

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

176921

Nemzetközi osztályozás:

C 07 C 69/06

Bejelentés napja: 1977. VIII.26. (BA-3576)

Elsőbbsége: Német Szövetségi Köztársaság
1976. VIII.26. (P 26 38 356.2)

Közzététel napja: 1980. XII.27.

Megjelent: 1982. I.15.

Feltaláló(k):

dr. Heine Hans-Georg, vegyész,
dr. Hartmann Willy, vegyész, Krefeld,
Német Szövetségi Köztársaság

Szabadalmas:

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen,
Német Szövetségi Köztársaság

Eljárás vinilcsoporttal helyettesített ciklopropánkarbonsavak és észterek előállítására

A találmány tárgya új eljárás részben ismert, vinilcsoporttal helyettesített ciklopropánkarbonsavak és észterek előállítására. E vegyületek inszekticid hatóanyagok szintézisében közbelső termékként, vagy önmagukban inszekticid hatóanyagként használhatók fel.

A krizantémsav különböző észterei, például a piretri-nek, jázmolinok vagy cinerinek a természetben előforduló, inszekticid hatású ciklopropánkarbonsavészterek. Értékes tulajdonságaikat azonban például a könnyű oxidációs lebonthatóság csökkenti. Találtak szintetikus termékeket is, így például a 2,2-dimetil-3-(β,β -dihalogén-vinil)-ciklopropánkarbonsavak m-fenoxibenzil- vagy 5-benzil-3-furfuril-metilészterét, amelyek inszekticid hatása állítólag a megfelelő krizantémsavészterekét felülmulja. Emellett a szintetikus termékek

az oxidációs lebontással szemben ellenállóak (Nature 224, 456 /1973/; J. Agr. Food. Chem. 21, 757 /1973/).

Az említett szintetikus termékek előállítására több eljárás ismert:

Diazoecetsavat 1,1-diklór-4-metil-penta-1,3-diénnel reagáltatva és a kapott vegyületet hidrolizálva a piretroidok szintézisére alkalmazható 2,2-dimetil-3-(β , β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsavhoz jutnak (Coll. Czech. Commun. 24, 2230 /1959/). A természetben előforduló krizantémsavészterek ozonizálása 2,2-dimetil-3-formil-ciklopropánkarbonsavésztert eredményez, amely közbenső termékként a trifenil-diklórmetilén-foszforánnal végzett Wittig-reakcióhoz használható fel (733 528 sz. délafrikai szabadalmi leírás).

Ezek az eljárások azonban ipari mértékben csak nehezen alkalmazhatók.

További eljárások is ismertek a 2,2-dimetil-3-(β , β -dihalogén-vinil)-ciklopropánkarbonsavak és -észtereik előállítására. Így bizonyos allilalkoholokat ortoészterekkel reagáltatnak, a termék 160 °C-on bekövetkező átrendeződése után adott esetben gyökreakcióval széntetrakloridot addicionálnak hozzá, és az ezt követő gyűrűzárás útján a fenti karbonsavak előállítására alkalmas karbonsav-származékokhoz jutnak. Az eljárás egyes lépéseiben különböző melléktermékek keletkeznek, amelyek a közbenső termékek elkülönítését nehezítik és a hozamot is csökkenthetik (2 539 895 és 2 544 150 sz. NSZK-beli nyilvánossághozatali iratok).

Az ismert eljárásoknak, főleg a ciklopropánkarbonsav 3-helyzetű halogén-vinil-csoportjának kialakítására alkal-

mas eljárásoknak minden esetben hátrányai vannak, amelyek közül az alábbiak különösen fontosak lehetnek:

1. nemkívánatos melléktermékek keletkezése,
2. részben viszonylag magas reakciótérmékek,
3. több reakciólépcső,
4. az egyes lépcsők hozamát összegezve viszonylag alacsony összhozam.

Ezért a fent említett eljárások a különbözőképpen helyettesített ciklopropánkarbonsavak sokaságának ipari mértékben történő előállítására nemigen alkalmasak.

Előállítottak vinilcsoporttal helyettesített ciklopropánkarbonsavakat in situ előállított monoklórrketén és etilén-kettőskötést tartalmazó vegyületek reakciója útján is (2 539 048 sz. NSZK-beli nyilvánossághozatali irat). Ez az eljárás azonban nem univerzális, mert csak etilén-kettőskötést tartalmazó, a kettőskötésben megfelelő szubsztituensekkel aktivált vegyületek esetében vezet célhoz.

1. Azt találtuk, hogy a részben új (I) általános képletű vinilcsoporttal helyettesített ciklopropánkarbonsavakat és észtereiket - ahol

R^1 , R^2 és R^3 azonos vagy eltérő jelentésűek, és hidrogén- vagy halogénatomot, adott esetben ha-

logénatommal szubsztituált fenil-csoportot jelentenek,

R^4 és R^7 azonos vagy különböző jelentésűek, és hidrogénatomot vagy 1-4 szénatomos alkil-csoportot jelentenek,

R^5 és R^6 jelentése 1-4 szénatomos alkil-csoport, R^5 és R^6 a szomszédos szénatomokkal együtt többtagú, a gyűrűben legfeljebb 8 szénatomot tartalmazó sp³rángyűrűt képezhetnek és

R^8 hidrogénatomot, alkil- vagy fenoxibenzilalkoholból származó csoportot jelent, mely adott esetben halogénatommal lehet szubsztituálva,

ugy állíthatjuk elő, hogy

1.1. a) a részben új (II) általános képletű α -halogén-ciklobutanon-származékokat - ahol $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ és R^7 jelentése a fenti és Hal halogénatomot jelent - valamely (III) általános képletű alkoholáttal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti és M alkáli- vagy alkáliföldfém-kationt jelent - adott esetben hígítószer jelenlétében reagáltatjuk, vagy

1.2. b) a részben új (IV) általános képletű ciklobutanon-származékokat - ahol $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ és R^7 jelentése a fenti - adott esetben hígítószer jelenlétében halogénezük, majd valamely (III) általános képletű alkoholáttal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti - reagáltatjuk, vagy

1.3 c) valamely (V) általános képletű α -halogén-ciklobutanont - ahol R^4, R^5, R^6 és R^7 jelentése a fenti és R^{10} a), b) vagy c) általános képletű csoportot jelent, mely csoportokban R^1, R^2 és R^3 jelentése a fenti és Hal halogénatomot jelent - valamely (III) általános képletű alkoholáttal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti, adott esetben hígítószer jelenlétében reagáltatunk, vagy

- 1.4 d) valamely (VI) általános képletű ciklobutanont - ahol R^4 , R^5 , R^6 , R^7 és R^{10} jelentése a fenti - adott esetben higitószer jelenlétében halogénezünk, majd valamely (III) általános képletű alkoholáttal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti - reagáltatjuk, vagy
2. e) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb csoportját alkotó (IA) általános képletű vegyületek előállítására - ahol R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 és R^8 jelentése a fenti és $R^{3'}$ halogénatomot, jelent.
- 2.1. e₁) valamely (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsavat - ahol R^1 , R^2 , $R^{3'}$, R^4 , R^5 , R^6 és R^7 jelentése az e) alatt megadott és R^8 jelentése hidrogénatom - valamely (VIII) általános képletű alkohollal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti - adott esetben bázikus vagy savas katalizátorok és higitószer jelenlétében szükség esetén emelt hőmérsékleten reagáltatunk, vagy
- 2.2 e₂) valamely (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsavat - ahol R^1 , R^2 , $R^{3'}$, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom - szervetlen vagy szerves sav-halogeniddel reagáltatunk, majd a kapott ciklopropánkarbonsav-halogenidet adott esetben bázis jelenlétében valamely (VIII) általános képletű alkohollal reagáltatjuk, vagy
- 2.3 e₃) valamely (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsav - ahol R^1 , R^2 , $R^{3'}$, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom - alkálifém-, alkáliföldfém- vagy ammóniumsóját valamely (IX) általános képletű vegyülettel - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti és R^9 halogénatomot, metánszulfonoxi-, benzolaszulfonoxi- vagy

p-toluolszulfonoxicsoportot vagy $-O-SO_2-O-R^8$ általános képletű csoportot jelent - reagáltatjuk, vagy

2.4 e_4) valamely (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsav - ahol $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom - rövidszénláncu alkilészterét valamely (VIII) általános képletű alkohollal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti - adott esetben higitószert jelenlétében és bázikus katalizátor jelenlétében reagáltatjuk.

3 f) az R^8 helyén hidrogénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek - ahol $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ és R^7 jelentése a fenti - előállítására

3.1 f_1) valamely (II) általános képletű α -halogén-ciklobutanont - ahol $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ és R^7 jelentése a fenti - adott esetben higitószert jelenlétében vizes bázissal reagáltatunk, vagy

3.2 f_2) valamely (IV) általános képletű ciklobutanont - ahol $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ és R^7 jelentése a fenti - adott esetben higitószert jelenlétében halogénezünk, majd utána a kapott vegyületet vizes bázissal reagáltatjuk.

Az a) - d) eljárásváltozatok előnye az ismert eljárásokkal szemben abban áll, hogy alkalmas kiindulási anyagok választása révén a fenti, vinilcsoporttal szubsztituált ciklopropánkarbonsavészterek ipari mértékben is könnyen hozzáférhetővé váltak. Továbbá a találmány szerinti eljárás mindegyik változata univerzálisan alkalmazható megvalósíthatóságuk tehát nem korlátozódik meghatározott vegyület-csoportokra. Az a) - d) eljárásváltozatok további előnye, hogy a kívánt ciklopropánkarbonsavésztereket közvetlenül állíthatjuk elő

anélkül, hogy a megfelelő ciklopropánkarbonsavakat kellene izolálni. E szempontból különösen előnyös a b) eljárásváltozat, ahol közvetlenül a ciklobutanonokból indulunk ki, és a közbelső termékként lehetséges α -halogén-ciklobutanonokat vagy ciklopropánkarbonsavakat nem izoláljuk.

Az a) eljárásváltozatban alkalmazható (II) általános képletű α -halogén-ciklobutanon-származékok egy része ismert (2 539 048 sz. NSZK-beli nyilvánossághozatali irat).

Ha az (I) általános képletű vegyületek a) változat szerinti előállításához kiindulási anyagként vinilcsoporttal helyettesített α -brómciklobutanont és nátriumetilátot alkalmazunk, a reakciót az A) reakcióvázlattal írhatjuk le. (II) általános képletű ^(kiindulási)anyagként előnyösen valamely (IIA) általános képletű vegyületet - ahol R^1 , R^2 és R^3 jelentése R^1 , R^2 és R^3 fenti jelentésével egyező, azzal a kikötéssel, hogy R^1 , R^2 és R^3 közül legalább egyik jelentése hidrogénatomtól vagy metil-csoporttól eltérő, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 és Hal jelentése a fenti - alkalmazunk,

Előnyös (II) általános képletű α -halogénciklobutanonok -

ahol

R^1 , R^2 és R^3 azonos vagy különböző jelentésűek, és hidrogén- vagy

halogénatomot, főleg fluor-, klór- vagy brómatomot,

adott esetben halogénatommal, főleg klóratommal, szubsztituált fenil-csoportot jelentenek,

R^4 , R^5 , R^6 és R^7 azonos vagy különböző jelentésűek, és hidrogénatomot

vagy 1-4 szénatomos alkil-csoportot jelentenek, amikor is

R^1 és R^2 , R^2 és R^3 , R^2 és R^4 , R^4 és R^5 , R^4 és R^7 , R^5 és R^6

a szomszédos szénatomokkal együtt 5-7 tagu karbociklusos gyűrűt képezhetnek.

Különösen előnyben részesítjük az olyan (II) általános képletű α -halogén-ciklobutanonokat, amelyekben R^1 , R^2 és R^3 azonos vagy eltérő jelentésűek, és hidrogénatomot, halogénatomot, főleg fluor-, klór- vagy brómatomot, fenil-, klór-vinil-, metil- vagy etilcsoportot jelentenek, és R^4 , R^5 , R^6 és R^7 azonos vagy eltérő jelentésűek, és hidrogénatomot, metil- vagy etilcsoportokat jelentenek, amikor is R^5 és R^6 , valamint R^4 és R^7 a szomszédos szénatommal együtt 6 tagu karbonciklusos gyűrűt képez.

A különösen alkalmas (II) általános képletű α -halogén-ciklobutanonok példáiként az alábbiakat soroljuk fel: 4-es helyzetben klór- vagy brómatommal helyettesített

- 2,2-dimetil-3-(α -metil- β , β -diklórvinil)-ciklobutanon,
- 2,2-dietyl-3-(α , β -diklórvinil)-ciklobutanon,
- 2,2-dimetil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-ciklobutanon,
- 2,2-dietyl-3-(α , β , β -triklórvinil)-ciklobutanon,
- 2,2-dimetil-3-(α , β -diklórvinil)-ciklobutanon,
- 2,2-dimetil-3-(β , β -dibrómvinil)-ciklobutanon,
- 2,2-dimetil-3-(α -fluor- β , β -diklórvinil)-ciklobutanon,
- 2,2-dimetil-3-(β -klórvinil)-ciklobutanon,
- 2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-ciklobutanon,
- 2,2-dimetil-3-(β , β -difluorvinil)-ciklobutanon,
- 2-etyl-2-metil-3-(β , β -diklórvinil)-ciklobutanon,
- 2-etyl-2-metil-3-(α , β , β -triklórvinil)-ciklobutanon,
- 2-etyl-2,3-dimetil-3-(α , β , β -triklórvinil)-ciklobutanon,
- 2,2-dietyl-3-(β , β -dibrómvinil)-ciklobutanon,
- 2-etyl-2-metil-3-(β , β -dibrómvinil)-ciklobutanon,
- 2-etyl-2-metil-3-(α -fluor- β , β -diklórvinil)-ciklobutanon,
- 2,2-dimetil-3-(α -etyl- β , β -diklórvinil)-ciklobutanon,

2-etil-2,3-dimetil-3-(β,β -diklórvinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(α,β -dibrómvinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(β -bróm- β -klór-vinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-4-etil-3-(β,β -diklórvinil)-ciklobutanon,
 2,2,4-trimetil-3-(α,β -dibrómvinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-4-n-butyl-3-(β,β -diklórvinil)-ciklobutanon,
 2-metil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(β,β -diklórvinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklobutanon,
 2,2,3-trimetil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklobutanon,
 2,2-di-n-propil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(α -ciáno- β,β -diklórvinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-n-butyl-3-(β,β -diklórvinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(β -klór- β -metoxikarbonil-vinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(β,β -diciánovinil)-ciklobutanon,
 2,3-dimetil-3-(β,β -dibrómvinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(β,β -dibrómvinil)-4-n-butyl-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(α -klór- β -acetoxi-vinil)-ciklobutanon,
 2,2-di-n-butyl-3-metil-3-(α -klór- β -ciáno-vinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(α -metilszulfonil-vinil)-ciklobutanon,
 2,2-dietil-3-(β,β -diklórvinil)-4-ciklohexil-ciklobutanon,
 2,3-dimetil-2-klór-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklobutanon,
 2-metil-2-fenil-3-(β,β -diklórvinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(β -klór- β -fenil-vinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(β,β -bisz-/trifluormetil/-vinil)-ciklobutanon,
 2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklórvinil)-4-benzil-ciklobutanon.

3-as helyzetben halogénezett szpirociklusos ciklobutanok
 például: 4-(β,β -diklórvinil)-szpiro[5,3]nonán-2-on,

4-(α, β, β -triklórvinil)-szpiro[5,3]nonán-2-on, 4-(β, β -di-brómvinil)szpiro[5,3]nonán-2-on, 4-(β, β -diklórvinil)-szpiro[4,3]oktán-2-on, 4-(β, β -diklórvinil)-3-metil-szpiro[5,3]nonán-2-on, 4-(α, β -diklórvinil)-szpiro[5,3]nonán-2-on, 4-(α, β, β -trifluorvinil)-szpiro[5,3]nonán-2-on.

Az (I) általános képletű vegyületek előállításában az a) eljárásváltozat esetében (III) általános képletű alkoholát-ként főleg az alábbiakat alkalmazzuk: alkálifém- és alkáli-földfém-alkoholátok, így nátriummetilát, nátriumetilát, li-tium-n-propilát, kálium-terc-butilát. Használhatjuk azonban bonyolultabb alkoholok alkálialkoholátjait is, így például a m-helyzetben benzil-, furfur-3-il-, furfur-2-il-, m-fluor-fenoxi-, triklórviniloxi-, fenoxi-, β, β -diklórviniloxi-, buta-1,3-dieniloxi- vagy perklórbuta-1,3-diéniloxicsoporttal szubsztituált benzilalkohol, 4-fenil-3,4-diklór-but-2-enol, 4-fenil-4-metil-but-2-enol, 4-fenil-3-klór-4-metil-but-2-enol, A-vitamin-alkohol, 5,5-diklór-penta-2,4-dienol, piretrenolon, α -etinil-m-fenoxi-benzilalkohol alkoholátjait.

Különösen alkalmasak az olyan (III) általános képletű alkoholok, amelyekben az R^8 szubsztituens (X) általános képletű csoportot jelent, ahol

R^a hidrogénatomot, ciáno- vagy etinilcsoportot,

R^b hidrogénatomot, rövidszénláncu alkilcsoportot, fenoxi-, benzil- vagy feniltiocsoportot vagy adott esetben halogénatommal (-atomokkal) helyettesített vinil- vagy buta-1,3-dienilcsoportot,

R^c hidrogén- vagy halogénatomot vagy rövidszénláncu alkilcsoportot

R^d oxigén- vagy kénatomot vagy vinylcsoportot jelent.

A találmány szerinti eljárást előnyösen közömbös szerves oldószer, például metanol jelenlétében foganatosítjuk. Ha alkoholátként nátriummetilátot használunk, az oldószer célszerűen metilalkohol, nátriumetilát esetében etilalkohol, alkalmazhatunk azonban étereket, így dietilétert, tetrahidrofuránt, 1,2-dimetoxietánt, tetrametilénszulfont, dimetilformamidot, szénhidrogéneket, így benzolt vagy toluolt is. A reagáltatást -30 és $+150$ °C közötti, előnyösen 20 és 60 °C közötti hőmérsékleten végezzük. Néha a komponensek már 0 °C-on kielégítően gyorsan reagálnak egymással. A reakcióidő a reakciókomponensektől, a reakcióhőmérséklettől és az alkalmazott α -halogénketontól függ, és 1-10 óra között változhat.

A gyűrűkontrakcióhoz elméletileg 1 egyenérték alkoholát szükséges. Az eljárás során azonban alkalmazhatunk egy egyenértékig terjedő felesleget, vagy az elméleti mennyiségnél 0,1 egyenértékkel kisebb alkoholátmennyiséget is.

Feldolgozáskor az esetleg felesleges alkoholt például alkoholos sósavval hűtés közben lebontjuk, a reakcióelegyet szűrjük, és a ciklopropánkarbonsavésztert desztillációval vagy kristályosítással izoláljuk. Eljárhatunk úgy is, hogy a reakcióelegyet jéggel higitott sósavba visszük és a kívánt észtert szerves oldószerrel extraháljuk.

Az (I) általános képletű vegyületek előállítási eljárásának b) változatában alkalmazható (IV) általános képletű ciklobutanonok egy része ismert (J. Org. Chem. 32, 2704 /1967/; Houben-Weyl, IV. köt. 4. része, 174. old.).

Az (I) általános képletű vegyületekhez a b) eljárásváltozat szerinti előállításához szükséges (IV) általános képletű ciklobutanonok egy része új. Újak azok a vegyületek, amelyekben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 és R^7 jelentése a fenti, de R^1 , R^2 és R^3 közül legalább az egyik hidrogénatomtól vagy metilcsoporttól eltérő jelentésű. Előnyösen olyan (IV) általános képletű ciklobutanonokat alkalmazunk, amelyekben R^1 , R^2 és R^3 azonos vagy különböző jelentésűek, és hidrogén

atomot, halogénatomot, főleg fluor- vagy klóratomot, adott esetben halogénatommal, főleg klóratommal, szubsztituált fenil-csoportot jelentenek, R^4 , R^5 , R^6 és R^7 azonos vagy, különböző jelentésűek, és hidrogénatomot, 1-4 szénatomos alkil-csoportot jelentenek, amikor is

R^1 és R^2 , R^2 és R^3 , R^1 és R^4 , R^4 és R^5 , R^4 és R^7 , R^5 és R^6 a szpmszédos szénatommal együtt 5-7 tagu karbociklusos gyűrűt képezhet. Különösen előnyösen olyan ciklobutanonokból indulunk ki, amelyekben az R^1 - R^7 szubsztituensek jelentése azonos az (I) általános képletű vegyületek a) eljárásváltozat szerinti előállításával kapcsolatban már felsorolt előnyös jelentésekkel. Az a) eljárásváltozattal kapcsolatban felsorolt, különösen előnyösen alkalmazható α -halogén-ciklobutanonoknak megfelelő ciklobutanonok a b) eljárásváltozatban különösen előnyösen alkalmazhatók.

A b) eljárásváltozatban halogénező szerként bróm, klór, bróm és klór elegye, szulfurilklorid, N-halogénimineket, így N-bróm-szukcinimid, 2,4,4,5-tetrabróm-ciklohexa-2,5-dién kerül alkalmazásra. Előnyösen bromot, klórt vagy bróm és klór elegyét alkalmazzuk.

A halogénezéskor a ciklobutanont és a halogénezőszert vagy ekvimoláris mennyiségekben visszük reakcióba, vagy a halogénezőszert kisebb (0,1 - 0,2 egyenérték) feleslegben használjuk.

Ugy járunk el, hogy a ciklobutanont, higitószert és halogénező szert elegyítjük és reagáltatjuk. Adott esetben katalizátor gyanánt valamilyen savat, előnyösen HBr-t vagy ecetsavat adunk az elegyhez. Ugy is eljárhatunk, hogy a ciklobutanon és oldószer elegyéhez folyamatosan annyi halogénezőszert adunk, amennyi a reakció során fogy. A halogénezést adott esetben oldószer nélkül is végezhetjük.

A halogénezéshez oldószerként közömbös szerves oldószereket, így szénhidrogéneket, például hexánt, benzolt, toluolt, klórozott szénhidrogéneket, így metilénkloridot, széntetrazókloridot, étereket, így dietilétert, észtereket, így etilacetátot alkalmazhatunk.

A halogénezést 0 és 40 °C közötti hőmérsékleten, előnyösen szobahőmérsékleten végezzük.

A halogénezés légköri nyomáson történik. A reakció során képződött hidrogénhalogenidet adott esetben az elegyen nitrogén-gázt keresztül buborékoltatva távolítjuk el.

A halogénezés befejeztével a reakcióoldathoz - a reakciótermékek közbelső elkülönítése nélkül a - (III) általános képletű alkoholátot - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti - adjuk. Alkoholátként az a) eljárásvaltozattal kapcsolatban már felsorolt alkoholok alkáli- vagy alkáliföldfém-, főleg a nátrium- és káliumalkoholátjai jönnek szóba.

A halogénezés után kapott reakcióoldatot az alkoholát-nak megfelelő alkohollal vagy valamilyen fent említett közömbös szerves oldószerrel készített oldatához vagy szuszpenziójához adjuk. Az alkoholát szuszpenzióját a kapott reakcióoldathoz is adhatjuk. A reakcióhőmérséklet -30 és 150 °C közötti, előnyösen 20 és 60 °C közötti hőmérséklet. A reakcióidő 1 és 10 óra között változik. Az alkoholátot legalább ekvimoláris arányban, célszerűen azonban $1:1,5 - 1,7$ mólarányban adjuk a reakcióoldathoz.

A feldolgozás során az adott esetben feleslegben lévő alkoholátot például alkoholos sósavval semlegesítjük hűtés közben, a reakcióelegyet szűrjük, és a kapott ciklopropánkarbonsavésztert desztillálással vagy kristályosítással elkülönítjük. Ugy is eljárhatunk, hogy a reakcióelegyet jéggel higitott sósavba visszük és a kívánt észtert szerves oldószerrel extraháljuk.

Az (I) általános képletű vegyületeknek a c) változat szerinti előállításához szükséges (V) általános képletű α -halogén-ciklobutanonok ujak. Az (V) általános képletű vegyületeket azonban önmagában ismert módon, a megfelelő, vinilcsoporttal helyettesített ciklobutanonok halogénezése, illetve HCl-addicionáltatása útján is előállíthatjuk.

A c) eljárásváltozatban (1.3. sz. eljárás) előnyösen olyan (V) általános képletű α -halogén-ciklobutanonokat alkalmazunk, amelyekben az $R^1 - R^7$ szubsztituensek jelentése az a) eljárásváltozattal kapcsolatban már említett előnyös, illetve különösen előnyös jelentéssel egyezik.

A c) eljárásváltozatban azokat a (III) általános kép-

letű alkoholátokat részesítjük előnyben, amelyeket az a) eljárásváltozat (1.1 sz. eljárás) esetében is előnyösnek tekintünk.

A halogénezett ciklobutanon gyűrűkontrakciójához vezető műveletek az a) eljárással kapcsolatban ismertetett mód-szerekkel egyeznek. Előnyösen rövidszénláncu alkoholok alkoholátjait alkalmazzuk, tekintettel arra, hogy az alkoholát egy egyenértéke a dehidrohalogénezés során kárba vész, tehát nem vesz részt az észter képződésében, ami drága alkoholok esetében nem volna gazdaságos. Ugyanis a leírt gyűrűkontrakció mellett az oldalláncban dehidrohalogéneződés zajlik le, amely az alkoholát egy további egyenértékét fogyasztja.

Az (I) általános képletű vegyületek d) eljárásváltozat szerinti (1.4 sz. eljárás) előállításához alkalmazható (VI) általános képletű ciklobutanonok ujak. Előállíthatjuk őket azonban ismert módon, a megfelelő, vinilcsoporttal helyettesített ciklobutanonok halogénezése vagy HCl-addicionáltatása során is.

A d) eljárásváltozatban (1.4. sz. eljárás) előnyösen olyan (VI) általános képletű ciklobutanonokat alkalmazunk, amelyekben az $R^1 - R^7$ szubsztituensek jelentése az a) eljárásváltozattal (1.1 sz. eljárás) kapcsolatban már említett előnyös, illetve különösen előnyös jelentéssel egyezik.

A d) eljárásváltozatban előnyösen a c) eljárásváltozattal kapcsolatban már említett (III) általános képletű alkoholátokat használjuk.

A d) eljárásváltozat (1.4 sz. eljárás) műveletei azonosak a b) eljárásváltozattal (1.2 sz. eljárás) kapcsolatban már leírtakkal. A c) eljárásváltozathoz (1.3 sz. eljárás) hasonlóan a gyűrűkontrakció mellett dehidrohalogéneződés megy végbe az oldalláncban.

Az (I) általános képletű ciklopropánkarbonsavészterek egy szűkebb csoportját képező (IA) általános képletű vegyületeket a fentieken túlmenően az e_1 - e_4 eljárásváltozatokkal (2.1 - 2.4 sz. eljárás) is előállíthatjuk. Az (IA) általános képletű vegyületek ujak.

Az új (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsavészterek példáuliként az alábbiakat soroljuk fel:

- 2,2-dimetil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
- 2-etil-2-metil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
- 2,2-dietyl-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
- 2,2-dimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav,
- 2,2,3-trimetil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
- 2,2-dimetil-3-(α -fluor- β, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
- 2,2-dimetil-3-(α -ciáno- β, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
- 2,2-dimetil-3-($\beta, \epsilon, \epsilon$ -triklór-buta-1,3-diénil)-ciklopropánkarbonsav,
- 1,2,2-trimetil-3-(α -ciáno- β, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
- 1,2,3-trimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav,
- 2,2-dimetil-3-(α -klór- β -metilszulfonilvinil)-ciklopropánkarbonsav,
- 2,2-dietyl-3-metil-3-(α -ciáno- β, β -dibrómvinil)-ciklopropánkarbonsav,

3-(α -fluor- β,β -diklór-vinil)-szpiro[2,5]oktán-2-karbonsav
m-fenoxi-benzilészterek,

2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dietyl-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2,3-trimetil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2-metil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2-metil-2-n-propil-3-(α -fluor- β,β -dibróm-vinil)-ciklopropán-
karbonsav,

1,2,2,-trimetil-3-(α -ciáno- β,β -diklórvinil)-ciklopropánkarbon-
sav,

1,2,3-trimetil-3-(α,β,β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav és

2-etil-2-propil-3-(β -bróm- α,β -diklórvinil)-ciklopropánkarbon-
sav metilészterek

2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dietyl-3-(α,β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dietyl-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α,β,β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2,3-trimetil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -klór- β -acetoxivinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -fluor- β,β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -ciáno- β,β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

1,2,2,3-tetrametil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(β,δ,δ -triklórbuta-1,3-diénil)-ciklopropán-
karbonsav,

3-(α,β,β' -triklórvinil)-szpiro[2,5]oktán-2-karbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -klór- β -metilszulfonil-vinil)-ciklopropán-
karbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -klór- β,β -bisz-(trifluormetil)-vinil)-ciklo-
propánkarbonsav,

etilészterek;

2,2-dietil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2,3-trimetil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2-metil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

1,2,3-trimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav,

3-(α, β, β -triklórvinil)-szpiro-hexán-2-karbonsav,

n-propilészterek;

2,2-dietil-3-(α, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -fluor- β, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2-metil-2-n-propil-3-(α -fluor- β, β -dibromvinil)-ciklopropánkarbonsav,

1,2,2,3-tetrametil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

3-(α, β, β -triklórvinil)-szpiro[2,5]oktán-2-karbonsav,

1,2,3-trimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -klór- β, β -bisz-/trifluormetil/-vinil)-ciklo-

propánkarbonsav α -ciáno-m-fenoxi-benzilészterek;

2,2-dietil-3-(α, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -fluor- β, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

1,2,2,3-tetrametil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

3-(α, β, β -triklórvinil)-szpiro[2,5]oktán-2-karbonsav

5-benzil-3-furil-metilészterek;

2,2-dimetil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -fluor- β, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

3-(α, β, β -triklórvinil)-szpiro[2,5]oktán-2-karbonsav

3,4,5,6-tetrahidroftálimido-metilészterek.

Az e) eljárásváltozat (2.1 - 2.4 sz. eljárás) esetében előnyösen olyan (I) általános képletű ciklopropánkarbonsavakat - ahol $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom - illetve azok sóit, illetve 1-3 szénatomos (VIII) általános képletű alkoholokkal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti-képzett észtereit alkalmazzuk, ahol R^1, R^2, R^4, R^5, R^6 és R^7 jelentése a b) eljárásváltozattal (1.2 sz. eljárás) kapcsolatban már elmondott előnyös, illetve különösen előnyös jelentésekkel egyezik és R^3 előnyösen klór- vagy brómatomot, 2-6 szénatomos alkilcsoportot, vagy halogénatommal, főleg fluor-helyettesített egyenes szénláncu vagy ciklusos vagy klóratommal, 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent.

A különösen előnyösen alkalmazható ciklopropánkarbonsavak, illetve azok észtere, illetve azok C_{1-3} -alkilésztere, közül az alábbiakat nevezzük meg:

2,2-dimetil-3-(α -fluor- β, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav-
-etilészter,

2,2-dimetil-3-(α, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

3-trifluorvinil-szpiro[3,5]oktán-2-karbonsav,

2,2-diethyl-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav-
-nátrium,

1,2,2-trimetil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav-
-metilészter,

2,2-dimetil-3-(α -ciáno- β, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav-
-litium,

2,2-dimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -metilszulfonil-vinil)-ciklopropánkarbonsav-
-nátrium,

2-metil-2,3-dietil-3(α -fluor- β , β -dibróm-vinil)-ciklopropán-
karbonsav-etilészter.

Az e_1) eljárásváltozat (2.1. sz. eljárás) esetében az (I) általános képletű ciklopropánkarbonsavat - ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom - legalább ekvimoláris mennyiségű (VIII) általános képletű alkohollal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti - reagáltatjuk, általában azonban az alkoholt feleslegben alkalmazzuk.

Higitószerként közömbös szerves oldószereket használhatunk.

Katalizátorként savak, így p-toluolszulfonsav, benzolszulfonsav, sósav, kénsav jönnek szóba.

A reagáltatást 60-150 °C-on végezzük.

Az e_2) eljárásváltozat (2.2 sz. eljárás) esetében az (I) általános képletű ciklopropánkarbonsavat - ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom - ekvimoláris mennyiségű savhalogeniddel karbonsavhalogeniddé alakítjuk, majd ezt közbenső elkülönítés nélkül tercier bázis jelenlétében valamely (VIII) általános képletű alkohollal ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti reagáltatjuk.

Az e_3) eljárásváltozat (2.3 sz. eljárás) szerint az új (IA) általános képletű ciklopropánsavésztereket úgy állítjuk elő, hogy az új (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsavak - ahol $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom valamilyen sóját alkilezőszerrel, például halogeniddel vagy szulfonáttal közömbös hígítószerben reagáltatjuk.

Alkalmas sók például az alkálifém- és ammóniumsók; alkalmas alkilezőszerek például benzilklorid, benzilbromid, m-fenoxi-benzilbromid, A-vitamin-bromid.

Hígítószerként például dimetilformamidot, acetonitrilt vagy acetont alkalmazhatunk.

A reagáltatást általában 20 és 100 °C közötti, előnyösen 25 és 80 °C közötti hőmérsékleten végezzük. A reakció során képződött só elválasztása után az elegyet feldolgozzuk. Például úgy járhatunk el, hogy a reakcióelegyhez vizet adunk, a terméket vízzel alig elegyedő oldószerrel extraháljuk és az oldószert lepároljuk. A kapott észtert desztillálással tisztíthatjuk. Magas forráspontu, tehát bomlás nélkül nem desztillálható észterekből vákuumban, 150 °C-ot meg nem haladó hőmérsékleten eltávolítjuk az oldószer és alkilezőszer maradékait.

Az e_4) eljárásváltozat (2.4 sz. eljárás) szerint az új (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsavak - ahol $R^1 - R^7$ jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom - 1-4 szénatomos alkoholokkal képzett alkilésztereit önmagában ismert módon átészterezhetjük. Előnyös lehet például, ha először az új ciklopropánkarbonsav valamilyen rövidszénláncu alkilészterét, előnyösen az etilészterét állítjuk elő (valamely (IIA)

A karbonsavhalogenidet adott esetben higitószer, így benzol, toluol, metilénklorid, jelenlétében 0-100 °C-on képezjük.

Savhalogenidként tionilkloridot, foszfortrikloridot, foszfortribromidot, benzoilkloridot alkalmazunk.

általános képletű α -halogén-ciklobutanont nátriumalkoholáttal, például nátriumetiláttal reagáltatva), majd a kapott alkilésztert bázikus katalizátor jelenlétében biológiai szempontból érdekes alkohollal átészterezzük. Bázikus katalizátorként például nátriumalkoholátokat használhatunk. Az átészterezés ekvimoláris mennyiségű alkohol és észter esetében is sikerül, általában azonban az alkoholt feleslegben alkalmazzuk. A reakció során keletkező rövidszénláncu alkoholt (például etanolt) ledesztillálással eltávolítjuk. Alkalmas oldószerek az átészterezéshez például a toluol és a xilol.

Az e_1) és e_2) eljárásváltozat (2.1 és 2.2 sz. eljárás) foganatosításához alkalmazható, vinilcsoporttal helyettesített (I) általános képletű ciklopropánkarbonsavak - ahol R^1 - R^7 jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom - egy része ismert (2 539 048 és 2 544 150 sz. NSZK-beli nyilvánossághozatali iratok; Nature 244, 456 /1973/).

Előnyösen az (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsavakat állítjuk elő, ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 és R^7 jelentése a fent megadott és R^8 jelentése hidrogénatom. Különösen előnyben részesítjük az alábbi (IA) általános képletű új ciklopropánkarbonsavakat:

2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
2,2-dietyl-3-(α,β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,

2-etil-2-metil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
 2,2-dietil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
 2,2-dimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav,
 2,2,3,-trimetil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
 2,2-dimetil-3-(α -klór- β -acetoxi-vinil)-ciklopropánkarbonsav,
 2-metil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
 2,2-dimetil-3-(α -fluor- β, β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav,
 2-metil-2-n-propil-3-(α -fluor- β, β -dibróm-vinil)-ciklopropán-
 karbonsav,
 2,2-dimetil-3-(α -ciáno- β, β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav,
 1-etil-2,2-dimetil-3-(α, β -diklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
 1,2,2,3-tetrametil-3-(α, β, β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav,
 2,2-dimetil-3-(β, δ, δ -triklórbuta-1,3-diénil)-ciklopropán-
 karbonsav,
 3-(α, β, β -triklórvinil)-szpiro[2,5]oktán-2-karbonsav,
 3-(α, β, β -trifluorvinil)-2-metil-szpiro[2,5]oktán-2-karbonsav,
 1,2,2-trimetil-3-(α -ciáno- β, β -diklór-vinil)-ciklopropán-
 karbonsav,
 2,2,3-trimetil-3-(α -klór- β, β -diciáno-vinil)-ciklopropánkarbonsav,
 1,2,3-trimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciklopropánkarbonsav,
 2,2-dimetil-3-(α -klór- β -metoxikarbonil-vinil)-ciklopropán-
 karbonsav,
 2,2-dimetil-3-(α -klór- β -metilszulfonil-vinil)-ciklopropánkar-
 bonsav,
 2,2-dietil-3-metil-3-(α -ciáno- β, β -dibróm-vinil)-ciklo-
 propánkarbonsav,
 2-etil-2-propil-3-(β -bróm- α, β -diklór-vinil)-ciklopropán-
 karbonsav,

2,2-dimetil-3- α -klór- β,β -bisz-(trifluormetil)-vinil/-ciklopropánkarbonsav,
3-(α -fluor- β,β -diklór-vinil)-szpirohexán-2-karbonsav,
3-(α,β,β -triklórvinil)-szpirohexán-2-karbonsav,
3-(α -fluor- β,β -diklór-vinil)-szpiro[2,5]oktán-2-karbonsav,
2,2-dimetil-3-(α -klór- β -dimetilaminokarbonil-vinil)-ciklopropánkarbonsav,

2-fenil-3-(α,β,β -triklórvinil)-ciklopropánkarbonsav.

Az e_1) - e_3) eljárásváltozathoz (2.1 - 2.3 sz. eljárás) szükséges, vinilcsoporttal helyettesített ciklopropánkarbonsavak, illetve azok sói a 3.1, illetve 3.2. sz. eljárás szerint állíthatók elő.

A 3.1. sz. eljárás esetében az α -halogénketont vizes fázissal reagáltatjuk, a képződött sót elkülönítjük, és a lúgos oldatot valamilyen ásványi savval savanyítva felszabadítjuk a ciklopropánkarbonsavat a sóból. A reagáltatást adott esetben oldószer, így toluol, metilénklorid, rövidszénláncu alkoholok, például etanol, izopropanol, vagy dibutiléter jelenlétében végezhetjük.

A reakcióhőmérsékletet viszonylag szabadon választhatjuk. Általában 0 és 100 °C közötti, előnyösen 20 és 40 °C közötti hőmérsékleten dolgozunk. Bázisként alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxidok, így nátriumhidroxik, káliumhidroxid, lítiumhidroxid, báriumhidroxid, továbbá tercier aminok, így trietilamin, trietanolamin kerülnek felhasználásra. Előnyösen nátriumhidroxidot vagy káliumhidroxidot alkalmazunk.

Egyenértékű bázisból legalább két egyenérték szükséges ahhoz, hogy az α -halogén-ciklobutanon teljesen a ciklopropán-

foszforsav hozzáadásával szabadítjuk fel a sójából. A kapott ciklopropánkarbonsavat desztillálással vagy kristályosítással tisztíthatjuk. Gyakran a kapott sav annyira tiszta, hogy közvetlenül feldolgozhatjuk.

A 3.2 eljárás esetében valamely (IV) általános képletű ciklobutanont halogénezünk, majd a kapott terméket vizes bázissal reagáltatjuk.

Ahogy már említettük, a találmány szerinti eljárással előállítható ciklopropánkarbonsavészterek állati kártevők pusztítására, vagy közbenső termékként inszekticid hatóanyagok előállításához használhatók fel.

A hatóanyagok nem károsítják a növényeket, melegvérűekre kifejtett toxicitásuk kedvező. A hatóanyagok állati kártevők, főleg a mezőgazdaságban, erdészetben, a raktározott készletekben és az egészségvédelem területén előforduló ro-

varok és pókrendűek pusztítására alkalmazhatók. A vegyületek mind normálisan érzékeny, mind rezisztens fajták, az összes vagy csak néhány fejlődési szakasz ellen hatékonyak.

A fent említett kártevők közé tartoznak:

Az Isopodák rendjéből például *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

A Diplopodák rendjéből például *Blaniulus guttulatus*.

A Chilopodák rendjéből például *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp.,

A Symphylák rendjéből például *Scutigera* *immaculata*.

A Thysanurák rendjéből például *Lepisma saccharina*.

A Collembolák rendjéből például *Onychiurus armatus*.

Az Orthopterák rendjéből például *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella*

karbonsav sójává alakuljon. Ezért 1 mól (II) általános képletű α -halogénketonra 2-8, előnyösen 2-4 egyenérték egyértékű bázist számítunk.

A savat valamilyen vizes ásványi sav, így sósav, kénsav, germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.

A Dermapterák rendjéből például Forficula auricularia.

Az Isopterák rendjéből például Reticulitermes spp.

Az Anoplura rendjéből például Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp.

A Mallophagák rendjéből például Trichodectus spp., Damalinae spp.

A Thysanopterák rendjéből például Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci.

A Heteropterák rendjéből például Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

A Homopterák rendjéből például Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryna brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

A Lepidopterák rendjéből például *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimotobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammarum*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

A Coleopterák rendjéből például *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaeon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

A Hymenopterák rendjéből például *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*,

Vespa spp.,

A Dipterák rendjéből például Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa. A Siphonapterák rendjéből például Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

Az Arachnidák rendjéből például Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Az Acarinák rendjéből például Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.

A hatóanyagokat a szokásos készítményekké alakíthatjuk, így oldatokká, emulziókká, oldható porokká, szuszpenziókká, porokká, porozó szerekké, habokká, pasztákká, szemcsékké, aeroszól-készítményekké, szuszpenzió-emulziós koncentrátumokká, vetőmagkezelésre alkalmas porokká. A hatóanyagokkal természetes és mesterséges anyagokat impregnálhatunk, polimer anyagok segítségével mikrokapszulákat és vetőmag-burkolatokat állíthatunk elő belőlük, továbbá égőtöltettel ellátott készítményeket, így füstölőpatronokat, -dobozokat, -spirállokat, valamint az ultra low volume eljárásban meleg vagy hideg elködösítéssel alkalmazható készítményeket állíthatunk elő.

A készítményeket önmagában ismert módon állítjuk elő, például oly módon, hogy a hatóanyagokat vivőanyagokkal, tehát folyékony oldószerekkel, nyomás alatt lévő cseppfolyósított gázokkal és/vagy szilárd hordozóanyagokkal összekeverjük, amikor is adott esetben felületaktív anyagokat, tehát emulgeálószerket és/vagy diszpergálószerket és/vagy habképző anyagokat is alkalmazunk. Amennyiben vivőanyagként vizet használunk fel, segédoldószer gyanánt szerves oldószereket is adhatunk az elegyhez. Folyékony oldószerként lényegében az alábbiak kerülnek felhasználásra: aromás vegyületek, így xilol, toluol, alkilnaftalinok, klórozott aromás vagy klórozott alifás szénhidrogének, így klórbenzol, klóretilén vagy metilénklorid, alifás szénhidrogének, például ciklohexán vagy paraffinok, így ásványolajfrakciók, alkoholok, így butanol és glikol, valamint azok éterei és észterei, ketonok, így acetón, metiletilketon, metilizobutilketon vagy ciklohexanon, erősen poláros oldószerek, például dimetilformamid, dimetilszulfoxid és víz. Cseppfolyósított gáznemű vivőanyagokon itt olyan anyagok értendők, amelyek szobahőmérsékleten és légköri nyomáson gázhalmazállapotúak, például aeroszól-hajtógázok, így halogénezett szénhidrogének, bután, propán, nitrogén és széndioxid. Szilárd hordozóanyagként természetes kőliszteket, így kaolint, agyagföldet, talkumot, krétát, kvarcot, attapulgitot, montmorillonitot vagy diatómaföldet, valamint szintetikus kőliszteket, így nagydiszperzitású kovássavat, alumíniumoxidot és szilikátokat használhatunk fel. Granulátumok szilárd hordozóanyagaként tört és frakcionált természetes kőzetek, így kalcit, márvány, horzsakő, szepiolit,

dolomit, továbbá szervetlen és szerves lisztkekből készült mesterséges granulátumok, szerves anyagokból, így fűrészporból, kókuszdióhéjból, kukoricacsutkákból és dohányszárból készült granulátumok alkalmazhatók. Emulgeálószerként és/vagy habképző anyagként nemionos vagy anionos emulgeátorok, így polioxietilén-zsirsav-észterek, polioxietilén-zsiralkohol-éterek, például alkilarilpoliglikoléter, alkilszulfonátok, alkilszulfátok, arilszulfonátok és fehérjehidrolizátumok, diszpergálószerként pedig például lignin, szulfitszennylukok és metilcellulóz kerülnek felhasználásra.

A készítmények a tapadást elősegítő anyagokat, így karboximetilcellulózt, természetes és szintetikus, poralaku, szemcsés vagy latex-szerű polimereket, így gumi arabikumot, polivinilalkoholt, polivinilacetátot tartalmazhatnak.

A készítmények színező anyagokat, így szervetlen pigmenteket, például vasoxidot, titánoxidot, ferrocian-kéket, és szerves színezékeket, például alizarin- és azo-fémftalcianinszínezékeket, továbbá nyomtápanyagokat, így a vas, mangán, bór, réz, kobalt, molibdén és cink sóit tartalmazhatják.

A készítmények általában 0,1 - 95 s%, előnyösen 0,5-90 s% hatóanyagot tartalmaznak.

A készítményeket a kereskedelmi forgalombahozatal céljára kiszerelt készítményei és/vagy az azokból készített felhasználási formák alakjában alkalmazhatjuk.

A készítményekből előállított felhasználási formák hatóanyagtartalma széles tartományon belül változhat. A felhasználási formák hatóanyagkoncentrációja 0,000 000 l és 95 s%,

előnyösen 0,01 és 10 s% közé esik.

Az alkalmazás módja a készítmény fajtájától függ.

Az egészségre ártalmas kártevők, valamint a raktározott készleteket megtámadó kártevők ellen alkalmazva a hatóanyagok kitűnnek azzal, hogy fán és agyagon igen tartós a hatásuk, valamint jó az alkálistabilitásuk meszelt felületeken.

Az alábbi előállítási példákkal a találmány szerinti eljárásokat közelebbről megvilágítjuk anélkül, hogy univerzális alkalmazhatóságuk szempontjából korlátozni kívánnánk az oltalmi kört. Az IR-szinképek adatai a jellemző elnyelési maximumokra vonatkoznak, az NMR-szinképek adatait az etalonként használt tetrametilszilánra vonatkoztattuk.

A rövidítések jelentése az alábbi: s = szingulett, d = dublett, t = triplett, q = kvartett, m = multipllett, sz = széles, d = dupla.

1. példa

2,2-dimetil-3-(β,β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav előállítása

0,01 mól 2,2-dimetil-3-(β,β -diklórvinil)-ciklobutanolból kapott 4-bróm-2,2-dimetil-3-(β,β -diklórvinil)-ciklobutanon izomerlegyéhez 15 ml 2n nátriumhidroxid-oldatot adunk, és az elegyet 15 órán át keverjük. A semleges termékeket éterrel extraháljuk, a lugos vizes fázist 10 %-os vizes sósavval savanyítjuk és a savakat éterrel extraháljuk. Az éteres fázist telített nátriumklorid-oldattal mossuk, vizmentes nátriumsulfáttal szárítjuk és derítjük, majd bepároljuk. 1,35 g (az alkalmazott 2,2-dimetil-3-(β,β -diklórvinil)-ciklobutanonra vonatkoztatva 65 %) kristályos 2,2-dimetil-

-3-(β,β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsavat kapunk, amely az NMR-szinkép szerint a cisz és transz izomer 22:78 arányú keveréke. Frakcionált kristályosítással n-hexánból szterikusan egységes 2,2-dimetil-3-transz-(β,β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsavat kapunk, amely 87-89 °C-on olvad.

IR (CCl_4): 1705 cm^{-1} (CO);

NMR (CDCl_3): δ 1,20 s (3H), 1,32 s (3H), 1,55 d

(1H, J = 5,5 Hz), 2,25 d. d (1H, J=8 Hz és 5,5 Hz),
és 5,63 ppm d (1H, J = 8 Hz).

Az egységes 2,2-dimetil-3-cisz-(β,β -diklór-vinil)-diklopropánkarbonsavat úgy állítjuk elő, hogy nagyobb mennyiségű nyers savból a transz-sav tulnyomó részét eltávolítjuk és a maradékot pentánból frakcionáltan kristályosítjuk. A cisz-sav 92-94 °C-on olvad.

2. példa

2,2-dimetil-3-(β,β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-etilészter előállítás

1,95 g (0,01 mól) 2,2-dimetil-3-(β,β -diklór-vinil)-ciklobutanon 5 ml 5 % HBr-t tartalmazó széntetrakloriddal készített elegyéhez 25 °C-on 1,6 g (0,01 mól) bróm 5 ml széntetrakloriddal készített oldatát csepegtetjük olyan ütemben, hogy újabb adagolás előtt a reakcióelegy mindig szintelen legyen. Az elegyet 2 órán át keverjük, majd száraz nitrogéngázt az elegyen átbuborékoltatva a brómhidrogént eltávolítjuk. A reakcióelegyet betöményítjük, a maradékot 15 ml vízmentes éterben feloldjuk és az oldatot jeges hűtés közben 0,9 g nátriumetilát 10 ml vízmentes éterrel készített szusz-

penziójához csepegtetjük. Az elegyet 2 órán át keverjük, utána a hőmérsékletet 20-25 °C-ra emelkedni hagyjuk. A lugos kémhatású oldatot etanolos sósavval semlegesítjük, majd jégre öntjük. A terméket éterrel extraháljuk, az éteres fázist vizmentes nátriumszulfáttal szárítjuk és derítjük. Az oldat betöményítése után a maradékot frakcionáljuk. 1,4 g (61 %) szintelen etilésztert kapunk. Fp.: 75-80 °C/0,2 - 0,3 Hgmm. A CDCl₃-ban felvett NMR-szinkép szerint a termék azonos a 2,2-dimetil-3-(β,β-diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsavból a savkloridon keresztül előállított termékkel.

3. példa

1,2,2-trimetil-3-(β,β-diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav előállítása

Nyers 4-bróm-2,2,4-trimetil-3-(β,β-diklór-vinil)-ciklobutanont (2,55 g) 25 ml 2n nátriumhidroxid-oldatban szuszpendálunk, és a szuszpenziót 20 °C-on 6 órán át keverjük. Az elegyet az 1. példa szerint feldolgozva 1,93 g (0,01 mól 2,2,4-trimetil-3-(β,β-diklór-vinil)-ciklobutanonra vonatkoztatva 86 %) kristályos 1,2,2-trimetil-3-(β,β-diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsavat kapunk 87-95 °C-on olvadó izomerelegy alakjában.

Az izomereket frakcionált kristályosítással választjuk szét:

A izomer: NMR (CDCl₃): δ = 1,11 s (3H), 1,23 s (3H), 1,30 s (3H), 2,39 d (1H, J = 7,5 Hz), 5,63 d (1H, J = 7,5 Hz) és 9,80 ppm s (1H).

B izomer: NMR (CDCl₃): δ = 1,30 s (6H), 1,45 s (3H), 1,68 d (1H, J = 8,5 Hz), 6,26 s (1H, J = 8,5 Hz) és 9,60 ppm s (1H).

4. példa

2,2,3-trimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav előállítása

21,16 g (0,066 mól) 4-bróm-2,2,3-trimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklobutanon 150 ml n nátriumhidroxid-oldattal készített szuszpenzióját 20 °C-on keverjük, majd az 1. példában megadott módon feldolgozzuk. 1,58 g semleges termékeket (reakcióba nem lépett brómketont), valamint 13,73 g (87 %) krisztályos 2,2,3-trimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsavat kapunk, amely 152-153 °C-on olvad (benzil/n-hexán elegyből).

IR (CCl_4): 1700 cm^{-1} ;

NMR (CDCl_3): δ = 1,30 s (6H), 1,50 s (3H), 1,79 s és 1,95 s (1H) és 9,8 ppm s (1H).

Elemzési adatok $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_2$ képletre (mólsúly = 257,6)

számított: C 41,97 % H 4,31 % Cl 41,30 %

talált: C 42,2 % H 4,33 % Cl 41,1 %

5. példa

2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav előállítása

30,6 g (0,1 mól) 4-bróm-2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklobutanon 150 ml 2n nátriumhidroxid-oldattal készített szuszpenzióját 20-25 °C-on 10 órán át keverjük. A homogén oldatot a semleges termékek eltávolítása céljából dibutiléterrel extraháljuk, majd hűtés közben 10 %-os vizes sósavval savanyítjuk, a kristályosan kivált 2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsavat leszívjuk és semlegesre mossuk.

Hozam: 23,8 g (kb. 100 %).

IR (CCl_4): 1705 cm^{-1} (CO)

NMR (CDCl_3) $\delta = 0,86\text{ s (1H)}, 1,16\text{ s (1H)}, 1,99\text{ d (1H)}$,
 $J = 5,5\text{ Hz}$), $2,34\text{ d (1H, } J = 5,5\text{ Hz)}$ és $12,1\text{ ppm s (1H)}$.

Elemzési adatok $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_2$ képletre

Számított: C 39,46 % H 3,73 % Cl 43,68 %

talált: C 39,3 % H 3,81 % Cl 43,4 %

Azonos módon eljárva az alábbi vegyületeket állítjuk

elő:

Példa	Vegyület	Op. °C
6	2,2,-dietil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav	117-118
7	2-etil-2-metil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav	50-77
8	2-(α,β,β -triklórvinil)-szpiro[2,5]oktán-3-karbonsav	129-131

A megadott módszer szerint ezen tulmenően az alábbi ciklopropánkarbonsavakat állíthatjuk elő:

2,2-dimetil-3(α,β,β -trifluor-vinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dietil-3-(β,β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2,3-trimetil-3-(β,β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(β,β -dibróm-vinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α,β -dibróm-vinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -ciáno- β,β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav,

1-etil-2,2-dimetil-3-(β,β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav,

2-(β,β -diklór-vinil)-szpiro[2,5]oktán-3-karbonsav,

2,2-dimetil-3-(β,β -dibróm-vinil)-ciklopropánkarbonsav,

2,2-dimetil-3-(α -klór- β , β -difluor-vinil)-ciklopropánkarbonsav,
 2-(β , β -diklór-vinil)-szpiro[2,4]heptán-3-karbonsav,
 2-metil-3-(α , β , β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav.

9. példa

2,2-dimetil-3-(α , β , β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav

40,63 g (0,154 mól) 4-klór-2,2-dimetil-3-(α , β , β -triklór-vinil)-ciklobutanon 500 ml n nátriumhidroxid-oldattal készített szuszpenzióját 20-25 °C-on 15 órán át keverjük.

A semleges termékeket éterrel extrahálva elválasztjuk, utána a lugos oldatot hűtés közben sósavval savanyítjuk, majd éterrel extraháljuk. Az éteres oldatot vízzel semlegesre mossuk, nátriumszulfáttal szárítjuk és vákuumban bepároljuk.

23,1 g (62 %) 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsavat kapunk szintelen kristályok alakjában.

Op.: 89-91 °C.

10. példa

2,2-dimetil-3-(brómvinil)-ciklopropánkarbonsav-etilészter előállítása

12,4 g (0,1 mól) 2,2-dimetil-3-vinil-ciklobutanon 100 ml széntetrakloriddal készített oldatához 10 °C-on 2 óra alatt 32,0 g (0,2 mól) bróm 40 ml széntetrakloriddal készített oldatát csepegtetjük. Az elegyet 1 órán át keverjük, a képződött brómhidrogént nitrogéngázzal kihajtjuk, az oldatot először vízzel, majd 1 %-os vizes tioszulfát-oldattal, utána megint vízzel mossuk, vízmentes nátriumszulfáttal derítjük, végül vákuumban betöményítjük. Hozam: 31,83 g, IR (CCl₄): 1805 cm⁻¹.

proton), 8,80 (3-metilprotonok), 8,74
(az etilcsoport 3-metilprotonjai).

Elemzési adatok $C_{10}H_{15}BrO_2$ képletre (mólsúly 247,1)

számított: C 48,59 % H 6,12 % Br 32,34 %

talált: C 48,6 % H 5,83 % Br 32,2 %

(2,2-dimetil-3-(brómvinil)-ciklopropánkarbonsav-etilészterre számítva).

B. 5,2 g szintelen olaj, Fp.: 63-70 °C/0,1-0,3 Hgmm.

Az elemzés (IR, NMR, elemi analízis) adatai szerint a termék izomer 2,2-dimetil-3-(brómvinil)-ciklopropánkarbonsav-etilészterek keveréke.

11. példa

3-(α,β,β -triklór-vinil)-szpiro[2,5]oktán-2-karbonsav-etilészter előállítása

1,07 g (0,0463 mól) nátrium 20 ml etanollal készített oldatához keverés és hűtés közben 30 perc alatt 15-20 °C-on 16,1 g (0,0463 mól) 3-bróm-4-(α,β,β -triklór-vinil)-szpiro[3,5]nonan-2-on 80 ml éterrel készített oldatát csepegtetjük. Az elegyet visszafolyató hűtő alkalmazásával 1 órán át melegítjük, majd jégre öntjük és éterrel extraháljuk. A szerves fázist telített nátriumhidrogénkarbonát-oldattal, majd vízzel mossuk, nátriumszulfáttal szárítjuk és bepároljuk. 13,3 g olajat kapunk, amelyet frakcionáltan desztillálunk. 11,3 g (78 %) etilésztert kapunk. Fp. 116 °C/0,15 Hgmm, n_D^{20} : 1,5125.

Elemzési adatok: $C_{13}H_{17}Cl_3O_2$ képletre (mólsúly 311,7)

számított: C 50,1 % H 5,5 % Cl 34,1 %

talált: C 50,1 % H 5,3 % Cl 33,9 %.

Elemzési adatok $C_8H_{11}Br_3O$ (mólsúly 363)

számított: Br 66,2 % talált: Br 65,3 %

31,0 g 2,2-dimetil-3-(α,β -dibróm-etil)-4-bróm-ciklobutanon 40 ml száraz etanollal készített oldatát 0-5 °C-on 4,6 g (0,2 mól) nátrium 70 ml száraz etanollal készített oldatához csepegtetjük és az elegyet 1 órán át keverjük. A felesleges bázis semlegesítése céljából a lehűlt oldathoz etanolos sósavat adunk, a kivált nátriumbromidot leszűrjük, és a szűrletet betöményítjük. Frakcionáltan desztillálva két fő frakciót kapunk:

A. 7,55 g szintelen olaj, Fp.: 53-58 °C/0,2 - 0,3 Hgmm.

IR (CCl_4): 1725 cm^{-1} (észterkarbonil);

NMR ($CDCl_3$) δ = 4,45 (2-vinil-proton), 5,85 (az etil-csoport 2-metilén-protonja), 8,70 (3 metil-

IR (CCl_4): 1735 cm^{-1} (észterkarbonil);

NMR ($CDCl_3$): δ = 1,28 t (3H), 1,3-2,0 m (10H), 2,05 és 2,48

AB-kvartett (J = 5,5 Hz, 2H), 4,18 ppm q (2H).

12. példa

2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-etil-észter előállítása

7,66 g (0,025 mól) 4-bróm-2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklobutanon 40 ml száraz éterrel készített oldatát 15 °C-1,7 g (0,025 mól) nátriumetilát 9 ml vizmentes etanollal készített oldatához csepegtetjük. Az elegyet 15 °C-on 1 órán át keverjük, a jég és n HCl keverékébe öntjük. A szerves fázist elválasztjuk, a vizes fázist kétszer éterrel extraháljuk, és az egyesített éteres oldatokat vizes nátriumhidrogénkarbonát-oldattal, majd vízzel semlegesre mossuk és nátriumszulfáttal szárítjuk. 5,94 g

(87 %) 2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-
-etilésztert kapunk.Fp.: 73-74 °C/0,2 Hgmm, n_D^{20} : 1,4920.

IR (CCl₄): 1726 cm⁻¹ (CO),

NMR (CDCl₃): δ = 1,20 s (3H), 1,30 t (3H, J = 7,5 Hz),
1,33 s (3H), 2,04 d (1H, J = 6 Hz), 2,45 d (1H,
J = 6Hz), 4,19 ppm q (2H, J = 5 Hz).

A hidrogénkarbonátos extraktumot 10 %-os sósavval savanyítjuk és
éterrel extraháljuk. Így 0,9 g 2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-
-ciklopropánkarbonsavat nyerünk.

Elemzési adatok: C₁₀H₁₃Cl₃O₂ képletre (mólsúly = 271,6)

számított: C 44,23% H 4,83 % Cl 39,17 %

talált: C 43,9 % H 5,09 % Cl 38,6 %

Azonos módon eljárva az alábbi észtereket állíthatjuk
elő:

2,2-dimetil-3-(β,β -dibróm-vinil)-ciklopropánkarbonsav-
-etilészter,

2,2-dimetil-3-(α,β,β -trifluor-vinil)-ciklopropánkarbonsav-
-metilészter, 2,2-dietyl-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklo-

propánkarbonsav-etilészter, 2,2-dietyl-3-(β,β -diklór-vinil)-
-ciklopropánkarbonsav-etilészter, 2,2,3-trimetil-3-(β,β -di-
klór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-etilészter, 1,2,2-trimetil-
-3-(β,β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-etilészter,

2,2-dimetil-3-(β,β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-metil-
észter, 2-(β,β -diklór-vinil)-szpiro[2,5]oktán-3-karbonsav-
-etilészter, 2-metil-2-etyl-3-(β,β -diklór-vinil)-ciklopropán-
karbonsav-n-propilészter.

13. példa

2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-m-fenoxibenzilészter előállítása

12,2 g (0,05 mól) 2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav és 6,85 g (0,0575 mól) tionilklorid 50 ml száraz benzollal készített oldatát visszafolyató hűtő alkalmazásával 90 percen át melegítjük. A felesleges tionilkloridot és a gáznemű reakciótermékeket vizszivattyú vákuumban eltávolítjuk. A maradékhoz egymás után 20 ml száraz benzolt, 15 ml száraz piridint és 8,0 g (0,04 mól) m-fenoxibenzilalkoholt adunk. A reakcióelegyet 20 °C-on 15 órán át állni hagyjuk, majd 100 ml benzol hozzáadásával jégre öntjük. A benzolos fázist elválasztjuk és egymás után hig sósavval, vízzel, 2n nátriumkarbonát-oldattal, majd vízzel mossuk. Utána az oldatot nátriumszulfáttal szárítjuk, majd bepároljuk. A kapott terméket (16,5 g szintelen olaj) a reakcióba nem lépett m-fenoxibenzilalkohol elválasztása céljából 100 ml n-hexánban feloldjuk, és az oldatot 50 g Kieselgélén keresztül szűrjük. Gömbcsőben desztillálva 14,7 g 2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-m-fenoxibenzilésztert kapunk szintelen olaj alakjában. Fp. 190-195 °C/0,01 Hgmm. Az észter vékonyrétegekromatográfiailag egységes. IR (CCl₄): 1735 cm⁻¹ (CO)
NMR (CDCl₃) δ = 1,18 s (3H), 1,27 s (3H), 2.07 d (1H, J = 6Hz), 2,44 d (1H, J = 6 Hz), 5,12 s (2H) és 6,90 - 7,50 ppm m (9H).
Elemzési adatok C₂₁H₁₉Cl₃O₃ képletre (mólsúly = 425,5)
számított: C 59,1 % H 4,46 % Cl 25,0 %

talált: C 59,2 % H 4,70 % Cl 25,1 %.

A feldolgozáskor keletkező vizes fázist híg sósavval savanyítjuk, majd éterrel extraháljuk. Így 1,45 g 2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsavat visszanyerünk.

14. példa

2,2-dimetil-3-(α -bróm- β,β -diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-
-etilészter előállítása

1,95 g (0,01 mól) 2,2-dimetil-3-(β,β -diklór-vinil)-
-ciklobutanon 5 ml 5 % brómhidrogént tartalmazó széntetra-
kloriddal készített elegyéhez 25 °C-on 3,2 g (0,02 mól) bróm
5 ml széntetrakloriddal készített oldatát csepegtetjük. Az
elegyet 6 órán át keverjük, a képződött brómhidrogént nit-
rogéngázzal kihajtjuk, és a reakcióelegyet betöményítjük. A
maradék deuterokloroformban felvett NMR-szinképe vinilpropton-
-jelt nem mutat, ami összhangban van a diklórvinilcsoport
bromozásával. A maradékot 30 ml éterben feloldjuk, és az ol-
datot 0,7 g (kb. 0,03 mól) nátrium 30 ml száraz etanollal
készített oldatához csepegtetjük. A reakcióelegyet 60 °C-on
1 órán át állni hagyjuk, majd a 10. példában leírt módon
feldolgozzuk. 2,19 g (69 %) 2,2-dimetil-3-(α -bróm- β,β -di-
klór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-etilésztert kapunk.

Fp.: 85-90 °C/0,3 Hgmm.

Számított: Br 25,3 %, talált: Br 25,0 %.

15. példa

2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-
-m-fenoxibenzilészter előállítása

0,520 g (0,0226 mól) nátrium 10 ml száraz etanollal

készített oldatához nitrogén-légkör alatt 5,0 g (0,025 mól) m-fenoxibenzilalkoholt adunk, majd az etanolt vákuumban le-desztilláljuk. A maradékhoz 50 ml száraz toluolt adunk, majd vákuumban szárazra pároljuk. Ezt a műveletet még egyszer ismételjük. A maradék 30 ml száraz toluollal készített szuszpenziójához 15 °C-on 5,75 g (0,019 mól) 4-bróm-2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklobutanon 20 ml száraz toluollal készített elegyét csepegtetjük, és az elegyet 20 °C-on 6 órán át keverjük. Vékonyrétegkromatográfiai elemzés szerint az átalakulás teljes. A reakcióelegyet jég és hig sósav elegyében öntjük, a szerves fázist elválasztjuk, semlegesre mossuk, majd 100 g Kieselgelen át szűrjük. 5,12 g (60 %) 2,2-dimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-m-fenoxibenzilésztert kapunk. A vékonyrétegkromatográfiai elemzés és az NMR-szinkép adatai egyeznek, a 13. példa szerinti termékével.

16. példa

2,2,3-trimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-m-fenoxibenzilészter előállítása

A 13. példában leírt módon 10,3 g 2,2,3-trimetil-3-(α,β,β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsavat (0,04 mól) 5,8 g (0,048 mól) tionilkloriddal 50 ml száraz benzolban savkloriddá alakítjuk. A nyers savkloridhoz egymás után 25 ml benzolt, 15 ml piridint és 8,0 g (0,04 mól) m-fenoxibenzilalkoholt adunk. Az elegyet 20 °C-on 10 órán át állni hagyjuk, majd a 13. példában leírt módon feldolgozzuk, 16,2 g nyers észtert kapunk. A terméket Kieselgelen kromatografáljuk, majd frakcionáltan desztilláljuk. 13,1 g (74 %)

2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-
-m-fenoxibenzilésztert kapunk szintelen olaj alakjában.

Fp. 200-210 °C/0,1 - 0,15 Hgmm

IR (CCL₄) 1730 cm⁻¹ (CO)

NMR (CDCl₃): δ = 1,24 s (3H), 1,29 s (3H), 1,45 s (3H),
1,87 s és 1,99 s (1H), 5,10 s (2H) és
6,80-7,50 ppm (9H)

Elemzési adatok: C₂₂H₂₁Cl₃O₃ képletre

számított: C 60,08 % H 4,81 % Cl 24,19 %

talált: C 60,4 % H 4,65 % Cl 24,0 %

Az 1. példában leírtakkal analóg módon állítjuk elő a
következő vegyületeket:

17. példa

2,2-Dimetil-3-(β -[klór-fenil]-vinil)-ciklopropánkarbonsav,

Fp. 0,01-0,05 140-145 °C.

18. példa

2,2-Dimetil-3-(β , β -dibróm-vinil)-ciklopropánkarbonsav, cisz és
transz izomer 20/80 arányu keveréke.

19. példa

2,2-Dimetil-3-(β , β , β -tribróm-etil)-ciklopropánkarbonsav, izome-
rek keveréke.

20. példa

2,2-Dimetil-3-(α -klór-vinil)-ciklopropánkarbonsav, Op. 63-64 °C.

21. példa

2,2-Dimetil-3-(β -klór-vinil)-ciklopropánkarbonsav,

Fp. 0,15 91-93 °C (bombacső).

A 2. példában leírtakkal analóg módon állítjuk elő az alábbi vegyületet:

22. példa

2,2-Dimetil-3-(β , β -dibróm-vinil)-ciklopropánkarbonsav-etilészter, Fp._{0,1-0,2} 115-125 °C, Op. 79-81 °C.

A 13. példában leírtakkal analóg módon kapjuk az alábbi vegyületeket:

23. példa

2,2-Dimetil-3-(α -klór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-m-fenoxibenzilészter, Fp._{0,2} 205-210 °C (bombacső).

24. példa

2,2-Dimetil-3-(β -klór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-m-fenoxi-p-fluor-benzilészter, Fp._{0,15-0,2} 200-230 °C (bombacső).

25. példa

2,2-Dimetil-3-(β -klór-vinil)-ciklopropánkarbonsav-m-fenoxi-benzilészter, Fp._{0,2} 240-260 °C (bombacső).

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás (I) általános képletű, vinilcsoporttal helyettesített ciklopropánkarbonsavak és észtereik - ahol R^1 , R^2 és R^3 azonos vagy eltérő jelentésűek, és hidrogén- vagy halogénatomot, adott esetben halogénatommal szubsztituált fenil-csoportot jelentenek, R^4 és R^7 azonos vagy különböző jelentésűek, és hidrogénatomot, vagy 1-4 szénatomos alkil-csoportot jelentenek, R^5 és R^6 jelentése 1-4 szénatomos alkil-csoport, amikor is az R^5 és R^6 szubsztituensek a szomszédos szénatomokkal együtt többtagu, a gyűrűben legfeljebb 8 szénatomot

tartalmazó spirángyűrűt képezhetnek, és
 R^8 hidrogénatomot, 1-4 szénatomos alkil- vagy fenoxibenzil-
alkoholból származó csoportot jelent, mely adott esetben
halogénatommal lehet szubsztituálva -

a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y

a) valamely (II) általános képletű α -halogén-ciklobutanon-származékot - ahol $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ és R^7 jelentése a fenti és Hal halogénatomot jelent - valamely (III) általános képletű alkoholáttal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti és M alkáli- vagy alkáliföldfém-kationt jelent - adott esetben higitószer jelenlétében reagáltatunk, vagy

b) valamely (IV) általános képletű ciklobutanont - ahol $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ és R^7 jelentése a fenti - adott esetben higitószer jelenlétében halogénezünk, majd valamely (III) általános képletű alkoholáttal - ahol R^8 jelentése (III) általános képletű alkoholáttal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti - reagáltatjuk, vagy

c) valamely (V) általános képletű α -halogén-ciklobutanont - ahol R^4, R^5, R^6 és R^7 jelentése a fenti és R^{10} a), b) vagy c) általános képletű csoportot jelent, mely csoportokban R^1, R^2 és R^3 jelentése a fenti és Hal halogénatomot jelent - valamely (III) általános képletű alkoholáttal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti - adott esetben higitószer jelenlétében reagáltatunk, vagy

d) valamely (VI) általános képletű ciklobutanont - ahol R^4, R^5, R^6, R^7 és R^{10} jelentése a fenti - adott esetben higitószer jelenlétében halogénezünk, majd valamely (III)

általános képletű alkoholáttal ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti reagáltatjuk, vagy

e) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb csoportját alkotó (IA) általános képletű vegyületek előállítására - ahol R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 és R^8 jelentése a fenti és R^3 halogénatomot, jelent -

e_1) valamely (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsavat - ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 és R^7 jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom valamely (VIII) általános képletű alkoholal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti - adott esetben bázikus vagy savas katalizátorok és hígítószerke jelenlétében szükség esetén emelt hőmérsékleten reagáltatunk, vagy

e_2) valamely (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsavat, - ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , és R^7 jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom - szervetlen vagy szerves sav-halogeniddel reagáltatunk, majd a kapott ciklopropánkarbonsav-halogenidet adott esetben bázis jelenlétében valamely (VIII) általános képletű alkoholal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti-reagáltatjuk, vagy

e_3) valamely (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsav - ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 és R^7 jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom-alkálifém-, alkáliföldfém- vagy ammóniumsóját valamely (IX) általános képletű vegyülettel - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti és R^9 halogénatomot, metánszulfonoxi-, benzolszulfonoxi- vagy p-toluolszulfonoxicsoportot vagy $-O-SO_2-O-R^8$ általános kép-

letű csoportot jelent - reagáltatjuk, vagy

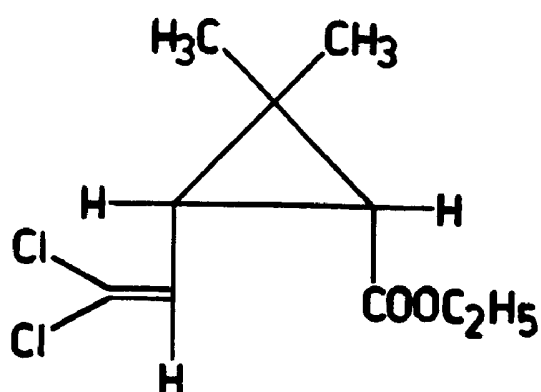
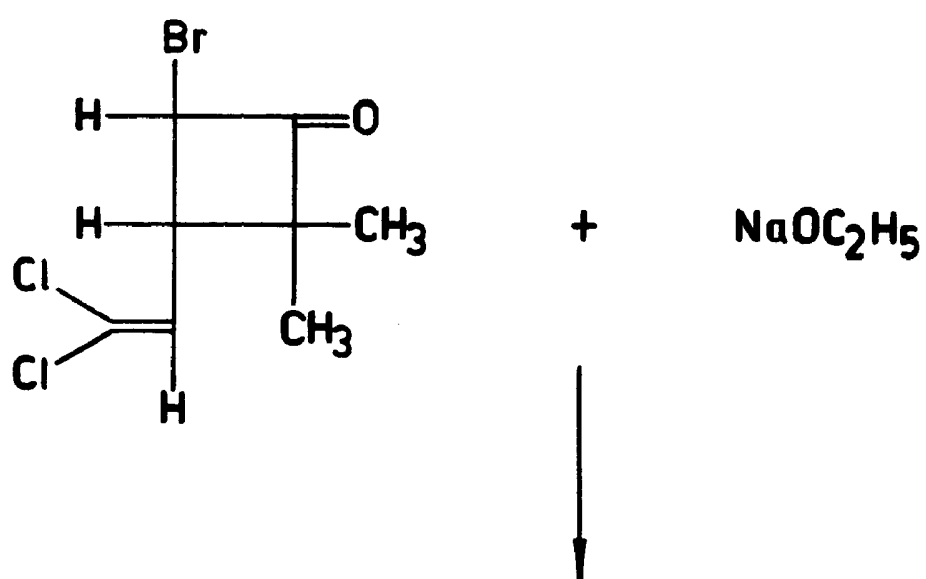
e₄) valamely (IA) általános képletű ciklopropánkarbonsav - ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 és R^7 jelentése a fenti és R^8 jelentése hidrogénatom-rövidszénláncu alkilészterét valamely (VIII) általános képletű alkohollal - ahol R^8 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti - adott esetben higitószer jelenlétében és bázikus katalizátor jelenlétében reagáltatjuk,

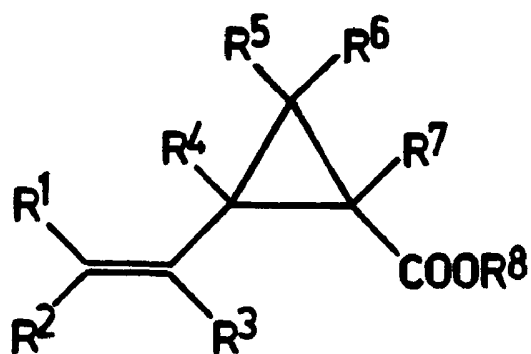
f) az R^8 helyén hidrogénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek - ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 és R^7 jelentése a fenti - előállítására,

f₁) valamely (II) általános képletű α -halogén-ciklobutanont - ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 és R^7 jelentése a fenti - adott esetben higitószer jelenlétében vizes bázissal reagáltatunk, vagy

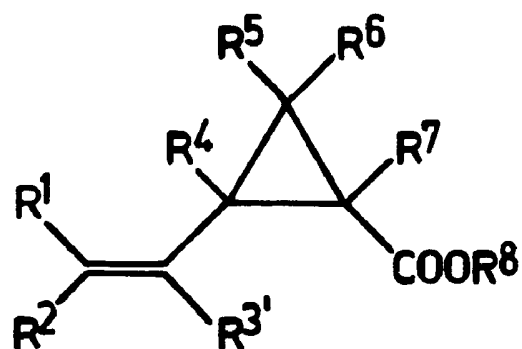
f₂) valamely (IV) általános képletű ciklobutanont - ahol R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 és R^7 jelentése a fenti - adott esetben higitószer jelenlétében halogénezünk, majd utána a kapott vegyületet vizes bázissal reagáltatjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal j e l l e m e z v e, hogy olyan (I) képletű vegyületet állítunk elő, melynek (I) képletében R^1 , R^2 és R^3 azonos vagy eltérő jelentésű, és halogénatomot vagy adott esetben klóratommal helyettesített fenil-csoportot jelent, R^4 és R^7 hidrogénatomot, R^5 és R^6 pedig metil-csoportot jelent.

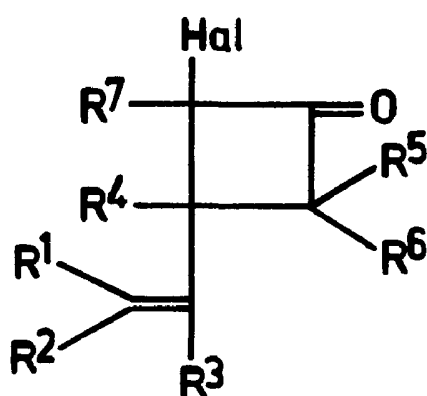




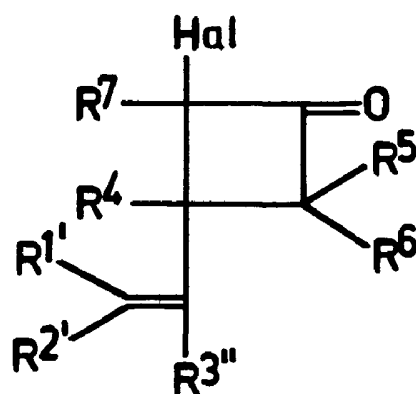
(I)



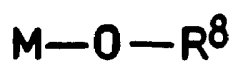
(IA)



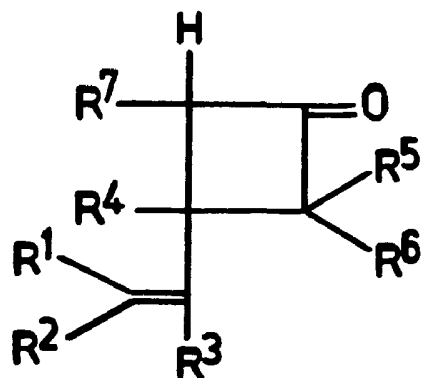
(II)



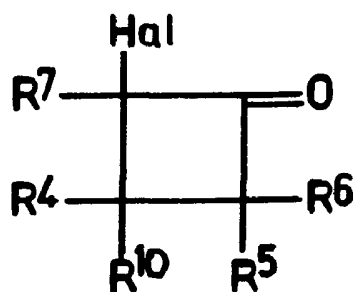
(IIA)



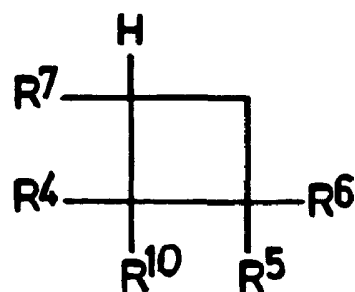
(III)



(IV)



(V)



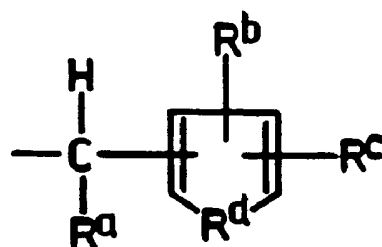
(VI)



(VIII)



(IX)



(X)

Kiadja az Országos Tárlalményi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Hímer Zoltán osztályvezető