m- oder p-Kresol, o-, m- oder p-Xylenol, 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 4-Methyl-2,6-di-tert.-butylphenol, 4-Methyl-3,5-di-tert.-butylphenol, Hydrochinon, 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, α - und β -Naphthol, niedere aliphatische Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Cyclohexancarbonsäure und Valeriansäure, aromatische Carbonsäuren, wie Benzoesäure und m-Chlorbenzoesäure, Sulfonsäuren, wie Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure, anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Borsäure, sowie Lewis-Säuren, wie Zinkchlorid, Eisen(III)-chlorid und Quecksilber(II)-acetat. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen, wie Dehydratisierung des Alkenols, werden als Katalysatoren vorzugsweise Phenole, aliphatische Carbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und aromatische Carbonsäuren verwendet. Besonders bevorzugt ist Phenol.

Die Umsetzung des Alkenols der Formel U mit dem Orthoester der Formel V kann in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Spezielle Beispiele für verwendbare Lösungsmittel sind Decahydronaphthalin, n-Octan, Toluol, o-, m- oder p-Xylol, Di-n-butyläther und N,N-Dimethylformamid.

Vorzugsweise wird der Orthoester in einem Überschuss von 20 bis 100% oder mehr über die theoretisch erforderliche Menge eingesetzt. Der Katalysator kann in einer Menge von 0,001 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 1 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Alkenol, verwendet werden.

Die Umsetzung des Alkenols der Formel U mit dem Orthoester der Formel V kann bei Temperaturen von etwa 20 bis 250°C durchgeführt werden; vorzugsweise wird die Umsetzung in 2 Stufen durchgeführt. Die 1. Stufe kann bei einer Temperatur von 20 bis 120°C und die 2. Stufe bei einer Temperatur von 100 bis 250°C durchgeführt werden. Bei Verwendung von Essigsäureorthoäthylester und Durchführung der Umsetzung bei Atmosphärendruck wird die 1. Stufe vorzugsweise bei Temperaturen von 100 bis 120°C durchgeführt, wobei das bei der Umsetzung entstandene Äthanol abdestilliert wird. Die 2. Stufe kann sodann bei Temperaturen von 140 bis 170°C durchgeführt werden.

Die γ -ungesättigten Carbonsäureester der Formel IVa können zu den entsprechenden Estern der Formel IVb umgeestert werden. Als Alkohole kommen sämtliche Alkohole der Formel R⁸OH in Frage. Bei der erfindungsgemässen Umsetzung der Verbindungen der Formel IVb werden die 2-Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäureester der Formel I, beispielsweise der Formel III, erhalten.

Zur Umesterung können der γ -ungesättigte Carbonsäureester der Formel IVa und der Alkohol der Formel R⁸OH in äquimolaren Mengen verwendet werden. Im allgemeinen wird der Alkohol im Überschuss eingesetzt. Vorzugsweise wird der Äthylester eingesetzt. Als Umesterungskatalysator wird Natriumäthylat bevorzugt. Während der Umsetzung kann das entstandene Alkanol, z.B. Äthanol, aus dem Reaktionssystem abdestilliert werden. Als Lösungsmittel kann Toluol verwendet werden.

Es können auch andere Methoden zur Umwandlung eines R^1 -Esters in einen R^2 -Ester angewandt werden, wie die Hydrolyse und anschließende Veresterung, beispielsweise die Umsetzung eines 2-Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäurechlorids mit einem Alkohol der Formel R^2OH in Gegenwart einer Base.

Zweites erfindungsgemässes Verfahren

In der ersten Stufe des zweiten erfindungsgemässen Verfahrens wird der γ -ungesättigte Carbonsäureester der Formel IV mit einem Tetrahalogenkohlenstoff der Formel CX_4 in Gegenwart von Licht, eines freie Radikale bildenden Initiators in einer Menge von bis zu 20 Gew.-% oder von Übergangsmetallsalzen bzw. deren Koordinationskomplexen mit Elektronendonatoren in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% als Katalysator umgesetzt. Es werden die entsprechenden γ -Halogencarbonsäureester der Formel B erhalten.

Spezielle Beispiele für die verwendbaren Tetrahalogenkohlenstoffe sind Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Bromtrichlormethan, Bromchlordifluormethan und Jodtrichlormethan. Der Tetrahalogenkohlenstoff darf nicht mehr als 2 Fluoratom und höchstens 1 Jodatom enthalten. Tetrachlorkohlenstoff, Bromtrichlormethan und Dibromdichlormethan werden bevorzugt. Bromtrichlormethan reagiert glatt, doch ist Tetrachlorkohlenstoff wegen seiner leichteren Zugänglichkeit bevorzugt. Als Katalysatoren kommen in der ersten Stufe des zweiten erfindungsgemässen Verfahrens zwei verschiedene Katalysatoren in Frage, nämlich (a) freie Radikale liefernde Initiatoren und (b) Übergangsmetallsalze und Koordinationskomplexe von Übergangsmetallsalzen mit verschiedenen Elektronendonatoren, wie organischen Aminen, Kohlenmonoxid und Acetylaceton. Die Umsetzung kann auch durch Bestrahlung mit energiereichem Licht, wie UV-Licht, beschleunigt werden. Bei Verwendung von sichtbarem Licht soll der Tetrahalogenkohlenstoff vorzugsweise mindestens ein Bromatom oder ein Jodatom enthalten.

Spezielle Beispiele für verwendbare freie Radikale liefernde Katalysatoren sind Azobisisobutyronitril, Benzoylperoxid, Acetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Peressigsäure-tert.-butylester, Perbenzoesäure-tert.-butylester, Perphthalsäure-tert.-butylester und tert.-Butylhydroperoxid. Im allgemeinen werden katalytische Mengen des freie Radikale bildenden Katalysators verwendet, doch können Mengen bis zu 20 Molprozent, bezogen auf den γ -ungesättigten Carbonsäureester der Formel IV, eingesetzt werden, insbesondere wenn der Katalysator in Anteilen zugegeben wird.

Spezielle Beispiele für verwendbare Übergangsmetallsalze sind Kupfer(I)- oder (II)-chlorid, Eisen(II)- oder (III)-chlorid, Kobalt-, Nickel-, Zink-, Palladium-, Rhodium- oder Rutheniumchlorid, Kupfercyanid, Kupferrhodanid, Kupferoxid, Kupfersulfid, Kupfer- oder Eisenacetat, Eisencitrat, Eisensulfat, Eisenoxid, Kupfer- oder Eisenacetylacetonat, einschliesslich der Hydrate der aufgeführten Salze.

Spezielle Beispiele für verwendbare organische Amine, die zusammen mit den Übergangsmetallsalzen verwendet werden können, sind aliphatische Amine, wie n-Butylamin, Diisopropylamin, Triäthylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Äthylendiamin und Äthanolamin, aromatische Amine, wie Anilin und Tolidin, heterocyclische Amine, wie Pyridin, und Aminsäuren, wie Diäthylamin-hydrochlorid. Bevorzugt werden Kombinationen aus einem Übergangsmetallhalogenid und einem aliphatischen Amin, insbesondere Eisen(III)-chlorid-hexahydrat und n-Butylamin. Zur Erzielung höchster Ausbeuten werden vorzugsweise mindestens 1,5 Mol, insbesondere 2 bis 10 Mol organisches Amin pro Mol Übergangsmetallsalz eingesetzt. Der Übergangsmetallkatalysator kann in katalytischen Mengen verwendet werden; im allgemeinen werden mindestens 0,01 Molprozent, bezogen auf den γ -unge-

sättigten Carbonsäureester, verwendet. Bei Verwendung grösserer Mengen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. 10% oder mehr können mit Vorteil verwendet werden.

Bei Verwendung eines freie Radikale liefernden Katalysators können die Ausgangsverbindungen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt werden. Im allgemeinen wird die Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt, doch können Lösungsmittel verwendet werden, die bei der Umsetzung nicht stören, beispielsweise Schwefelkohlenstoff oder Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Toluol. Die Umsetzung kann auch in überschüssigem Tetrahalogenkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführt werden. Nach beendeter Umsetzung kann das Lösungsmittel abdestilliert und wieder eingesetzt werden. Das Molverhältnis von Tetrahalogenkohlenstoff zu γ -ungesättigtem Carbonsäureester der Formel IV beträgt im allgemeinen etwa 1:1 bis 4:1.

Bei der Durchführung der Umsetzung unter Verwendung von Licht kann die Umsetzung bei Temperaturen von etwa 25 bis 100°C, bei Verwendung von freie Radikale liefernden Katalysatoren bei Temperaturen von etwa 50 bis 150°C durchgeführt werden.

Bei Verwendung eines Übergangsmetallsalzes oder eines Koordinationskomplexes als Katalysator können die Reaktionsteilnehmer in etwa äquimolaren Mengen verwendet werden, doch kann der Tetrahalogenkohlenstoff auch im Überschuss eingesetzt werden. Ein Lösungsmittel ist bei der Umsetzung nicht unbedingt erforderlich, doch können Lösungsmittel verwendet werden, die bei der Reaktion nicht stören. Beispiele für diese Lösungsmittel sind Acetonitril, Dimethylformamid, Alkohole, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe. Der Tetrahalogenkohlenstoff kann sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktionsteilnehmer verwendet werden, wenn er eine flüssige Verbindung ist. Bei Verwendung anderer Lösungsmittel als überschüssiger Tetrahalogenkohlenstoff sind polare Lösungsmittel bevorzugt, da im allgemeinen eine höhere Ausbeute erzielt wird. Gewöhnlich werden Koordinationskomplexe von Metallsalzen mit Elektronendonatoren gegenüber den Metallsalzen bevorzugt. Butylamin ist ein bevorzugter Elektronendonator und Eisen(III)-chlorid-hexahydrat das bevorzugte Metallsalz. Bei Verwendung eines Metallsalzes oder eines Koordinationskomplexes als Katalysator wird die Umsetzung im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 70 bis 150°C, durchgeführt.

Die Koordinationskomplexe haben gegenüber den freie Radikale liefernden Katalysatoren den Vorteil, dass sie ihre Aktivität über einen langen Zeitraum beibehalten und wiederverwendet werden können.

Erstes erfindungsgemässes Verfahren

Im ersten erfindungsgemässen Verfahren werden die Verbindungen der Formel B, X, Y oder Z einer basenkatalysierten Dehydrohalogenierung unterworfen. Aus einer Verbindung der Formel B entstehen über die Zwischenprodukte X, Y oder Z die 2-Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureester der Formel I. Die Zwischenprodukte können isoliert werden. Bei der Umwandlung der Verbindungen der Formel B in die Verbindungen der Formel I müssen 2 Mol Halogenwasserstoff eliminiert werden. Die Dehydrohalogenierung kann stufenweise erfolgen, wobei jeweils 1 Mol HX abgespalten wird.

Zur Herstellung von 2-Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureestern, die sich leicht in Pyrethroide des Typs der Formel II und III überführen lassen, können γ -Halogencarbonsäureester der Formel B eingesetzt werden, in denen R^7 Wasserstoff, R^2 und R^3 Methylgruppen und X ein Chloratom bedeuten. Eine besonders brauchbare Verbindung der Formel B ist der neue 3,3-Dimethyl-4,6,6-tetrachlorhexansäureäthylester.

Von der Art und der Menge der verwendeten Base, vom Lösungsmittel und von der Temperatur hängt es ab, ob eine Verbindung der Formel X, Y oder Z ein 2-Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäureester der Formel I entsteht.

Zur direkten Herstellung der Verbindungen der Formel I können die Verbindungen der Formel B mit einer wasserfreien Base, beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, und in Gegenwart eines wasserfreien Lösungsmittels umgesetzt werden. Als Basen können auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriumäthylat, Natriummethylat, Natrium-tert.-butylat oder Kalium-tert.-butylat, verwendet werden, die entweder vorher oder in situ hergestellt worden sind. Ferner können Natriumhydrid oder Natriumnaphthalin verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Natriumhydrid und Alkalimetallalkoholate. Zweckmässig werden mindestens 1,5 Moläquivalente der Base, beispielsweise 2 bis 5 Moläquivalente, pro Mol γ -Halogen-carbonsäureester der Formel B eingesetzt. Das erste erfindungsgemässe Verfahren wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel, wie Methanol, Äthanol, tert.-Butanol, oder einem Äther, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan, durchgeführt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich das Mengenverhältnis von cis- zu trans-Isomer im Endprodukt durch Änderung der Reaktionstemperatur über einen verhältnismässig breiten Bereich steuern lässt. Beispielsweise beträgt bei Verwendung von Natrium-tert.-butylat als Base und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und bei einer Reaktionstemperatur von etwa 0°C das cis : trans-Verhältnis etwa 50:50, während bei der Durchführung der Umsetzung bei Raumtemperatur das cis : trans-Verhältnis etwa 10:90 beträgt, wenn vom Zwischenprodukt Y ausgegangen wird.

Zur direkten Herstellung der 2-Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäureester der Formel I aus den Verbindungen der Formel B kann die Umsetzung bei Temperaturen von 50 bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 100°C, durchgeführt werden. Bei Verwendung von Natrium- oder Kalium-tert.-butylat in einem Äther, wie Tetrahydrofuran, als Lösungsmittel kann die Umsetzung auch bei -30°C durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel X kann die Umsetzung bei Temperaturen von höchstens etwa 25°C durchgeführt werden, um die Bildung der Verbindung der Formel Y zu vermeiden, die aus der Verbindung der Formel X entstehen kann. Gewöhnlich hat das γ -Halogenatom in den Verbindungen der Formel B eine höhere Ordnungszahl. Beispielsweise ist es ein Brom- oder Jodatome. Im allgemeinen wird durch Verwendung eines aprotischen Lösungsmittels die Bildung der Verbindungen der Formel X begünstigt. Beispiele für diese Lösungsmittel sind Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Es können alle zur direkten Herstellung der 2-Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäureester der Formel I aufgeführten Basen verwendet werden, doch sind Natrium- und Kaliumalkoholate niederer Alkohole, insbesondere die Äthylate, besonders bevorzugt. Im allgemeinen werden 1 bis 2 Mol, vorzugsweise etwa 1,2 Mol, Base pro Mol γ -Halogen-carbonsäureester der Formel B verwendet.

Zur Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel Y aus den γ -Halogen-carbonsäureestern der Formel B wird die Umsetzung vorzugsweise in einem polaren aprotischen Lösungsmittel und bei höheren Temperaturen durchgeführt. Eine bevorzugte Kombination ist Natriumäthylat in Dimethylformamid. Die Reaktionstemperatur beträgt zweckmässig etwa 25 bis 150°C, vorzugsweise 50 bis 150°C. Die Verbindungen der Formel Y können auch aus den Verbindungen der Formel X durch Erhitzen oder durch Verwendung katalytischer Mengen einer Säure hergestellt werden. Die thermisch induzierte Isomerisation kann bei Temperaturen von 50 bis 200°C durchgeführt werden. Bei Temperaturen unterhalb 50°C er-

folgt die Umsetzung langsam, während bei Temperaturen oberhalb 200°C unerwünschte Nebenprodukte gebildet werden. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt bei 100 bis 170°C. Beispiele für verwendbare saure Isomerisierungskatalysatoren sind aliphatische Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Isobuttersäure, Phenole, wie Phenol und Hydrochinon, und Lewis-Säuren, wie Aluminiumchlorid und Zinkchlorid. Protonsäuren sind gegenüber Lewis-Säuren im allgemeinen bevorzugt, da höhere Ausbeuten erzielt werden. Der saure Katalysator wird im allgemeinen in Mengen von etwa 0,05 bis 10 Molprozent pro Mol Verbindung der allgemeinen Formel X eingesetzt. Die Verwendung eines sauren Katalysators bei der thermischen Isomerisierung erhöht die Isomerisierungsgeschwindigkeit. Die Isomerisierung muss nicht in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden, doch können Lösungsmittel verwendet werden, die bei der Umsetzung nicht stören. Beispiele für diese Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Xylol, Tetrahydronaphthalin, Petroläther, Dimethoxyäthan und Di-(methoxyäthyl)-äther.

Die Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel Z aus den γ -Halogen-carbonsäureestern der Formel B kann ebenfalls mit Natrium- oder Kalium-tert.-butylat als Base erfolgen. Diese Basen werden vorzugsweise im Überschuss über den γ -Halogen-carbonsäureester eingesetzt. Es können Lösungsmittel, wie Benzol, Dioxan, Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran, verwendet werden. tert.-Butanol kann ebenfalls verwendet werden, insbesondere zusammen mit Benzol. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen von etwa 25 bis 50°C durchgeführt.

Zur Herstellung der 2-Dihalogenvinylcyclopropancarbonsäureester der Formel I aus einer der Verbindungen X, Y oder Z können die vorstehend zur Herstellung der Verbindungen der Formel I aus den Verbindungen der Formel B angegebenen Bedingungen angewendet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Teile beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Bei den IR-Absorptionsspektren werden lediglich die Wellenzahlen der wichtigsten Absorptionsmaxima angegeben. Bei den NMR-Spektren wurde Tetramethylsilan als innerer Standard verwendet. Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung: s = Singulett; d = Dublett; t = Triplet; q = Quartett, m = Multiplett; b = breites; d = doppeltes.

Beispiel 1

2-(β , β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure-3-phenoxybenzylester

50 A) 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester

Ein Gemisch von 0,65 g 3-Methyl-2-buten-1-ol, 2,43 g Essigsäureorthoäthylester und 50 mg Phenol wird unter Rühren auf 120°C erhitzt. Nach 2 Stunden wird die Temperatur auf 140°C erhöht. Das Gemisch wird 20 Stunden auf diese Temperatur erhitzt. Sobald die Entwicklung von Methanol aufhört, wird das Gemisch mit Benzol auf ein Volumen von 5 ml verdünnt. Die gaschromatographische Analyse der Benzollösung ergibt, dass sich 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester in 92prozentiger Ausbeute gebildet hat. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung sind in Beispiel 5 angegeben.

55 B) 3,3-Dimethyl-4-pentensäure-3-phenoxybenzylester

Ein Gemisch von 374 mg 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester, 400 mg 3-Phenoxybenzylalkohol und 16 mg Natriumäthylat in 10 ml Toluol wird 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das entstandene Äthanol wird in einer Dean-Stark-Apparatur an einem Molekularsieb absorbiert. Das Re-

aktionsgemisch wird durch Zusatz einer Lösung von Chlorwasserstoff in Diäthyläther neutralisiert. Die neutrale Lösung wird in Wasser gegossen, die Ätherschicht abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 520 mg (70% d.Th.) 3,3-Dimethyl-4-pentensäure-3-phenoxybenzylester vom Kp. 155 bis 158°C/0,3 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 7,32-7,08 (m, 4H), 7,05-6,70 (m, 5H), 5,76 (d.d., 1H), 4,92 (s, 2H), 4,96-4,70 (m, 2H), 2,22 (s, 2H), 1,08 (s, 6H).

C) 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäure-3-phenoxybenzylester

Ein Gemisch von 245 mg 3,3-Dimethyl-4-pentensäure-3-phenoxybenzylester und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff in einem Druckgefäß wird mit 2 mg Benzoylperoxid versetzt. Das Druckgefäß wird mit Argon gespült, sodann verschlossen und 5 Stunden auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden nochmals 2 mg Benzoylperoxid zugegeben, das Druckgefäß wird erneut mit Argon gespült, sodann verschlossen und weitere 5 Stunden auf 140°C erhitzt. Dieses Verfahren wird noch zweimal wiederholt. Danach wird das Druckgefäß abgekühlt und der Inhalt mit Wasser, gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Sodann wird das Gemisch über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel chromatographisch gereinigt. Das Eluat wird eingedampft. Ausbeute 300 mg (82% d.Th.) 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäure-3-phenoxybenzylester.

NMR δ ppm (CCl_4): 7,35-7,05 (m, 4H), 7,05-6,75 (m, 5H), 4,96 (s, 2H), 4,30 (d.d., 1H), 3,30-2,80 (m, 2H), 2,57 (d, 1H), 2,26 (d, 1H), 1,15 (s, 3H), 1,07 (s, 3H).

D) 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester

Eine Lösung von 200 mg 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäure-3-phenoxybenzylester in 1 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird in eine eisgekühlte Suspension von 124 mg Natrium-tert.-butylat in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran eingetropft. Nach 1 Stunde wird das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und schliesslich 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Sodann wird das Gemisch mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Diäthyläther neutralisiert, in Eiswasser eingegossen und mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird an Kieselgel und mit Benzol als Laufmittel chromatographisch gereinigt. Das Eluat wird eingedampft. Ausbeute 126 mg (75% d.Th.) der Titelverbindung.

NMR δ ppm (CCl_4): 6,80-6,50 (m, 9H), 6,25 (b.d., 0,5H), 5,60 (d, 0,5H), 5,05 (s, 2H), 2,40-1,40 (m, 2H), 1,40-1,05 (m, 6H).

Beispiel 2

2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester

A) 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester

Eine Lösung von 135,2 mg (0,5 mMol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat und 146,3 mg (2,0 mMol) n-Butylamin in 2,19 g Dimethylformamid in einem Druckgefäß wird mit 1,56 g (10 mMol) 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester und 4,26 g (30 mMol) Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Das Druckgefäß wird verschlossen und 15 Stunden auf 100°C erhitzt. Danach wird das Druckgefäß geöffnet und der Inhalt in Diäthyläther gelöst. Die Ätherlösung wird mit 1 n Salzsäure, gesättigter Natriumbicarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung ge-

waschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 2,79 g (90% d.Th.) 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester vom Kp. 116°C/0,18 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 4,37 (d.d., 1H), 4,07 (q, 2H), 3,40-2,85 (m, 2H), 2,40 (q, 2H), 1,27 (t, 3H), 1,20 (d, 6H).

B) 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester

Eine Lösung von 3,1 g (10 mMol) 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester in 40 ml wasserfreiem Äthanol wird tropfenweise mit einer Lösung von 1,5 g (22 mMol) Natriumäthylat in 20 ml Äthanol versetzt. Das Gemisch wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und sodann 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf etwa 1/10 seines ursprünglichen Volumens eingedampft. Der Rückstand wird mit Eis gekühlt und mit 1 n Salzsäure neutralisiert. Die neutrale Lösung wird mit Diäthyläther extrahiert, der Ätherextrakt mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 2,12 g (89% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 77°C/0,3 Torr. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung sind in Beispiel 3 angegeben.

Beispiel 3

2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester

A) 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester

Ein Gemisch von 12,9 g (0,15 Mol) 3-Methyl-2-buten-1-ol, 48,6 g (0,3 Mol) Essigsäureorthoäthylester und 0,5 g Hydrochinon wird 20 Stunden auf 140°C erhitzt und gerührt. Während der Umsetzung wird das entstandene Äthanol abdestilliert. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 17,6 g (75% d.Th.) 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester vom Kp. 74 bis 78°C/55 Torr.

B) 4-Brom-6,6,6-trichlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester

Eine Lösung von 1,56 g (0,01 Mol) 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester in 5 ml Bromtrichlormethan wird mit 50 mg Azobisisobutyronitril versetzt und 10 Stunden auf 130°C erhitzt. Danach wird nicht umgesetztes Bromtrichlormethan abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 3,2 g (89% d.Th.) 4-Brom-6,6,6-trichlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester vom Kp. 102 bis 105°C/0,1 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 4,49 (q, 1H), 4,08 (q, 2H), 3,29 (s, 1H), 3,32 (d, 1H), 2,42 (q, 2H), 1,35-1,13 (m, 9H).

C) 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester

Eine Lösung von 709 mg (2 mMol) 4-Brom-6,6,6-trichlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird tropfenweise zu einer Suspension von 448 mg (4 mMol) Kalium-tert.-butylat in 15 ml Tetrahydrofuran gegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt, danach abgekühlt, nochmals mit 220 mg Kalium-tert.-butylat versetzt und eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Sodann werden nochmals 110 mg Kalium-tert.-butylat zugegeben, und das Gemisch wird eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser eingegossen und mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 330 mg (70% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 86°C/0,5 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 6,22 (d, 0,5H), 5,56 (d, 0,5H), 4,05 (b.q., 2H), 2,35-1,05 (m, 11H).
 IR (cm^{-1}): 3060, 1730, 1615, 1230, 1182, 1145, 1120, 1087, 925, 860, 817, 790, 765, 702, 650.

Beispiel 4

2-(β,β -Dibromvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester

A) 4,6,6-Tetrabrom-3,3-dimethylhexansäureäthylester

Ein Gemisch von 1,56 g (0,01 Mol) 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester und 3,32 g (0,01 Mol) Tetrabromkohlenstoff wird mit 50 mg Azobisisobutyronitril versetzt und 5 Stunden auf 120°C unter Argon als Schutzgas erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch an Kieselgel und mit einem 1:1 Gemisch von Benzol und Hexan als Laufmittel chromatographisch gereinigt. Das Eluat wird eingedampft. Ausbeute 3 g (60% d.Th.) der Titelverbindung.

NMR δ ppm (CCl_4): 4,35 (q, 1H), 4,07 (q, 2H), 3,55 (m, 2H), 2,43 (q, 2H), 1,40-1,15 (m, 9H).

B) 2-(β,β -Dibromvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester

1,46 g 4,6,6-Tetrabrom-3,3-dimethylhexansäureäthylester in 16 ml wasserfreiem Äthanol werden tropfenweise mit einer Lösung von 0,62 g Natriumäthylat in 5 ml Äthanol unter Eiskühlung versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und 6 Stunden gerührt. Danach werden weitere 2,5 ml einer Lösung von etwa 0,3 g Natriumäthylat in Äthanol zugegeben, und das Gemisch wird weitere 12 Stunden gerührt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 0,77 g (79% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 98 bis 101°C/0,4 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 6,12 (d, 1H), 4,08 (q, 2H), 2,20-1,40 (m, 2H), 1,37-1,10 (m, 9H).

IR (cm^{-1}): 1725, 1223, 1175, 855, 800, 762.

Beispiel 5

3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester

A) Ein Gemisch von 43 g (0,5 Mol) 3-Methyl-2-buten-1-ol, 97 g (0,6 Mol) Essigsäureorthoäthylester und 7,0 g (0,075 Mol) Phenol wird 9 bis 10 Stunden auf 135 bis 140°C erhitzt und gerührt. Das entstehende Äthanol wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Sobald die Äthanolentwicklung aufhört, wird das Reaktionsgemisch abkühlen gelassen, in Diäthyläther gelöst und die Ätherlösung mit 1 n Salzsäure behandelt, um nicht umgesetzten Essigsäureorthoäthylester zu zersetzen. Danach wird die Ätherlösung mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 60,8 g (78% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 57 bis 60°C/11 Torr.
 NMR δ ppm (CCl_4): 6,15-5,60 (d.d., 1H), 5,15-4,68 (m, 2H), 4,02 (q, 2H), 2,19 (s, 2H), 1,45-1,05 (m, 9H).
 IR (cm^{-1}): 3090, 1740, 1640, 1370, 1240, 1120, 1030, 995, 910.

B) Gemäss Beispiel 1-A und Beispiel 5-A werden folgende Katalysatoren zur Herstellung der Titelverbindung verwendet: Borsäure, Phosphorsäure, Isobuttersäure, Quecksilber-(II)-acetat und Hydrochinon.

C) Ein Gemisch von 4,3 g 3-Methyl-2-buten-1-ol und 8,1 g Essigsäureorthoäthylester wird erhitzt und gerührt. Die Temperatur wird langsam innerhalb von 2 Stunden von Raumtemperatur auf 165°C erhöht. Während dieser Zeit destillieren 2,21 g Äthanol ab. Die Reaktionstemperatur wird 26 Stunden auf 165°C eingestellt. Während dieser Zeit destillieren weitere 1,52 g Äthanol ab. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Diäthyläther versetzt, die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure, gesättigter Natriumbicarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 4,03 g (52% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 80 bis 85°C/52 Torr.

15 D) Isolierung von 1,1-Diäthoxy-1-(3-methyl-2-buten-1-yloxy)-äthan (Zwischenprodukt W)

1) 1,1-Diäthoxy-1-(3-methyl-2-buten-1-yloxy)-äthan

Ein Gemisch von 4,3 g 3-Methyl-2-buten-1-ol und 16,2 g Orthoessigsäureäthylester wird erhitzt und gerührt. Die Temperatur wird langsam innerhalb 2 Stunden auf 120°C erhöht. Während dieser Zeit destillieren 1,8 g Äthanol ab. Das Gemisch wird weitere 30 Minuten auf 120°C erhitzt und danach destilliert. Nach einem Vorlauf von 8,5 g nicht umgesetztem Essigsäureorthoäthylester (Kp. 50 bis 65°C/57 Torr) werden 4,25 g der Titelverbindung vom Kp. 75 bis 76°C/6 Torr erhalten.

2) 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester

Ein Gemisch von 2,02 g 1,1-Diäthoxy-1-(3-methyl-2-buten-1-yloxy)-äthan und 20 mg Phenol wird 12 Stunden auf 150 bis 160°C erhitzt. Während dieser Zeit wird das entstandene Äthanol abdestilliert. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 1,12 g (72% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 80 bis 83°C/57 Torr.

In ähnlicher Weise werden in Abwesenheit von Phenol 2,02 g 1,1-Diäthoxy-1-(3-methyl-2-buten-1-yloxy)-äthan 20 Stunden auf 150 bis 160°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird destilliert. Ausbeute 1,06 g (68% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 87 bis 89°C/62 Torr.

Beispiel 6

Herstellung anderer γ -ungesättigter Carbonsäureester

Nach den in Beispiel 1-A und 5-A beschriebenen Methoden werden folgende γ -ungesättigte Carbonsäureester der Formel IV hergestellt:

50 A) 2,3,3-Trimethyl-4-pentensäureäthylester

Kp. 90 bis 92°C/45 Torr.
 NMR δ ppm (CCl_4): 6,10-5,55 (d.d., 1H), 5,10-4,70 (m, 2H), 4,05 (q, 2H), 2,25 (q, 1H), 1,22 (t, 3H), 1,20-0,95 (m, 9H).

55 B) 2-Methyl-3-phenyl-4-pentensäureäthylester

Kp. 104°C/1,5 Torr.
 NMR δ ppm (CCl_4): 7,12 (b.s., 5H), 6,30-4,80 (m, 3H), 4,26-3,20 (m, 3H), 3,00-2,50 (m, 1H), 1,40-0,78 (m, 6H).

60 C) 2,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester

Kp. 90 bis 92°C/65 Torr.
 NMR δ ppm (CCl_4): 5,85-5,37 (m, 1H), 5,04-4,78 (m, 2H), 4,02 (q, 2H), 2,56-1,98 (m, 2H), 1,22 (t, 3H), 1,20-0,88 (m, 6H).

65 D) 2-Äthyl-3,3-dimethyl-4-pentensäuremethylester

Kp. 91 bis 94°C/45 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 5,78 (d.d., 1H), 5,13-4,70 (m, 2H), 3,61 (s, 3H), 2,32-1,98 (m, 1H), 1,90-1,20 (m, 2H), 1,02 (s, 6H), 0,80 (b.t., 3H).

E) *3-Phenyl-4-pentensäureäthylester*
Kp. 76 bis 77°C/0,2 Torr.

F) *3-Methyl-4-pentensäureäthylester*
Kp. 85 bis 89°C/63 Torr.

G) *3,3-Dimethyl-4-pentensäurebenzylester*

Gemäss Beispiel 1-B werden 810 mg Benzylalkohol mit 1122 mg 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester in Gegenwart von 48 mg Natriumäthylat in 30 ml Toluol umgesetzt. Ausbeute 1,0 g (65% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 92 bis 98°C/0,1 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 7,29 (b.s., 5H), 5,84 (d.d., 1H), 5,05 (s, 2H), 5,05-4,70 (m, 2H), 2,22 (s, 2H), 1,06 (s, 6H).

H) Auf die vorstehend beschriebene Weise werden folgende γ -ungesättigte Carbonsäureester der Formel IV hergestellt:

1. 2-Benzyl-3,3-dimethyl-4-pentensäureisopropylester
2. 3,3-Dimethyl-4-pentensäure-tert.-butylester
3. 2-Cyclopentyl-4-pentensäureäthylester
4. 3-Äthyl-3-methyl-4-pentensäureäthylester
5. 3-Äthyl-3-isopropyl-4-pentensäureäthylester
6. 3-tert.-Butyl-3-propyl-4-pentensäureäthylester
7. 3-Methyl-3-vinyl-4-pentensäureäthylester
8. 3-(2-Butenyl)-3-äthyl-4-pentensäureäthylester
9. 2-(1-Vinylcyclohexyl)-essigsäureäthylester
10. 3-(2-Butinyl)-3-methyl-4-pentensäureäthylester
11. 3-Cyclohexyl-3-methyl-4-pentensäureäthylester
12. 3-Benzyl-3-methyl-4-pentensäureäthylester
13. 3,3-Diphenyl-4-pentensäureäthylester
14. 2-Carbomethoxy-3,3-dimethyl-4-pentensäureäthylester
15. 2-Acetyl-3,3-dimethyl-4-pentensäureäthylester
16. 2-Butyryl-3,3-dimethyl-4-pentensäureäthylester
17. 3,3-Dimethyl-2-(N,N-dimethylcarboxamido)-4-pentensäureäthylester
18. 2-Cyan-3,3-dimethyl-4-pentensäureäthylester.

Beispiel 7

4,6,6,6-Tetrahalogen-3,3-dimethylhexansäureäthylester

A) *Anlagerung von Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid, Butylamin und Acetonitril*

Beispiel 2-A wird (1) mit Acetonitril als Lösungsmittel anstelle von Dimethylformamid und (2) ohne Lösungsmittel wiederholt. Der 4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester wird in einer Ausbeute von 82 bzw. 72% d.Th. erhalten.

B) *Anlagerung von Tetrabromkohlenstoff in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid, Butylamin und Dimethylformamid*

Gemäss Beispiel 2-A werden 3,32 g (10 mMol) Tetrabromkohlenstoff mit 1,56 g (10 mMol) 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester umgesetzt. Ausbeute 2,9 g (60% d.Th.) 4,6,6,6-Tetrabrom-3,3-dimethylhexansäureäthylester vom Kp. 144°C/0,2 Torr.

C) *Anlagerung von Bromtrichlormethan in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid, Butylamin und Dimethylformamid*

Gemäss Beispiel 7-B werden 2,0 g (10 mMol) Bromtrichlormethan mit 1,56 g (10 mMol) 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester umgesetzt. Ausbeute 3,1 g (70% d.Th.) 4-Brom-6,6,6-trichlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester vom Kp. 128°C/0,25 Torr.

D) *Anlagerung von Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid, Butylamin und Dimethylformamid*

Ein Gemisch von 94,5 mg (0,35 mMol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat, 102 mg (1,4 mMol) Butylamin, 1,2 ml Dimethylformamid, 780 mg (5 mMol) 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester und 1,54 g (10 mMol) Tetrachlorkohlenstoff wird in einem Bombenrohr 15 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Tetrachlorkohlenstoff auf 5 ml verdünnt. Die gaschromatographische Analyse der Lösung ergibt, dass sich 4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester in 95prozentiger Ausbeute gebildet hat.

E) Beispiel 7-D wird jeweils mit Eisen(II)-chlorid, Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(II)-cyanid wiederholt. Aufgrund der gaschromatographischen Analyse wird das Produkt in 82%, 76% bzw. 72% d.Th. erhalten.

Beispiel 7-D wird mit 690 mg wasserfreiem Äthanol anstelle von Dimethylformamid wiederholt. Das Produkt wird in 80prozentiger Ausbeute erhalten.

F) *Anlagerung von Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Benzoylperoxid*

Ein Gemisch von 3,12 g (0,02 Mol) 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester, 30 ml Tetrachlorkohlenstoff und 50 mg Benzoylperoxid wird in einem Bombenrohr 4 Stunden auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden weitere 50 mg Benzoylperoxid zugegeben und das Gemisch wird erneut 4 Stunden auf 140°C im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 4,56 g (74% d.Th.) 4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester vom Kp. 107 bis 108°C/0,3 Torr.

G) *Photokatalysierte Anlagerung von Tetrabromkohlenstoff*

Ein Gemisch von 0,78 g 3,3-Dimethyl-4-pentensäureäthylester und 3,32 g Tetrabromkohlenstoff wird unter kontinuierlichem Einleiten von Argon 10 Stunden bei Raumtemperatur mit einer sichtbares Licht emittierenden Lichtquelle von 200 W bestrahlt. Das entstandene dunkelbraune Öl wird durch Chromatographie gereinigt. Ausbeute 1,46 g (59,8% d.Th.) 4,6,6,6-Tetrabrom-3,3-dimethylhexansäureäthylester.

Beispiel 8

Anlagerung anderer Kohlenstofftetrahalogenide an andere γ -ungesättigte Carbonsäureester

A) *4,6,6,6-Tetrachlor-2,3,3-trimethylhexansäureäthylester*

Ein Gemisch von 1,36 g (8 mMol) 2,3,3-Trimethyl-4-pentensäureäthylester, 20 ml Tetrachlorkohlenstoff und 50 mg Benzoylperoxid wird in ein druckbeständiges Gefäss gegeben, mit Argon gespült, verschlossen und 5 Stunden auf 130 bis 140°C erhitzt. In 5stündigen Abständen wird das Gefäss abgekühlt, mit weiteren 50 mg Benzoylperoxid beschickt, erneut mit Argon gespült, verschlossen und erhitzt, bis insgesamt 200 mg Benzoylperoxid zugegeben sind und die Umsetzung 20 Stunden abgelaufen ist. Danach wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 1,81 g (70% d.Th.) 4,6,6,6-Tetrachlor-2,3,3-trimethylhexansäureäthylester vom Kp. 106 bis 107°C/0,3 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 4,43-3,85 (m, 3H), 3,45-3,00 (m, 2H), 2,97-2,63 (m, 1H), 1,35-0,95 (m, 12H).

Das gleiche Produkt wird in 49prozentiger Ausbeute in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid-hexahydrat, n-Butylamin und Dimethylformamid anstelle von Benzoylperoxid erhalten.

B) 4,6,6,6-Tetrachlor-3-methylhexansäureäthylester

Gemäss Beispiel 8-A wird 3-Methyl-4-pentensäureäthylester mit Tetrachlorkohlenstoff und Benzoylperoxid umgesetzt. Die Titelverbindung wird in 63prozentiger Ausbeute vom Kp. 103 bis 105°C/0,4 Torr erhalten.

NMR δ ppm (CCl_4): 4,60-4,30 (m, 1H), 4,11 (q, 2H), 3,25-3,00 (m, 2H), 2,75-2,10 (m, 3H), 1,26 (t, 3H), 1,22-0,95 (m, 3H).

Das Produkt wird in 40prozentiger Ausbeute mit dem in Beispiel 7-D angegebenen Eisen(III)-chlorid-Katalysatorsystem erhalten.

C) 4-Brom-6,6,6-trichlor-2,3,3-trimethylhexansäureäthylester

Ein Gemisch von 1,70 g (0,01 Mol) 2,3,3-Trimethyl-4-pentensäureäthylester, 5 ml Bromtrichlormethan und 50 mg Benzoylperoxid wird 10 Stunden unter Argon als Schutzgas unter Rückfluss gekocht. Danach wird das Gemisch destilliert. Ausbeute 3,0 g (81% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 115 bis 120°C/0,5 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 4,60-3,80 (m, 3H), 3,70-3,10 (m, 2H), 3,10-2,70 (m, 1H), 1,60-0,95 (m, 12H).

D) 4-Brom-6,6,6-trichlor-3-methylhexansäureäthylester

Gemäss Beispiel 8-C wird 3-Methyl-4-pentensäureäthylester mit Bromtrichlormethan und Benzoylperoxid umgesetzt. Ausbeute 55% d.Th. der Titelverbindung vom Kp. 110 bis 113°C/0,5 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 4,65-4,35 (m, 1H), 4,14 (q, 2H), 3,45-3,10 (m, 2H), 2,65-2,10 (m, 3H), 1,24 (t, 3H), 1,25-0,95 (m, 3H).

Gemäss Beispiel 8-A und mit Benzoylperoxid als Katalysator werden folgende Verbindungen hergestellt.

E) 4,6,6,6-Tetrachlor-2,3-dimethylhexansäureäthylester

Kp. 95 bis 98°C/0,3 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 4,52-4,20 (m, 1H), 4,06 (b.q, 2H), 3,20-3,00 (m, 2H), 2,75-1,82 (m, 2H), 1,40-0,91 (m, 9H).

F) 4,6,6,6-Tetrachlor-3-phenylhexansäureäthylester

Kp. 143 bis 145°C/0,3 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 7,50-7,15 (m, 5H), 4,85-4,34 (m, 1H), 4,33-3,80 (m, 2H), 3,78-3,42 (m, 1H), 3,40-2,60 (m, 4H), 1,37-0,95 (m, 3H).

G) 4,6,6,6-Tetrachlor-2-methyl-3-phenylhexansäureäthylester

Kp. 160 bis 165°C/1,0 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 7,45-7,00 (m, 5H), 4,75-4,30 (m, 1H), 4,22-2,20 (m, 6H), 1,42-0,64 (m, 6H).

H) 4,6,6,6-Tetrachlor-2-äthyl-3,3-dimethylhexansäuremethylester

Kp. 93 bis 97°C/0,2 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 4,10 (d.d, 1H), 3,67 (s, 3H), 3,45-2,30 (m, 3H), 1,95-1,20 (m, 2H), 1,20-0,70 (m, 9H).

Gemäss Beispiel 8-A, jedoch mit dem vorstehend beschriebenen Eisen(III)-chlorid-hexahydrat-Katalysatorsystem, werden folgende Verbindungen hergestellt:

I) 4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäurebenzylester

NMR δ ppm (CCl_4): 7,22 (b.s., 5H), 4,98 (s, 2H), 4,31 (d.d, 1H), 3,32-2,80 (m, 2H), 2,58 (d, 1H), 2,28 (d, 1H), 1,17 (s, 3H), 1,08 (s, 3H).

J) Auf die vorstehend beschriebene Weise werden folgende Tetrahalogen-carbonsäureester hergestellt:

1. 4,6,6,6-Tetrachlorhexansäureäthylester
2. 4,6,6,6-Tetrachlor-3-äthyl-3-methylhexansäureäthylester
3. 4,6,6,6-Tetrachlor-3-äthyl-3-isopropylhexansäureäthylester

4. 3-tert.-Butyl-4,6,6,6-tetrachlor-3-propylhexansäureäthylester

5. 4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-diphenylhexansäureäthylester

6. 2-[1-(1,3,3,3-Tetrachlorpropyl)-cyclohexyl]-essigsäureäthylester

7. 4,6,6,6-Tetrachlor-3-cyclobutylhexansäureäthylester

8. 3-Benzyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäuremethylester

9. 2-Benzoyl-4-brom-6,6,6-trichlorhexansäureäthylester

10. 6,6,6-Trichlor-2-cyclohexyl-4-jodhexansäuremethylester

11. 4,6-Dichlor-6,6-difluorhexansäureäthylester

12. 6,6,6-Trichlor-4-jod-2-phenylhexansäureisopropylester

13. 6,6-Dichlor-6-fluor-4-jod-3-methyl-2,2-diphenylhexansäureisopropylester

14. 2-Carbomethoxy-4,6,6-tetrachlorhexansäureäthylester

15. 2-Acetyl-4,6,6,6-tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester

16. 2-Butyryl-4,6,6,6-tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester

17. 4,6,6,6-Tetrachlor-2-(N,N-dimethylcarboxamido)-hexansäureäthylester

18. 4,6-Dibrom-2-cyan-6,6-difluor-3,3-dimethylhexansäureäthylester

19. 4-Brom-6,6,6-trichlor-2-cyan-3-äthylhexansäure-tert.-butylester.

Beispiel 9

2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester

A) Eine Lösung von 1,8 g (5,8 mMol) 4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester in 2 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird tropfenweise zu einer Suspension von 1,3 g (11,6 mMol) Kalium-tert.-butylat in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Das Gemisch wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden nochmals 0,65 g (5,8 mMol) Kalium-tert.-butylat zugegeben, und das Gemisch wird weitere 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, mit Diäthyläther extrahiert, der Ätherextrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 0,93 g (68% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 70 bis 72°C/0,1 Torr.

B) Eine Suspension von 2,11 g (0,011 Mol) Natrium-tert.-butylat in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird auf 0°C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 1,55 g (0,005 Mol) 4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch 2 Stunden bei etwa 0°C gerührt. Danach wird das kalte Gemisch mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Diäthyläther neutralisiert, anschliessend filtriert und das Filtrat mit Diäthyläther verdünnt. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 1,08 g (91% d.Th.) eines Gemisches von cis- und trans-2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester vom Kp. 63 bis 66°C/0,2 Torr. Aufgrund der Analyse durch NMR-Spektroskopie beträgt das cis-trans-Verhältnis 1:1.

C) Eine kalte Lösung von 1,01 g (44 mMol) Natriummetall in 80 ml wasserfreiem Äthanol wird tropfenweise und unter Eiskühlung mit 20 ml einer Äthanollösung versetzt, die 6,2 g (20 mMol) 4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester enthält. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und sodann 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt und durch tropfenweise Zugabe von Chlorwasserstoff in Äthanol neutralisiert. Das neutrali-

sierte Gemisch wird filtriert und das Filtrat auf 1/10 seines ursprünglichen Volumens eingedampft. Der Rückstand wird mit Diäthyläther verdünnt, die Ätherlösung mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 4,47 g der Titelverbindung vom Kp. 72 bis 74°C/0,4 Torr. Aufgrund der Analyse durch Gaschromatographie beträgt das cis : trans-Verhältnis 34:66.

D) 20 ml einer Lösung, die 3,10 g (10 mMol) 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester in wasserfreiem Äthanol enthält, werden tropfenweise und unter Kühlung zu einer kalten Lösung von 860 mg (22 mMol) Kalium in 80 ml wasserfreiem Äthanol gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und sodann 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird gemäss Beispiel 9-C aufgearbeitet. Ausbeute 2,30 g (96 % d.Th.) der Titelverbindung, die aufgrund der Analyse durch Gaschromatographie zu 26% aus der cis-Verbindung und 74% aus der trans-Verbindung besteht.

E) Beispiel 9-D wird mit einer Lösung von 575 mg (25 mMol) Natrium in 80 ml wasserfreiem Methanol wiederholt. Diese Lösung wird mit 20 ml einer Lösung von 3,1 g (10 mMol) 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester in wasserfreiem Methanol versetzt. Ausbeute 2,09 g (93 % d.Th.) 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-methylester vom Kp. 68 bis 70°C/0,2 Torr. Die Analyse durch Gaschromatographie ergibt einen Gehalt von 23% cis- und 77% trans-Form.

F) Beispiel 9-D wird mit einer Lösung von 860 mg (22 mMol) Kalium in 80 ml wasserfreiem Methanol wiederholt. Die Lösung wird mit 20 ml einer Lösung von 3,1 g (10 mMol) 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester in wasserfreiem Methanol versetzt. Ausbeute 2,13 g (95 % d.Th.) 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-ester. Aufgrund der Analyse durch Gaschromatographie besteht das Produkt aus 25% cis- und 75% trans-Form.

Beispiel 10

6,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-4-hexensäureäthylester (Ausgangsverbindung X)

2 ml einer Lösung von wasserfreiem Tetrahydrofuran, die 709 mg (2 mMol) 4-Brom-6,6,6-trichlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester enthält, werden tropfenweise zu einer Suspension von 163 mg (2,4 mMol) Natriumäthylat in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Das Gemisch wird etwa 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, sodann in Eiswasser eingegossen und mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 448 mg (82 % d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 83 bis 85°C/0,1 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 6,13 (q, 2H), 4,07 (q, 2H), 2,29 (s, 2H), 1,50-1,00 (m, 9H).

Beispiel 11

4,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-5-hexensäureäthylester (Ausgangsverbindung Y)

A) Aus 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester
1) mit Natriumäthylat

Eine Lösung von 2,04 g Natriumäthylat in 60 ml Dimethylformamid wird zu einer auf 140°C erhitzten Lösung von 3,1 g 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester in

20 ml Dimethylformamid gegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden auf 140°C erhitzt, sodann auf 0°C abgekühlt, mit trockenem Chlorwasserstoff neutralisiert und in Eiswasser gegossen. Das wässrige Gemisch wird mit Diäthyläther extrahiert, der Ätherextrakt mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 1,81 g (77 % d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 98 bis 101°C/0,6 Torr.

2) Mit 1,5-Diazabicyclo[3,4,0]nonen-5

Eine Lösung von 1,42 g 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester in 10 ml wasserfreiem Dimethylformamid wird tropfenweise innerhalb 30 Minuten unter Rühren zu einer auf 0°C gehaltenen Lösung von 1,58 g 1,5-Diazabicyclo[3,4,0]nonen-5 in 10 ml wasserfreiem Dimethylformamid gegeben. Das Gemisch wird weitere 2 Stunden ohne Kühlung gerührt, sodann in Eiswasser gegossen und mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Es wird eine Flüssigkeit vom Kp. 87 bis 90°C/0,12 Torr erhalten, die aufgrund der Analyse durch NMR-Spektroskopie aus 800 mg 4,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-5-hexensäureäthylester und 160 mg 6,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-4-hexensäureäthylester besteht. Die Gesamtausbeute an beiden Verbindungen beträgt 88 % d.Th.

B) Durch Umlagerung von 6,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-4-hexensäureäthylester (Ausgangsverbindung X)

1) thermisch induzierte Umlagerung

Eine Lösung von 547 mg (2 mMol) 6,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-4-hexensäureäthylester in 2 ml Tetrahydronaphthalin wird 24 Stunden unter Argon als Schutzgas auf 150°C erhitzt und sodann destilliert. Ausbeute 356 mg (65 % d.Th.) 4,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-5-hexensäureäthylester vom Kp. 88 bis 90°C/0,2 Torr.
NMR δ ppm (CCl_4): 5,96 (d, 1H), 4,85 (d, 1H), 4,06 (q, 2H), 2,41 (d, 1H), 2,23 (d, 1H), 1,23 (t, 3H), 1,11 (s, 6H).
IR (KBr, cm^{-1}): 1735, 1613.

Das gleiche Produkt wird in ähnlicher Weise durch Erhitzen unter einem Schutzgas entweder mit Bis-(2-methoxyäthyl)-äther als Lösungsmittel oder ohne ein Lösungsmittel hergestellt.

2) Säurekatalysierte Umlagerung

Die Umlagerung des Zwischenprodukts X zum Zwischenprodukt Y wird durchgeführt

- (1) durch 6stündiges Rückflusssieden von 547 mg des Zwischenprodukts X mit 30 mg Isobuttersäure in Xylol unter Argon als Schutzgas und
- (2) durch 24stündiges Rühren bei Raumtemperatur von 247 mg des Zwischenprodukts X mit 30 mg Aluminiumchlorid.

Beispiel 12

2-(β,β,β -Trichloräthyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester (Ausgangsverbindung Z)

Unter Feuchtigkeitsausschluss werden 280 mg Natrium in einem Gemisch von 60 ml tert.-Butanol und 30 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird bei Raumtemperatur mit 3,1 g (0,01 Mol) 4,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexansäureäthylester versetzt und 2 Stunden gerührt. Sodann wird das Gemisch mit überschüssigem wasserfreiem Chlorwasserstoff versetzt, das Gemisch mit Wasser verdünnt und mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 2,03 g

(74% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 78 bis 80°C/0,1 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 4,03 (d.q, 2H), 3,1-2,7 (m, 2H), 2,1-1,5 (m, 2H), 2,1-1,5 (m, 2H), 1,35 (s, 6H), 1,34 (d.t, 3H).

In ähnlicher Weise wird das Zwischenprodukt Z auch aus 4-Brom-6,6,6-trichlor-3,3-dimethylhexancarbonsäureäthylester hergestellt.

Beispiel 13

Herstellung von 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester aus den Ausgangsverbindungen X, Y und Z

A) aus Ausgangsverbindung X

Eine Lösung von 410 mg 6,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-4-hexensäureäthylester in 1,5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird tropfenweise und unter Rühren zu einer Suspension von 202 mg Kalium-tert.-butylat in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt und gerührt, sodann in Eiswasser gegossen und mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 281 mg (79% d.Th.) der Titelverbindung vom F. 72 bis 74°C/0,2 Torr.

B) aus Ausgangsverbindung Y

1) mit Natrium in Äthanol

Eine Lösung von 547 mg (2 mMol) 4,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-5-hexensäureäthylester in 2 ml Äthanol wird tropfenweise und unter Rühren zu einer Lösung von 57 mg (2,5 mMol) Natrium in 10 ml wasserfreiem Äthanol gegeben. Das Gemisch wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, sodann mit Eis abgekühlt und mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in wasserfreiem Äthanol neutralisiert. Danach wird das Gemisch auf 1/10 seines ursprünglichen Volumens eingedampft. Der Rückstand wird mit 50 ml Diäthyläther versetzt, das Gemisch in Eiswasser gegossen, die Ätherschicht abgetrennt und mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Kochsalzlösung gewaschen. Die Ätherlösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 436 mg (92% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 75 bis 76°C/0,25 Torr. Aufgrund der Analyse durch Gaschromatographie beträgt das cis : trans-Verhältnis etwa 2:8. Das NMR-Spektrum des trans-Isomers hat ein typisches Absorptionsbild: (δ ppm; CCl_4): 5,56 (d, 1H), 4,05 (b.q, 2H), 2,12 (d.d, 1H), 1,47 (d, 1H), 1,50-1,10 (m, 9H);

das cis-Isomer hat eine spezielle Absorption bei 6,22 (d) und 2,35 bis 2,10 (m).

2) mit Natrium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran

Eine Lösung von 547 mg (2 mMol) 4,6,6-Trichlor-3,3-dimethyl-5-hexensäureäthylester in 2 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird tropfenweise zu einer Suspension von 288 mg (3 mMol) Natrium-tert.-butylat in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, sodann in Eiswasser gegossen, mit Diäthyläther extrahiert und der Ätherextrakt über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 427 mg (90% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 78 bis 79°C/0,35 Torr. Aufgrund der Analyse durch Gaschromatographie beträgt das cis : trans-Verhältnis etwa 1:9.

C) aus Ausgangsverbindung Z

Eine Lösung von 2,72 g (0,01 Mol) 2-(β,β,β -Trichlor-äthyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester in 20 ml wasserfreiem Äthanol wird tropfenweise zu einer Lösung von

250 mg (0,011 Mol) Natrium in 80 ml wasserfreiem Äthanol gegeben. Das Gemisch wird 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt, sodann mit Eis abgekühlt und mit wasserfreiem Chlorwasserstoff neutralisiert. Das Gemisch wird auf 1/10 seines ursprünglichen Volumens eingedampft, sodann mit Diäthyläther verdünnt, die Ätherlösung mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 1,94 g (82% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 75 bis 76°C/0,25 Torr.

Beispiel 14

2-(β,β -Dibromvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-äthylester

A) Dehydrobromierung von 4,6,6,6-Tetrabrom-3,3-dimethylhexensäureäthylester

2 ml einer Lösung, die 92 mg (4 mMol) Natrium in Äthanol enthält, werden tropfenweise zu einer kalten Lösung von 1,95 g (4 mMol) 4,6,6,6-Tetrabrom-3,3-dimethylhexensäureäthylester in 10 ml wasserfreiem Äthanol gegeben. Das abgekühlte Gemisch wird 2 Stunden gerührt und sodann in eiskalte 1 n Salzsäure gegossen. Das saure Gemisch wird mit Diäthyläther extrahiert, der Ätherextrakt mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 846 mg (52% d.Th.) 4,6,6-Tribrom-3,3-dimethyl-5-hexensäureäthylester vom Kp. 130 bis 133°C/0,3 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 6,64 (d, 1H), 4,95 (d, 1H), 4,12 (q, 2H), 2,38 (b.d, 2H), 1,4-1,1 (m, 9H).

B) Cyclisierung der Ausgangsverbindung Y

Eine Lösung von 407 mg (1 mMol) 4,6,6-Tribrom-3,3-dimethyl-5-hexensäureäthylester in 1,5 ml wasserfreiem Äthanol wird tropfenweise zu einer Lösung von 30 mg (1,3 mMol) Natrium in 5 ml wasserfreiem Äthanol gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei Raumtemperatur und sodann gemäss Beispiel 13-A aufgearbeitet. Ausbeute 270 mg (83% d.Th.) der Titelverbindung vom Kp. 95 bis 98°C/0,3 Torr. NMR δ ppm (CCl_4): 6,70-6,07 (d, 1H), 4,05 (q, 2H), 2,45-1,40 (m, 2H), 1,35-1,10 (m, 9H). IR (cm^{-1}): 1725, 1223, 1175, 855, 800, 762.

Beispiel 15

Herstellung anderer 2-Dihalogenvinylcyclopropan-carbonsäureester

Nach den vorstehend beschriebenen Methoden werden folgende Verbindungen hergestellt:

A) 2-(β,β -Dichlorvinyl)-1,3,3-trimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester

Die Verbindung wird aus 4,6,6,6-Tetrachlor-2,3,3-trimethylhexensäureäthylester hergestellt; Kp. 71 bis 76°C/0,08 Torr. NMR δ ppm (CCl_4): 6,26-5,57 (d, 1H), 4,10 (b.q, 2H), 2,28-1,52 (d, 1H), 1,40-0,90 (m, 12H);

Das Spektrum zeigt, dass das Produkt aus 30% cis- und 70% trans-Isomer besteht. Das trans-Isomer besitzt Absorptionsmaxima bei 5,57, 4,10, 2,28 und 1,40 bis 0,90, während das cis-Isomer Absorptionsmaxima bei 6,26 und 1,52 aufweist.

Der gleiche Cyclopropan-carbonsäureester wird hergestellt aus

(1) 4-Brom-6,6,6-trichlor-2,3,3-trimethyl-4-hexensäureäthylester;

(2) aus 6,6,6-Trichlor-2,3,3-trimethyl-4-hexensäureäthylester, einer Verbindung X vom Kp. 92 bis 95°C/0,2 Torr.
NMR δ ppm (CCl_4): 6,15 (q, 2H), 4,07 (q, 2H), 2,70-2,10 (m, 1H), 1,30-0,90 (m, 12H);

(3) und aus 4,6,6-Trichlor-2,3,3-trimethyl-5-hexensäureäthylester, einer Verbindung Y, vom Kp. 91 bis 93°C/0,12 Torr.

NMR δ ppm (CCl_4): 5,95-5,94 (d, 1H), 4,77-4,62 (d, 1H), 4,03-4,02 (q, 2H), 2,80-2,35 (m, 1H), 1,35-0,90 (m, 12H).

B) 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3-methylcyclopropan-carbonsäure-äthylester

Diese Verbindung wird aus 4,6,6,6-Tetrachlor-3-methylhexensäureäthylester hergestellt; Kp. 70 bis 77°C/0,5 Torr.
IR (KBr, cm^{-1}): 3040, 1725, 1615, 1190, 1045, 922, 883, 861, 824, 645.

Die gleiche Verbindung wird auch aus 4-Brom-6,6,6-trichlor-3-methylhexensäureäthylester und 6,6,6-Trichlor-3-methyl-4-hexensäureäthylester (einer Verbindung X) hergestellt.

C) 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3-phenylcyclopropan-carbonsäure-äthylester

Diese Verbindung wird aus 4,6,6,6-Tetrachlor-3-phenylhexensäureäthylester hergestellt; Kp. 105 bis 115°C/0,1 Torr. Das NMR-Spektrum des Produkts ergibt, dass ein Gemisch von Isomeren vorliegt. Die wesentlichen NMR-Absorptionsmaxima sind folgende:

(δ ppm; CCl_4): 7,20 (m, 5H), 6,10 (b.d, 0,5H), 5,13 (d, 0,5H), 4,17 (b.q, 2H), 3,10-2,00 (m, 3H), 1,32 (b.t, 3H).

D) 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-benzylester

Diese Verbindung wird aus 4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethylhexensäurebenzylester hergestellt; Kp. 114 bis 118°C/0,13 Torr.

NMR δ (CCl_4): 7,22 (b.s, 5H), 6,18 (d, 0,5H), 5,50 (d, 0,5H), 5,01 (s, 2H), 2,4-1,5 (m, 2H), 1,42-1,05 (m, 6H).

E) Nach den vorstehend beschriebenen Methoden werden noch folgende Cyclopropan-carbonsäureester hergestellt:

1. 2-(β,β -Dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäureäthylester
2. 3-Benzyl-2-(β,β -dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-äthylester
3. 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3-isopropyl-3-methylcyclopropan-carbonsäureäthylester
4. 1-Benzoyl-3-(2-butenyl)-2-(β,β -dichlorvinyl)-3-äthyl-cyclopropan-carbonsäureäthylester
5. 2-(β,β -Dichlorvinyl)-3-methyl-3-phenylcyclopropan-carbonsäuremethylester
- 10 6. 2-(β,β -Dichlorvinyl)-spiro[2,5]-octan-1-carbonsäure-äthylester
7. 3-Allyl-3-carbomethoxy-2-(β,β -dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäuremethylester
- 15 8. 3-Benzoyl-2-(β,β -dibromvinyl)-3-phenylcyclopropan-carbonsäuremethylester
9. 3-Cyan-2-(β,β -difluorvinyl)-3-methylcyclopropan-carbonsäureäthylester
- 20 10. 2-(β,β -Dichlorvinyl)-1-äthyl-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester
11. 2-(β -Brom- β -chlorvinyl)-1,3-dimethylcyclopropan-carbonsäureisopropylester
12. 2-(β,β -Difluorvinyl)-3,3-dimethyl-1-phenylcyclopropan-carbonsäuremethylester
- 25 13. 1-Vinyl-2-(β,β -dichlorvinyl)-3-cyclohexyl-3-äthylcyclopropan-carbonsäureäthylester
14. 1-Carboisopropoxy-2-(β,β -dibromvinyl)-3,3-dimethoxy-cyclopropan-carbonsäuremethylester
- 30 15. 1-Acetyl-2-(β,β -dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester
16. 2-(β,β -Dibromvinyl)-1-(N,N-dimethylcarboxamido)-3-methylcyclopropan-carbonsäureäthylester
17. 1-Cyan-2-(β,β -difluorvinyl)-3-phenylcyclopropan-carbonsäuremethylester
- 35 18. 1-Äthinyl-2-(β,β -dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäureäthylester.