



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 858559

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 15.09.77 (21) 2522552/23-04

(23) Приоритет — (32) 21.09.76

(31) 76 28279 (33) Франция

(51) М. Кл.³

С 07 С 69/747
С 07 В 9/00

Опубликовано 23.08.81, Бюллетень № 31

Дата опубликования описания 23.08.81

(53) УДК 547.29'26'
'512.02(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Жак Мартель, Жан Тессье и Жан-Пьер Демут
(Франция)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Руссель-Юклаф"
(Франция)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ
ЦИКЛОПРОПАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЛИ ИХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

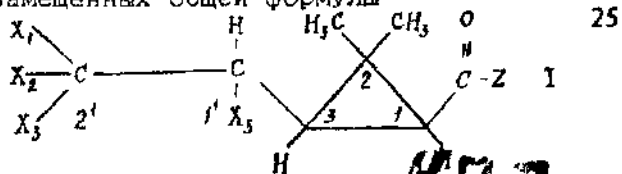
1

Изобретение относится к способам получения новых замещенных изомерных циклопропанкарбонновых кислот или их функциональных производных, которые могут быть использованы как различные средства воздействия на сорные растения, вредных насекомых и паразитов в сельском хозяйстве.

Известны различные замещенные циклопропановые кислоты и их функциональные производные, например 4-транс-5-бензил-3-метилфурилхризантемат и его аналоги, которые проявляют биологически активные свойства [1].

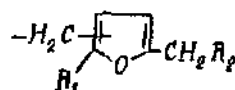
Цель изобретения — расширение круга замещенных циклопропанкарбонновых кислот и их функциональных производных для воздействия на вредные биологические объекты в сельском хозяйстве.

Поставленная цель достигается предлагаемым способом получения новых замещенных изомерных циклопропанкарбонновых кислот или их функциональных производных общей формулы



2

где X_1 — атом водорода, фтора, хлора, или брома;
 X_2 — совпадающее с X_1 , или отличное от него, и представляет собой атом фтора, хлора или брома;
 X_3 — атом хлора, брома и иода;
 Z — гидроксил, галоген или сложноэфирная группа OR,
где R — либо радикал бензил, который может быть замещен одним или несколькими радикалами, выбранными из группы алкил C_1-C_4 , алкенил C_2-C_6 , оксиалкенил C_2-C_6 , алкдиенил C_4-C_3 , диоксиметилен, бензил или галоген,
либо группа формулы

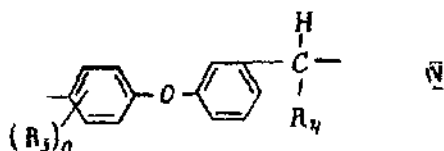


где R_1 — атом водорода или метил,
 R_2 — фенил или группа $-CH_2-C \equiv CH$, преимущественно 5-бензил-3-метилфурил,

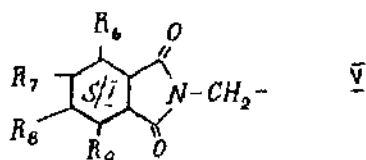
либо группа формулы



где R_3 - винил, пропен-1-ил, бута-1,3-диенил или бутен-1-ил, либо группа формулы

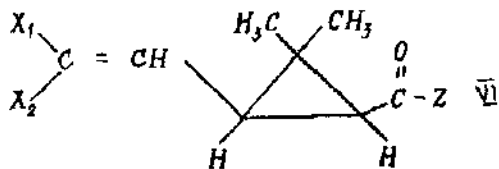


где R_4 - атом водорода, нитрильная или этилильная группа;
 R_5 - атом хлора или метил;
 n - число, равное 0, 1 или 2, преимущественно 3-феноксibenзиловая, α -циано-3-феноксibenзиловая или α -этинил-3-феноксibenзиловая группа, либо группа формулы



где R_6, R_7, R_8, R_9 - водород, атом хлора или метил;
 S/I - фенил или ди-гидро- или тетрагидрофенил.

Процесс ведут взаимодействием соединения общей формулы



в которой X_1, X_2 и Z имеют указанные значения, с хлорирующим или бромлирующим или йодирующим реагентом на двойную связь, используя в качестве указанных реагентов, преимущественно хлор, бром, иод.

Получаемые согласно изобретению соединения могут быть в виде 1R-цис-, 1R-транс-, 1S-цис-, 1S-транс-, d-цис-, d-транс-, d,l-цис-, d,l-транс-изомеров или в виде рацемической смеси, причем весовые соотношения стереоизомеров цис- и транс-структуры могут быть равными 20:80; 50:50; 80:20.

Наиболее целесообразной для получения является группа соединений, в которую входят следующие вещества (в виде отдельных изомеров или их смеси):

1. 1R-цис-2,2-Диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат [S]- α -циано-3-феноксibenзила.
5. 1R-цис-2,2-Диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат [S]- α -циано-3-феноксibenзила.
10. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(1',1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат [RS]- α -циано-3-феноксibenзила.
15. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат [RS]- α -циано-3-феноксibenзила.
20. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат [S]-1-оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-ила.
25. 1R-цис-2,2-Диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат-5-бензил-3-метилфурила.
30. 1R-цис-2,2-Диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат [S]-1-оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-ила.
35. 1R-цис-2,2-Диметил-3-[1',2',2',2'-тетрахлорэтил]-циклопропан-1-карбоксилат [RS]-аллетролона.
40. 1R-транс-2,2-Диметил-3-[2',2',2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил]-циклопропан-1-карбоксилат [S]-1-оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-ила.
45. 1R-цис-2,2-Диметил-3-[2',2',2',1'-тетрахлорэтил]-циклопропан-1-карбоксилат [RS]-аллетролона.
50. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоксилат [RS]- α -циано-3-феноксibenзила.
55. 1R-транс-2,2-Диметил-3-[2',2',2',2'-тетрахлорэтил]-циклопропан-1-карбоксилат-3-феноксibenзила.
60. 1R-цис-2,2-Диметил-3-[2',2',2',2'-тетрахлорэтил]-циклопропан-1-карбоксилат [S]-аллетролона.
65. 1R-цис-2,2-Диметил-3-[1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил]-циклопропан-1-карбоксилат [S]-аллетролона.
70. 1R-цис-2,2-Диметил-3-[1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил]-циклопропан-1-карбоксилат 3-феноксibenзила.
75. 1R-цис-2,2-Диметил-3-[2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил]-циклопропан-1-карбоксилат 5-бензил-3-метилфурила.
80. 1R-цис-2,2-Диметил-3-[2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил]-циклопропан-1-карбоксилат метил-3,4,5,6-тетрагидрофталимида.
85. d,l-цис-транс-2,2-Диметил-3-[2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил]-циклопропан-1-карбоксилат [RS]- α -циано-3-феноксibenзила.
90. 1R-транс-2,2-Диметил-3-[1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил]-циклопропан-1-карбоксилат 3-феноксibenзила.
95. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлорвинил)-циклопро-

пан-1-карбоксилат метил-3,4,5,6-тетрагидрофталимида.

21. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат 5-бензил-3-метилфури-ла.

22. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоксилат [S]-аллетролона.

23. 1R-цис-2,2-Диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат [RS]- α -циано-3-феноксибензила.

24. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат 3-феноксибензила.

25. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат [RS]- α -циано-3-феноксибензила.

26. 1R-цис-2,2-Диметил-3-[RS]-2-фтор-2'-хлор 2',1'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоксилат 3-феноксибензила.

Получаемые по предлагаемому способу кислоты или галондангидриды в случае необходимости могут быть проэтерифицированы соответствующими спиртами в присутствии катализатора.

Процесс галондирования ведут обычно в среде инертного растворителя, например уксусной кислоте, тетра-хлорметане, хлороформе, хлористом метиле.

Получение веществ, описываемых общей формулой I.

Пример 1. S- α -Циано-3-феноксибензиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты (изомеры А и В).

В 100 мл тетрахлорметана растворяют 7,57 г S- α -циано-3-феноксибензилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, прибавляют 2,4 г брома в растворе в 15 мл тетра-хлорметана, встряхивают в течение 45 мин при 20°C, концентрируют досуха под уменьшенным давлением, отделяют компоненты остатка (10 г) хроматографическим способом на силикагеле, элюируют из смеси 1:1 бензола и петролейного эфира ($T_{кип}$ 35-75°C) и вначале получают изомер А (4,12 г), а затем изомер В (4 г) S- α -циано-3-феноксибензилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-[1',2',2',2'-тетрабромэтил]-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Изомер А имеет следующие характеристики. $[\alpha]_D^{25} = -53^\circ\text{C}$ ($c = 0,5\%$, бензол).

Анализ: $C_{22}H_{19}Br_4NO_3$ (665,037).
Вычислено, %: С 39,73; Н 2,88;
Br 48,06; N 2,11.

Найдено, %: С 39,9; Н 2,9;
Br 48,2; N 2,1.

ИКС (хлороформ) и ЯМР подтверждают структуру названного эфира.

Спектр ЯМР. Пик при 1,25-1,33 ч./млн. водороды метиловых радикалов в положении 2-циклопропана; пик при 1,75-2,17 ч./млн. (водороды в положениях 1 и 3 циклопропана); пик 5,19-5,55 ч./млн. (водород в положении 1 боковой цепи); пик при 6,38 ч./млн. (бензиловый водород); пики от 6,91 до 7,59 ч./млн., соответствующие водородам ароматических ядер.

Изомер А самый подвижный при хроматографии в тонком слое.

Круговой дихроизм (диоксан). $\Delta\epsilon = -3$ при 224 мкм; $\Delta\epsilon = -4,5$ при 237 мкм; $\Delta\epsilon = -0,05$ при 290 мкм.

Изомер В имеет следующие характеристики. $[\alpha]_D^{25} = +111^\circ\text{C}$ ($c = 0,6\%$, бензол).

Анализ: $C_{22}H_{19}Br_4NO_3$ (665,037).
Вычислено, %: С 39,73; Н 2,88;
Br 48,06; N 2,11.

Найдено, %: С 39,8; Н 3,0;
Br 48,1; N 2,0.

ИКС (хлороформ) и ЯМР подтверждают структуру указанного эфира.

Спектр ЯМР. Пики при 1,24-1,40 ч./млн. (водороды метиловых радикалов в положении 2-циклопропана); пики от 1,83 до 2,25 ч./млн. (водороды в положении 1- и 2-циклопропана); пики при 3,98-5,20 ч./млн. (водород в положении 1 боковой цепи); пик при 6,39 ч./млн. (бензиловый водород); пики от 6,92 до 7,52 ч./млн., соответствующие водородам ароматических ядер.

Изомер В наименее подвижный при хроматографии в тонком слое.

Круговой дихроизм (диоксан). $\Delta\epsilon = -4,7$ при 223 мкм; $\Delta\epsilon = -4,2$ при 247 мкм.

Пример 2. S- α -Циано-3-феноксибензиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты (Изомеры А и В).

В 200 мл тетрахлорметана растворяют 17,06 г S- α -циано-3-феноксибензилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, вводят 6,55 г брома в растворе в 20 мл тетрахлорметана в течение около 10 мин, встряхивают в течение 48 ч при 20°C, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением и отделяют компоненты сырого остатка (23,8 г) хроматографией на силикагеле, элюируя смесью бензол - циклогексан (7:3), и получают 10,4 г изомера А (наиболее подвижного при хроматографии в тонком слое) и 10 г изомера В (наименее подвижного при хроматографии в тонком слое) S- α -циано-3-феноксибензилового эфира 1R-цис-2,2-дике-

тил-3-[2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил]-
-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Изомер А имеет следующие характеристики. $[\alpha]_D^{20} = -61^\circ\text{C}$ ($c = 0,5\%$, бензол).

Анализ: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{NO}_3$ (576,125).
Вычислено, %: С 45,85; Н 3,3;

Br 27,74; Cl 12,3; Н 2,4.

Найдено, %: С 45,8; Н 3,3;

Br 27,7; Cl 12,3; Н 2,3.

ИКС (хлороформ) и ЯМР подтверждает структуру указанного эфира.

Спектр ЯМР. Пики при 1,29 - 1,37 ч./млн. (водороды двойных метилов циклопропана); пик при около 2,05 ч./млн. (водороды в положениях 1- и 3-циклопропана); пики при 5,20-5,29-5,37-5,45 ч./млн. (водород, закрепленный на асимметрическом углероде боковой цепи); пик при 6,45 ч./млн. (бензиловый водород); пики от 7,0 до 7,6 ч./млн. (водороды ароматических ядер).

Круговой дихроизм (диоксан). $\Delta\epsilon = -3$ при 221 мкм (перегиб); $\Delta\epsilon = +0,14$ при 289 мкм (макс.).

Изомер В имеет следующие характеристики. $[\alpha]_D^{20} = +119^\circ\text{C}$ ($c = 1\%$, в бензоле).

Анализ: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{NO}_3$ (576,125).
Вычислено, %: С 45,86; Н 3,3;

Br 27,7; Cl 12,3; Н 2,4.

Найдено, %: С 46,2; Н 3,4;

Br 27,6; Cl 12,2; Н 2,3.

ИКС и ЯМР подтверждают структуру указанного эфира.

Спектр ЯМР. Пики при 1,25-1,38 ч./млн. (водороды двойных метилов циклопропана); пики от 1,87 до 2,3 ч./млн. (водороды в положениях 2- и 3-циклопропана); пики при 4,97-5,01-5,11-5,16 ч./млн. (водород на асимметрическом углероде боковой цепи); пик при 6,46 ч./млн. (бензиловый водород); пики от 7 до 7,67 ч./млн. (водороды ароматических ядер).

Круговой дихроизм (диоксан). $\Delta\epsilon = +9$ при 220-221 мкм (макс); $\Delta\epsilon = +0,23$ при 289 мкм (макс.).

Пример 3. 5- α -Циано-3-феноксибензиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-[(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. 1R-цис-2,2-диметил-3-[(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 450 мл тетрахлорметана вводят 19,4 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, прибавляют 10,4 г брома в растворе в 22 мл тетрахлорметана, встряхивают в течение 1 ч при 20°C , концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением и получают 31,4 г сырого продукта ($T_{пл} 145^\circ\text{C}$). Этот сырой продукт перекристаллизовывают в 110 мл тетрахлорметана и получают 22,12 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-

-циклопропан-1-карбоновой кислоты.
 $T_{пл} 150^\circ\text{C}$.

Этот продукт является смесью изомеров А и В, выявляющихся спектром ЯМР, который позволяет обнаружить соединение (соответствующее приблизительно 2/3 смеси), проявляющее пики при 1,31-1,43 ч./млн., соответствующие водородам двойных метилов, и пики от 5,33 до 5,66 ч./млн., соответствующие водороду на монобромированном асимметрическом углероде, и другое соединение (соответствующее приблизительно 1/3 смеси), дающее пики при 1,28-1,48 ч./млн., соответствующие водородам двойных метилов и пики от 4,24 до 5,34 ч./млн., соответствующие водороду на монобромированном, асимметрическом углероде.

Кроме того, смесь дает пики от 1,67 до 2,17 ч./млн. (водороды в положениях 1- и 3-циклопропана) и пик около 11,25 ч./млн. (подвижный водород кислотной функции).

Анализ полученной смеси ($T_{пл} 150^\circ\text{C}$) следующий: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Br}_4\text{O}_2$ (457,804).

Вычислено, %: С 20,99; Н 2,20;

Br 69,82.

Найдено, %: С 20,9; Н 2,2;

Br 70,2.

Стадия Б. Хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 179 мл петroleйного эфира ($T_{пл} 35-75^\circ\text{C}$) вводят 0,2 мл диметилформамида, 8,5 мл хлористого тионила, нагревают смесь с обратным холодильником, вводят 35,76 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)циклопропан-1-карбоновой кислоты в 150 мл хлористого метилена, встряхивают при нагревании в течение 2 ч с обратным холодильником, затем складывают, осушают и концентрируют перегонкой, прибавляют толуол, снова концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением и получают 38 г сырого хлорангидрида кислоты ($T_{пл} 88^\circ\text{C}$), который используют в следующей стадии.

Стадия В. 5- α -Циано-3-феноксибензиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В раствор 18,4 г 5- α -циано-3-феноксибензилового спирта в 100 мл бензола вводят 7,5 мл пиридина, а затем при 10°C в инертной атмосфере полученные в стадии В 38 г сырого хлорангидрида кислоты перемешивают в течение 15 ч при 20°C , прибавляют воду, встряхивают, отделяют органический слой декантацией, экстрагируют бензолом, промывают водой бензольные слои, а затем бикарбонатом натрия, водой, нормальным раствором соляной кислоты, водой, сушат, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, очищают остаток хроматографией на силикагеле и

получают 5- α -циано-3-феноксипбензиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в виде смеси изомеров А и В.

Аналогично предыдущим примерам получают соединения, описанные в следующих примерах.

Пример 4. RS- α -Циано-3-феноксипбензиловый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Это соединение получают действием брома на RS- α -циано-3-феноксипбензиловый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. Получают смесь изомеров А и В.

ИК спектр (хлороформ). Поглощения при 1740, 1586 и 1485 см^{-1} .

Спектр ЯМР. Пики при 1,20-1,26-1,35 ч./млн. (водороды метилов в положении 2-циклопропана); пики при 4,3-4,48-4,67 ч./млн. (водород в 1' этиловой цепи в положении 3-циклопропана); пик при 6,48 ч./млн. (водород на том же углероде, что и CEN); пики от 6,97 до 7,17 ч./млн. (водороды ароматических ядер).

Пример 5. RS- α -Циано-3-феноксипбензиловый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1,2-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Это соединение получают бромированием RS- α -циано-3-феноксипбензилового эфира 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. Получают смесь изомеров А и В.

ИК и ЯМР соответствуют структуре указанного вещества.

Спектр ЯМР. Пики при 1,20-1,26-1,32-1,35 ч./млн. (водороды метилов в положении 2-циклопропана); пики при 1,68-1,77 ч./млн. (водород в положении 1-циклопропана); пики при 1,95-2,42 ч./млн. (водород в положении 3-циклопропана); пики при 4,23-4,25-4,40-4,42-4,57 ч./млн. (водород в 1'-этиловой цепи в положении 3-циклопропана); пик при 6,48 ч./млн. (водород на том же углероде, что и CEN); пики от 7,0 до 1,67 ч./млн. (водороды ароматических ядер).

Пример 6. 5-1-Оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-иловый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

Это соединение получают бромированием 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в виде смеси изомеров А и В.

Спектр ЯМР. Пики от 1,30 до 1,40 ч./млн. (водороды метилов в положении 2-циклопропана); пики при 1,65-1,47 и 1,97 при 2,37 ч./млн. водороды в положении 1- и 3-циклопропана; пики при 4,30-4,47 и при 4,47-4,65 ч./млн. (водород в положении 1'-этила); пик при 9,53 ч./млн. (водород карбоксила).

Стадия Б. Хлорангидрид 1R-транс-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Действием хлористого тионила на 1R-транс-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновую кислоту, полученную в стадии А, получают хлорангидрид кислоты, употребляемый в следующей стадии. ИКС соответствует структуре указанного вещества.

Стадия В. 5-1-Оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-иловый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

При действии 5-1-оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-ола в присутствии пиридина на хлорангидрид кислоты, полученный в стадии Б, образуется 5-1-оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-иловый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, смесь изомеров А и В.

ИК и ЯМР подтверждают структуру указанного вещества.

Спектр ЯМР. Пики при 1,30-1,32-1,36 ч./млн. (водороды метилов 2-циклопропана); пики при 1,98-2,05 ч./млн. (водороды метила 3-аллетролона); пики при 4,83-5,25 ч./млн. (водороды конечного метилена аллильной цепи аллетролона); пики при 4,30-4,48 и при 4,48-4,67 ч./млн. (водороды в положении 1' побочной цепи этила 3-циклопропанового цикла); пики при 5,33-6,17 ч./млн. (водороды в положении 2' аллильной цепи аллетролона).

Пример 7. 5-Бензил-3-метилфуриловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. Изомеры А и В.

Этерификацией в присутствии пиридина, полученного в стадии Б примера 3, хлорангидрида кислоты 5-бензил-3-метилфурила получают

а) изомер А 5-бензил 3-метилфурилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. $[\alpha]_D^{20} = -104^\circ$ (с = 0,5%, бензол). Наиболее подвижный изомер при хроматографии в тонком слое.

Спектр ЯМР. Пики при 1,23-1,37 ч./млн. (водороды метилов 2-ци-

клопропана); пики при 1,65-2,03 ч./млн (водороды 1- и 3-циклопропана); пик при 3,92 ч./млн. (водороды метилена бензила); пик при 4,92 ч./млн (водороды метилена $\text{CO}_2\text{-CH}_2$); пики при 5,27-5,67 ч./млн. (водород в 1 цепи этила 3-циклопропана); пик при 5,96 ч./млн. (водород 4-фурила); пик при 7,25 ч./млн. (водороды фенила); пик при 7,35 ч./млн (водород 2-фурила).

Круговой дихроизм (диоксан). $\Delta\epsilon = -6,5$ при 2,17 мкм.

б) изомер В 5-бензил 3-метилфурилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, $[\alpha]_D^{25} = +84^\circ\text{C}$ ($c = 0,5\%$, бензол).

Спектр ЯМР. Пики при 1,20-1,42 ч./млн (водороды метилов 2-циклопропана); пики от 1,67 до 2,17 ч./млн (водороды 1- и 3-циклопропана); пик при 3,92 ч./млн (водороды метилена бензила); пик при 4,95 ч./млн (водороды метилена $\text{CO}_2\text{-CH}_2$); пики от 4,95 до 5,18 ч./млн. (водород в 1 цепи этила 3-циклопропана); пик при 7,25 ч./млн (водороды ароматического ядра бензила); пик при 7,33 ч./млн (водород 2-фурила).

Круговой дихроизм (диоксан). $\Delta\epsilon = +4,30$ при 247 мкм.

Пример 8. 5-1-Оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-иловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. (Изомеры А и В).

Этерифицируют 5-1-оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-ол, полученным в стадии В примера 3, хлорангидридом 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в присутствии пиридина и получают

а) изомер А 5-1-оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-илового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. $[\alpha]_D^{25} = -56^\circ\text{C}$ ($c = 0,6\%$, бензол).

Спектр ЯМР. Пики при 1,28-1,39 ч./млн. (водороды метилов 2-циклопропана); пик при 1,96 ч./млн. (водороды метилов 3-аллетролона); пики при 4,83-5,16 ч./млн. (водороды конечного метилена аллильной цепи); пики от 5,33 до 6,16 ч./млн. (водород в 1'-этильной цепи в положении 3-циклопропана и водорода в 2'-аллильной цепи).

Круговой дихроизм (диоксан). $\Delta\epsilon = +1,84$ при 332 мкм; $\Delta\epsilon = +2,06$ при 320 мкм; $\Delta\epsilon = -19$ при 225 мкм.

Изомер А наиболее подвижный при хроматографии в тонком слое.

б) изомер В 5-1-Оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-илового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой

кислоты. $T_{\text{пл}} 110^\circ\text{C}$. $[\alpha]_D^{25} = -81^\circ\text{C}$ ($c = 0,6\%$, бензол).

Спектр ЯМР. Пики при 1,27-1,47 ч./млн. (водороды метилов 2-циклопропана); пик при 2,07 ч./млн (водороды метила 3-аллетролона); пики от 4,83 до 5,33 ч./млн. (водород в 1' боковой цепи 3-циклопропана и водороды метилена в 2'-аллильной цепи); пики при 5,5-6,16 ч./млн. (водороды 2-аллильной цепи); пик при 5,15 ч./млн. (водорода 4-аллетролона).

Круговой дихроизм (диоксан). $\Delta\epsilon = +2,46$ при 332 мкм; $\Delta\epsilon = +2,76$ при 320 мкм; $\Delta\epsilon = +3,79$ при 250 мкм; $\Delta\epsilon = -14,7$ при 225 мкм.

Пример 9. 3-Феноксibenзиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. (Изомеры А и В).

Этерификацией в присутствии пиридина хлорангидрида 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты 3-феноксibenзиловым спиртом получают

а) изомер А 3-Феноксibenзилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. $T_{\text{пл}} 90^\circ\text{C}$. $[\alpha]_D^{25} = -106^\circ\text{C}$ ($c = 0,5\%$, бензол).

Спектр ЯМР. Пики при 0,92-1,37 ч./млн. (водороды метилов 2-циклопропана); пики при 1,67-2,08 ч./млн (водороды в положениях 1- и 3-циклопропана); пик при 5,08 ч./млн. (водороды метилена $\text{CO}_2\text{-CH}_2$); пики при 5,38-5,56 ч./млн. (водород в положении 1' этила 3-циклопропана); пики от 6,67 до 7,58 ч./млн. (водороды ароматического ядра).

Круговой дихроизм (диоксан). $\Delta\epsilon = -10$ при 218 мкм.

Изомер А наиболее подвижный при хроматографии в тонком слое.

б) изомер В 3-Феноксibenзилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. $[\alpha]_D^{25} = +61,5^\circ\text{C}$ ($c = 2,3\%$, бензол).

Спектр ЯМР. Пики при 1,22-1,42 ч./млн. (водороды метилов 2-циклопропана); пики от 1,67 до 2,08 ч./млн. (водороды в положениях 1- и 3-циклопропана); пики от 4,93 до 5,33 ч./млн (водород в положении 1- этила 3-циклопропана); пик при 5,15 ч./млн. (водороды метилена $\text{CO}_2\text{-CH}_2$); пики от 6,75 до 7,58 ч./млн (водороды ароматического ядра).

Круговой дихроизм (диоксан). $\Delta\epsilon = +4,6$ при 247 мкм.

Пример 10. 5-1-Оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-иловый эфир, 1R-транс-2,2-диметил-3-(2,2'-дихлор-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

Действием брома на 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновую кислоту получают 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновую кислоту, смесь изомеров А и В.

Спектр ЯМР. Пики при 1,17 - 1,37 ч./млн. (водороды метилов 2-циклопропана); пики от 1,65-1,73 до 1,93-2,03 ч./млн. (водороды 1-циклопропана); пики при 4,23-4,45 и при 4,45-4,62 ч./млн. (водород 1'-этила 3-циклопропана).

Стадия Б. Хлорангидрид 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Действием хлористого тионила на полученную в предыдущей стадии А кислоту получают хлорангидрид 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1777 см^{-1} .

Стадия В. S-1-Оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-иловый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Этерификацией в присутствии пиридина, полученного в стадии Б, хлорангидрида кислоты S-1-оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-олом получают S-1-оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-иловый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в виде смеси изомеров А и В.

Спектр ЯМР. Пики от 1,30 до 1,34 ч./млн. (водороды метилов циклопропана); пики от 1,63 до 3,0 ч./млн. (водороды 1- и 3-циклопропана); пик при 2,05 ч./млн. (водороды метила в положении 3-аллетролона); пики при 1,95-3,03 ч./млн. (водороды метилена 1-аллильной цепи); пики при 4,25-4,43-4,61 ч./млн. (водород 1'-этила 3-циклопропана); пик при 4,25 ч./млн. (водороды метилена в конечном положении аллильной цепи); пики от 4,83 до 5,41 ч./млн. (водород в положении 2-аллильной цепи); пик при 5,83 ч./млн. (водороды 4-аллетролона).

Пример 11. RS- α -циано-3-феноксибензиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. 1R-цис-2,2-Диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 30 см^3 тетрахлорметана вводят барботированием при $(-15)^\circ\text{C}$ 11,8 г хлора, а затем медленно прибавляют при $(-10)^\circ\text{C}$ 24 г раствора 1R-цис-

-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в 37 мл хлористого метилена, встряхивают 1,5 ч при 0°C и 2 ч при 25°C , концентрируют под уменьшенным давлением, очищают кристаллизацией из тетрахлорметана и получают 7,4 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. $T_{\text{пл}} 134^\circ\text{C}$ (смесь изомеров А и В).

Спектр ЯМР. Пики 1,32-1,44 и при 1,28-1,48 ч./млн. (водороды метилов 2-циклопропана); пики при 5,08 - 5,45 и при 4,67-5,0 ч./млн. (водород 1'-этильной цепи в положении 3-циклопропана); пик при 10,1 ч./млн. (водород карбоксила).

Стадия Б. Хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Действием хлористого тионила в присутствии пиридина на полученную в предыдущей стадии А кислоту получают хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, употребляемый в данном виде в следующей стадии.

Стадия В. RS- α -циано-3-феноксибензиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Этерификацией RS- α -циано-3-феноксибензилового спирта в присутствии пиридина полученным в предыдущей стадии Б хлорангидридом кислоты получают RS- α -циано-3-феноксибензиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, смесь изомеров А и В.

Спектр ЯМР. Пики при 1,23 - 1,52 ч./млн. (водороды метилов 2-циклопропана); пики от 1,77 до 2,11 ч./млн. (водороды 1- и 3-циклопропана); пики при 4,72-4,88 и при 5,02 - 5,21 ч./млн. (водород в 1'-побочной этильной цепи в положении 3-циклопропана); пики от 6,40 до 6,43 ч./млн. (водород на том же углероде, что и CEN); пики от 6,94 до 7,66 ч./млн. (водороды ароматических ядер).

Пример 12. S-1-Оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-иловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Этерификацией полученного в стадии Б примера 11 хлорангидрида кислоты S-1-оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-олом получают S-1-оксо-2-аллил-3-метилциклопент-2-ен-4-иловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, смесь изомеров А и В.

Стадия В. RS- α -Циано-3-фенокси-бензиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-

-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Этерификацией в присутствии пиридина, полученного в предыдущей стадии В, хлорангидрида кислоты $RS-\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловым спиртом получают смесь изомеров А и В.

Пример 16. $RS-\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В смесь 40 мл петролейного эфира ($T_{кип} 35-70^\circ C$), и 10 мл хлористого тионила вводят 8,9 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, нагревают с обратным холодильником, выдерживают нагревание в течение 3 ч, удаляют петролейный эфир и избыток хлористого тионила перегонкой и получают сырой хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия В. $RS-\alpha$ -Циано-3-феноксibenзиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В смесь 5 мл бензола и 10 мл пиридина вводят 7 г α -циано-3-феноксibenзилового спирта, прибавляют при $0^\circ C$ в течение около 15 мин полученный в стадии А сырой хлорангидрид кислоты в растворе в 40 мл бензола, встряхивают при $20^\circ C$ в течение 16 ч, подкисляют до pH 1 разбавленным водным раствором соляной кислоты, экстрагируют бензолом, промывают водой органический слой, сушат сернокислым магнием и концентрируют досуха бензольный раствор. Остаток хроматографируют на силикагеле, элюируя бензолем, и получают 7,33 г $RS-\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Анализ: $C_{22}H_{19}O_5NBr_4$ (665,05).
Вычислено, %: C 39,73; H 2,88,
N 2,10; Br 48,06.

Найдено, %: C 39,7; H 3;
N 2,2; Br 47,4.

Инфракрасный спектр (хлороформ). Поглощение при 1743 см^{-1} , свойственное карбонилу, поглощения при 1613, 1588, 1477 см^{-1} , свойственные ароматическим ядрам.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 230 мкм ($E_1 = 194$);
Перегиб при 270 мкм ($E_1 = 36$);
Максимум при 278 мкм ($E_1 = 37$);
Перегиб при 285 мкм ($E_1 = 28$).

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,23-1,5 ч./млн., свойственные водородам двоянных метилов, пики при 1,83-2,16 ч./млн., свой-

ственные водородам циклопропила; пики при 4,82-5,5 ч./млн., свойственные водороду в положении 1' замещенной побочной этильной цепи; пики при 6,37-6,42 ч./млн., свойственные водороду на том же углероде, что и группа $-C\equiv N$; пики при 6,83-7,58 ч./млн., свойственные водородам ароматических ядер.

Употребляемая в стадии А 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота может быть получена следующим образом.

В 30 мл тетрахлаорметана вводят 5 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, в течение 30 мин прибавляют раствор 0,9 мл брома в 10 мл тетрахлаорметана, встряхивают в течение 1,5 ч, концентрируют досуха под уменьшенным давлением и получают 8,9 г сырой 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Пример 17. 3-феноксibenзиловый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

20 мл бензола растворяют 5 г хлорангидрида [1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, 2,4 г 3-феноксibenзилового спирта, охлаждают до $0^\circ C$, постепенно вводят 4 мл пиридина, встряхивают в течение 48 ч при $20^\circ C$, выливают реакционную смесь в водный раствор соляной кислоты, экстрагируют бензолом, промывают бикарбонатом натрия, водой, сушат сернокислым натрием и концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением. Получают 6,2 г остатка, который хроматографируют на силикагеле, элюируя смесью петролейного эфира ($T_{кип} 35-75^\circ C$) и этилового эфира (9/1), и собирают таким образом 3,68 г 3-феноксibenзилового эфира 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, (смесь изомеров А и В).

Анализ: $C_{22}H_{19}O_5NBr_4$ (640,03).
Вычислено, %: C 39,41; H 3,15;
Br 49,94.

Найдено, %: C 39,9; H 3,2;
Br 50,2.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1728 см^{-1} , свойственное карбонилу, поглощения при 1615-1590-1490 см^{-1} , свойственные ароматическим ядрам.

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,26-1,29-1,35 ч./млн., свойственные водородам двоянных метилов; пики при 2,00-2,33 ч./млн., свойственные водороду в положении 1-циклопропила; пики при 1,70-1,79 ч./млн., свойственные водороду в положении 3-циклопропила, пики при 4,31-4,38-4,50-4,67 ч./млн..

свойственные водороду в положении 1-замещенной, побочной этильной цепи; пики при 5,17-5,20 ч./млн., свойственные водородам метилена бензила, пики при 6,92-7,58 ч./млн., свойственные водородам ароматических ядер.

Исходный хлорангидрид 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2,1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты получают следующим образом.

Стадия А. 1R-транс-2,2-Диметил-3-(2',2',2,1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

Взаимодействию подвергают бром и 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2,1'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновую кислоту аналогично примеру 16 и получают 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2,1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновую кислоту, (смесь изомеров А и В).

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ). Пики от 1,30 до 1,40 ч./млн. (водороды метилов 2-циклопропила), пики при 1,65-1,74 и при 1,94-2,37 ч./млн. (водороды 1- и 3-циклопропила); пики при 4,30-4,47 и при 4,47-4,65 ч./млн. (водород 1-этила), пик при 9,63 ч./млн. (водород карбоксила).

Стадия В. Хлорангидрид 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2,1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Действием хлористого тионила на полученную в стадии А кислоту аналогично примеру 16 получают хлорангидрид 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2,1'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Пример 18. 3-Феноксibenзиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2,1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. 1R-цис-2,2-Диметил-3-(2',2',2,1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 30 мл тетрахлорметана барботируют хлор до насыщения (растворяют 11,8 г), вводят в течение около 30 мин раствор 16,7 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в 40 мл хлористого метилена при температуре ниже 0°C, встряхивают в течение 24 ч при 0°C, доводят температуру смеси (реакционной) до 25°C, встряхивают в течение 3 ч при этой температуре, удаляют избыток хлора барботажем азота, очищают остаток хроматографией на силикагель, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (8:2), кристаллизуют из петролейного эфира ($T_{\text{кип}} 35-75^\circ\text{C}$) и получают 3,14 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2,1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, $T_{\text{пл}} 144^\circ\text{C}$.

Анализ: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{O}_2$ (279,98).

Вычислено, %: С 34,3, Н 3,6,

СЭ 50,6.

Найдено, %: С 34,4, Н 3,7;

СЭ 50,3.

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,26-1,42 и при 1,30 - 1,42 ч./млн., свойственные водородам сдвоенных метилов, пики при 4,67-5,17 ч./млн. и от 5,08 до 5,43 ч./млн. свойственные водороду в положении 1-замещенной боковой этильной цепи; пики от 1,67 до 2,0 ч./млн., свойственные водородам циклопропила; пик при 10,2 ч./млн., свойственный гидроксиду карбоксила.

Стадия В. Хлористый ангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(2,2,2,1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В смесь 60 см³ петролейного эфира ($T_{\text{кип}} 35-70^\circ\text{C}$) и 8,7 см³ хлористого тионила вводят 6,75 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2,1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, нагревают реакционную смесь с обратным холодильником, выдерживают при кипении в течение 4,5 ч, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, прибавляют бензол, концентрируют досуха и получают хлорангидрид (сырой) 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2,1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, употребляемый в следующей стадии.

Стадия В. 3-Феноксibenзиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2,1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Растворяют сырой хлорангидрид кислоты в 60 мл бензола, вводят при 75°C 5,2 г 3-феноксibenзилового эфира в растворе в 50 мл бензола, а затем 2,6 мл пиридина, встряхивают в течение 16 ч при 20°C, выливают реакционную смесь в смесь воды и соляной кислоты, экстрагируют этиловым эфиром и после концентрации досуха эфирного раствора получают 11 г остатка, который хроматографируют на силикагеле, элюируя смесью бензол-циклогексан (1:1), кристаллизуют из эфира и получают первую фракцию в 4,6 г 3-феноксibenзилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2,1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

$T_{\text{пл}} 86^\circ\text{C}$. $d_4^{20} = -86,5^\circ\text{C}$ ($c=0,5\%$, бензол).

Анализ: $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{O}_3$ (462,20).

Вычислено, %: С 54,56, Н 4,36;

СЭ 30,68.

Найдено, %: С 54,9, Н 4,5;

СЭ 30,3.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 226 мкм $E_1 = 228$;

Перегиб при 266 мкм $E_1 = 36$,

Максимум при 271 ммк $E_1' = 41$

Максимум при 277 ммк $E_1' = 40$.

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,27 - 1,4 ч./млн., свойственные водородам сдвоенных метилов изомера А; пик при 5,13 ч./млн., свойственный водородам группы $-C-OCH_2-$ изомера А; пики при 5,27-5,43 ч./млн. водорода в положении 1-побочной этиловой цепи изомера А; пики при 1,23-1,40 ч./млн., свойственные водородам сдвоенных метилов изомера В; пик при 5,18 ч./млн., свойственный водородам группы $-C-OCH_2-$ изомера В;

пики при 4,83-5,17 ч./млн., свойственные водороду в положении 1-побочной этиловой цепи изомера В; пики при 1,61-2,03 ч./млн., свойственные водородам циклопропила; пики при 6,92-7,58 ч./млн., свойственные водородам ароматических ядер.

Этот спектр ЯМР показывает, что соединение содержит около 9/10 изомера А и 1/10 изомера В.

Продолжая хроматографию, получают после кристаллизации из эфира вторую фракцию в 3,3 г 3-феноксибензилрового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

$T_{пл} 62^\circ C$. $[d]_D^{20} = -9^\circ C$ ($c = 1\%$, бензол).

Инфракрасный спектр (хлороформ). Поглощение при 1725 см^{-1} , свойственное карбонилу; поглощения при 1615 - 1590-1490 см^{-1} , свойственные водородам ароматических ядер.

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ). Пики при 1,23-1,41 ч./млн., свойственные водородам сдвоенных метилов изомера В; пики при 4,83-5,17 ч./млн., свойственные водороду в положении 1-этиловой боковой цепи изомера В; пик при 5,2 ч./млн., свойственный водородам группы $-C-O-CH_2-$ изомера В;

пики при 1,28-1,4 ч./млн., свойственные водородам сдвоенных метилов изомера А; пики при 5,27-5,43 ч./млн., свойственные водороду в положении 1-этиловой боковой цепи изомера А; пик при 5,13 ч./млн., свойственный водородам группы $-C-O-CH_2-$ изомера А;

пики при 1,58-2,08 ч./млн., свойственные водородам циклопропила; пики при 6,9-7,16 ч./млн., свойственные водородам ароматических ядер.

Спектр ЯМР показывает, что соединение содержит около 3/5 изомера В и 2/5 изомера А.

Пример 19. RS- α -Циано-3-феноксибензилро-1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Употребляют 5,4 г соответствующей 1R-цис-кислоты и действуют аналогично стадии В примера 18.

Стадия Б. RS- α -Циано-3-феноксибензилро-1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Полученный в стадии А данного примера хлорангидрид кислоты растворяют в 50 мл бензола, вводят при $5^\circ C$ раствор 4,6 г RS- α -циано-3-феноксибензилрового спирта в 30 мл бензола, а затем 2,2 мл пиридина, встряхивают в течение 48 ч при комнатной температуре, выливают реакционную смесь в смесь воды и соляной кислоты, экстрагируют раствор досуха, хроматографируют остаток на силикагеле, элюируя смесью бензол - циклогексан (1:2), и получают 4,7 г RS- α -циано-3-феноксибензилрового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

$[d]_D^{20} = -56,5^\circ C$ ($c = 0,4\%$, бензол).

Анализ: $C_{21}H_{19}Cl_4NO_3$ (487,22).

Вычислено, %: C 54,23; H 3,93;

Cl 29,11; N 2,87.

Найдено, %: C 54,3; H 3,8;

Cl 29,0; N 2,8.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 227 ммк ($E_1' = 225$);

Перегиб при 268 ммк ($E_1' = 35$);

Перегиб при 272 ммк ($E_1' = 38$);

Максимум при 278 ммк ($E_1' = 43$);

Перегиб при 284 ммк ($E_1' = 33$).

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,22-1,43 ч./млн., свойственные водородам сдвоенных метилов; пики при 1,67-2,08 ч./млн., свойственные водородам циклопропила; пики при 4,83-6,47 ч./млн., свойственные водороду в положении 1-замещенной боковой этиловой цепи; пики при 6,38-6,46 ч./млн., свойственные водороду на том же углероде, что и группа $C\equiv N$; пики при 6,92-7,58 ч./млн., свойственные водородам ароматических ядер.

Пример 20. RS-Аллетролоновый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Его получают, как в стадии В примера 18, исходя из 7 г соответствующей 1R-цис-кислоты.

Стадия Б. RS-Аллетролоновый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Растворяют полученный в стадии А данного примера хлорангидрид кислоты в 20 мл бензола, вводят при $5^\circ C$ раствор 4 г аллетролона

в 15 мл бензола, а затем 2,55 мл пиридина, встряхивают в течение 18 ч при 20°C, выливают в смесь воды и соляной кислоты, экстрагируют эфиром, концентрируют досуха эфирный раствор, хроматографируют остаток на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (9:1), и получают 8 г RS-аллетролоноворого эфира IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

$[\alpha]_D^{20} = -54,7^\circ$ (с = 0,5%, хлороформ).

Анализ: $C_{17}H_{20}Cl_4O_3$ (414,15).

Вычислено, %: C 49,30; H 4,87;

Cl 34,24.

Найдено, %: C 49,5; H 4,9;

Cl 34,1.

УФ спектр (этанол). Максимум при 227 мкм ($E_1' = 334$).

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,31-1,42 ч./млн., свойства водородов сдвоенных метилов; пики при 1,67-2,17 ч./млн., свойства водородов циклопропила; пики при 4,82-6,17 ч./млн., свойства водородов в положении 1-замещенной боковой этиловой цепи.

Пример 21. RS- α -Циано-3-феноксибензиловый эфир IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. IR-транс-2,2-Диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 30 мл тетрахлорметана растворяют при -10°C 13,25 г хлора, прибавляют в около 15 мин 18,8 г IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в растворе в 30 мл хлористого метилена, причем на реакционном сосуде находится холодильник, в котором циркулирует жидкость при -60°C для конденсации хлора, который не реагировал, встряхивают в течение 1,5 ч при -10°C, а затем в течение 1,5 ч - при 0°C, удаляют избыток хлора при 20°C, барботируя азот, концентрируют досуха под уменьшенным давлением, очищают остаток хроматографическим способом на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (7:3), и получают 23 г IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, употребляемой в данном виде в следующей стадии.

Стадия Б. Хлорангидрид IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В смесь 30 мл петroleйного эфира ($T_{кип} 35-75^\circ C$) и 16 мл хлористого тиомила вводят 12,276 г полученной в стадии А кислоты и нагревают с обратным холодильником, выдерживают рефлюкс в течение 4,5 ч, концентрируют

досуша перегонкой под уменьшенным давлением, прибавляют бензол, концентрируют заново досуха и получают хлорангидрид RS-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, употребляемый в данном виде в следующей стадии.

Стадия В. RS- α -Циано-5-феноксибензиловый эфир IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

К полученному в стадии Б хлорангидриду кислоты прибавляют 25 мл бензола, быстро прибавляют при 5°C раствор 10,5 г RS- α -циано-3-феноксибензилового спирта в 20 мл бензола, быстро вводят 4,5 мл пиридина, встряхивают в течение 16 ч при 20°C, выливают реакционную смесь в смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют этиловым эфиром, промывают водой эфирные слои, сушат их, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, хроматографируют остаток на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (90:10), и получают 14,18 г RS- α -циано-3-феноксибензилового эфира IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

$[\alpha]_D^{20} = -22,5^\circ$ (с = 0,5%, бензол).

Анализ: $C_{21}H_{20}Cl_4NO_3$ (487,21).

Вычислено, %: C 54,2; H 3,9; N 2,9;

Cl 29,1

Найдено, %: C 54,0; H 4,0; N 2,7;

Cl 29,0.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1742 cm^{-1} , свойственное карбонилу; поглощения при 1610, 1584, 1484 cm^{-1} , свойственные ароматическим ядрам.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 230 мкм ($E_1' = 230$);

Перегиб при 267 мкм ($E_1' = 41$);

Перегиб при 271 мкм ($E_1' = 44$);

Максимум при 277 мкм ($E_1' = 49$);

Перегиб при 283 мкм ($E_1' = 37$);

Перегиб при 305 мкм ($E_1' = 4$).

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,22-1,42 ч./млн., свойства водородов группы метил; пики от 1,50 до 2,50 ч./млн., свойства водородов циклопропила; пики от 3,66 до 4,41 ч./млн., свойства водородов в положении 1 боковой цепи, пик при 6,5 ч./млн., свойственный водороду на углероде в α -СЕН; пики от 7,00 до 7,66 ч./млн., свойства водородов ароматических ядер.

Пример 22. 3-Феноксибензиловый эфир IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Получают, как и в примере 21, исходя из 10,4 г кислоты, растворяют полученный хлорангидрид кислоты в 30 мл бензола и получают 37,2 мл бензолового раствора хлорангидрида кислоты.

Стадия Б. 3-Феноксibenзиловый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 18,6 мл полученного раствора хлорангидрида кислоты вводят при 0°C 4 г 3-феноксibenзилового спирта в растворе в 15 мл бензола, прибавляют 2 мл пиридина, встряхивают в течение 18 ч при 20°C, выливают реакционную смесь в смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют этиловым эфиром, промывают водой органический слой, сушат сернокислым магнием, фильтруют и концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением. Остаток (8,6 г) очищают хроматографически на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (95:5), а затем смесью циклогексан - бензол (5:5).

Анализ: $C_{27}H_{20}Cl_4O_3$ (462,20).

Вычислено, %: C 54,6; H 4,4;

ср 30,7.

Найдено, %: C 55,2; H 4,5,

ср 29,4.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1728 см⁻¹, собственные C=O; поглощения при 1615-1587 см⁻¹, собственные водородам ароматических ядер.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 227 мкм ($E_1' = 245$);

Перегиб при 266 мкм ($E_1' = 36$);

Максимум при 272 мкм ($E_1' = 42$);

Максимум при 277 мкм ($E_1' = 40$);

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,19-1,33 ч./млн., собственные водородам сдвоенных метилов; пики 1,66-2,25 ч./млн., собственные водородам циклопропила; пики 4,0-4,41 ч./млн., собственные водороду в положении 1'-замещенной боковой этиловой цепи; пик при 5,18 ч./млн., свойственный метилу бензилового радикала; пики при 6,83-7,67 ч./млн., собственные водородам ароматических ядер.

Пример 23. 5-Аллетролоновый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Получают, как в стадии Б примера 21, исходя из 10,4 г соответствующей 1R-транс-кислоты.

Стадия Б. 5-Аллетролоновый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Полученный в стадии А хлорангидрид кислоты растворяют в 30 мл бензола и получают 36,2 мл раствора хлорангидрида кислоты (раствор А).

В 18,6 мл, охлажденного до 5°C раствора А вводят 3,2 г 5-аллетролона в растворе в 15 мл бензола, встряхивают, прибавляют 2 мл пиридина, встряхивают в течение 16 ч при 20°C, выливают реакционную смесь в смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют эфиром, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, очищают остаток хроматографическим способом на силикагеле экстрагируют эфиром, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, очищают остаток хроматографическим способом на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (80:10), и получают 4,56 г 5-аллетролонового эфира 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2',2',1'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. Т_{пл} 85°C.

Анализ: $C_{27}H_{20}Cl_4O_3$ (414,16).

Вычислено, %: C 49,3; H 4,8;

ср 34,2.

Найдено, %: C 49,0; H 4,8;

ср 35,5.

Инфракрасный спектр (хлороформ).

Поглощения при 170 см⁻¹ и 1730 см⁻¹, свойства C=O; поглощения при 1655 и 1538 см⁻¹, свойства C=C; поглощения при 918, 992 см⁻¹, свойства -C≡CH₂.

УФ спектр (этанол).

Максимум при 227-228 мкм ($E_1' = 357$).

Максимум при 270 мкм ($E_1' = 8$)

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,32-1,37 ч./млн., свойства водородам сдвоенных метилов; пик при 2,08 ч./млн., свойственный водородам метила в положении 2-аллетролона; пики при 2,98 - 3,08 ч./млн., свойства водородам метилена аллильной цепи аллетролона, смежного с циклом; пики при 4,12-4,23 и 4,28-4,39 ч./млн., свойства водороду в положении 1'-замещенной боковой этильной цепи; пики при 4,83-5,25 ч./млн., свойства конечному метилу аллильной цепи аллетролона; пики от 5,5 до 6,17 ч./млн., свойства водороду на углероде в положении 1-аллетролона и водороду углерода в положении β-аллильной цепи аллетролона.

Пример 24. 3-Феноксibenзиловый эфир 1R-дис-2,2-диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В раствор 4,65 г хлорангидрида 1R-дис-2,2-диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты и 2,40 г 3-феноксibenзилового спирта в 20 мл бензола вво-

дят постепенно при 0°C 4 мл пиридина, встряхивают в течение 17 ч, выливают реакционную смесь в водный раствор соляной кислоты, экстрагируют бензолом, промывают органический слой насыщенным раствором бикарбоната натрия, водой, сушат сернокислым магнием и концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением.

Остаток хроматографируют на силикагеле, элюируя смесью петролейный эфир (Т_{кип} 35-75°C) - этиловый эфир (9:1), и получают 2,37 г 3-феноксibenзильного эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлор)-циклопропан-1-карбоновой кислоты (смесь изомеров А и В). (Т_{пл} 75°C).

Анализ: C₂₄H₂₀Br₂Cl₂O₃ (551,11).

Вычислено, %: С 45,76; Н 3,65;

Br 29,0; Cl 12,86.

Найдено, %: С 45,8; Н 3,6;

Br 28,5; Cl 12,9.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1725 см⁻¹, собственное карбонилу; поглощения при 1615-1590-1492 см⁻¹, собственные ароматическим ядрам,

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,25 - 1,37 и 1,22 - 1,39 ч./млн., собственные водородам сдвоенных метилов; пики при 1,75 - 2,17 ч./млн., собственные водородам циклопропила; пики при 5,1-5,16 ч./млн., собственные водородам метилена бензильного радикала; пики при 5,0 - 5,42 и 5,35 - 5,53 ч./млн., собственные водороду в положении 1'-замещенной боковой этильной цепи; пики при 6,83 - 7,59 ч./млн., собственные водородам ароматических ядер.

Спектр ЯМР показывает, что соединение состоит на 2/3 из изомера А и на 1/3 из изомера В.

Пример 25. 5-Аллетролоновый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Хлорангидрид получают аналогично примеру 24, исходя из 3,6 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты (получают 4 г хлорангидрида кислоты).

Стадия В. 5-Аллетролоновый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 40 мл бензола растворяют 4 г полученного в стадии А хлорангидрида кислоты и 1,75 г 5-аллетролона, вводят при 0°C смесь 2 мл пиридина и 2 мл бензола, встряхивают в течение 24 ч при 20°C, выливают реакционную смесь в смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют бензо-

лом, промывают органический слой насыщенным водным раствором бикарбоната натрия, водой, сушат сернокислым натрием и концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением. Остаток 5,1 г очищают хроматографически на силикагеле, элюируя смесью бензол - этиловый эфир уксусной кислоты (97:3), и получают 4,25 г 5-аллетролонового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Анализ: C₂₇H₂₀Br₂Cl₂O₃ (503,07).

Вычислено, %: С 40,58; Н 4,0;

Br 31,76; Cl 14,09.

Найдено, %: С 41,3; Н 4,1;

Br 31,0; Cl 14,2.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1718 см⁻¹, собственное С=О; поглощения при 1655, 1638 см⁻¹, собственные С=С; поглощения при 918-997 см⁻¹ собственные -СН=СН₂.

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,25-1,28 и 1,39-1,42 ч./млн., собственные водородам сдвоенных метилов; пики при 1,95-2,07 ч./млн., собственные водородам метила 3-аллетролона; пики при 4,83-6,17 ч./млн., собственные водородам конечного метилена аллильной боковой цепи аллетролона; пики при 4,83-6,17 ч./млн., собственные водороду в положении 1'-замещенной боковой этильной цепи; пик при 5,75 ч./млн., собственный водороду в положении 4'-аллетролона.

Пример 26. 5-Бензил-3-фурилметильный эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Хлорангидрид получают аналогично примеру 24, исходя из 10 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия Б. 5-Бензил-3-фурилметильный эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Полученный в предыдущей стадии А хлорангидрид кислоты растворяют в бензоле и получают 27 мл раствора хлорангидрида кислоты (раствор А).

В раствор 2,9 г 5-бензил-3-фурилметилового спирта в 15 мл бензола вводят 12 мл раствора А хлорангидрида кислоты, охлаждают до 0°C, вводят 3 мл пиридина, встряхивают в течение 48 ч при 20°C, выливают на смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют бензолом, затем после обычных обработок концентрируют досуха перегонкой. Остаток очищают хроматографически на силикагеле, элюируя

смесью петролейный эфир ($T_{\text{кип}} 35-75^\circ\text{C}$)-эфир (95:5), а затем смесью петролейный эфир ($T_{\text{кип}} 35-75^\circ\text{C}$) - эфир (9:1) и получают 2,2 г 5-бензил-3-фурилметилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-5-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

$[\alpha]_D^{20} = -57,5^\circ\text{C}$ ($c = 0,4\%$, бензол).

Анализ: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$ (539,104).

Вычислено, %: C 44,56; H 3,74;

Br 29,04; Cl 13,15.

Найдено, %: C 44,9; H 3,8;

Br 29,1; Cl 13,3.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 252 мкм ($E_1' = 20$);

Перегиб при 258 мкм ($E_1' = 15$);

Перегиб при 264 мкм ($E_1' = 11$);

Перегиб при 268 мкм ($E_1' = 9$).

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1720 см^{-1} , свойственное карбонилу; поглощения при 1600, 1522, 1493 см^{-1} свойственные -C=C- и ароматическому ядру.

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ). Пики при 1,23-1,35 и 1,20-1,38 ч./млн., свойственные водородам метилов в положении 2-циклопропила; пики при 1,67-2,17 ч./млн., свойственные водородам циклопропила; пик при 3,93 ч./млн., свойственный водородам метилена бензильного радикала; пики при 4,93-5,0 ч./млн., свойственные водородам на углероде, смежном карбоксилу; пики при 6,02-6,1 ч./млн., свойственные водороду в положении 3-фуранового ядра; пики при 4,83-5,16-5,33-5,58 ч./млн., свойственные водороду в положении 1-этильной боковой цепи; пик при 7,3 ч. млн., свойственный водородам фенильного радикала пики при 7,37 ч./млн., свойственные водороду в положении 5 фуранового ядра.

Пример 27. 3,4,5,6-Тетрагидрофталимидометилловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Хлорангидрид получают аналогично способу примера 24, исходя из 10 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия Б. 3,4,5,6-Тетрагидрофталимидометилловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Хлорангидрид кислоты, полученный в стадии А, растворяют в бензоле и получают 27 мл бензольного раствора (раствор А). В раствор 1,4 г 3,4,5,6-тетрагидрофталимидометиллового спирта 15 мл бензола вводят 7,5 мл раствора А хлорангидрида кислоты, а

затем при 0°C 2 мл пиридина, встряхивают в течение 36 ч при 20°C , выливают реакционную смесь на смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют бензолом, промывают органической силой насыщенным водным раствором бикарбоната натрия, а затем водой, сушат сернокислым натрием и концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением. Остаток очищают хроматографически на силикагеле, элюируя смесью бензол - этиловый эфир уксусной кислоты (9:1).

Получают 1,89 г 3,4,5,6-тетрагидрофталимидометиллового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

$[\alpha]_D^{20} = 53,5^\circ\text{C}$ ($c = 0,98\%$, бензол).

Анализ: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{NO}_4$ (532,07).

Вычислено, %: C 38,37; H 3,6;

N 2,63; Br 30,03; Cl 13,32.

Найдено, %: C 39,0; H 3,6;

N 2,6; Br 28,3; Cl 12,7.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1778 см^{-1} - $1735-1723\text{ см}^{-1}$, свойственные карбонилу; поглощение при 1665 см^{-1} , свойственное -C=C- .

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,21-1,22-1,39 ч./млн., свойственные водородам сдвоенных метилов; пики при 1,67-1,83 ч./млн., свойственные водородам циклопропила и метиленам в $\alpha\text{-C=C}$; пик при 2,37 ч./млн., свойственный метиленам в $\alpha\text{-C=C}$; пики при 5,0-5,5 ч./млн., свойственные водороду в 1-этильной боковой цепи; пики при 5,5-5,75 ч./млн. свойственные водородам метилена в $\alpha\text{-карбоксиле}$.

Пример 28. RS- α -циано-3-феноксibenзиловый эфир d1-цис-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Употребляют RS- α -циано-3-феноксibenзиловый эфир d1-цис-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, свойства которого следующие.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 226 мкм ($E_1' = 522$);

Перегиб при 267 мкм ($E_1' = 43$);

Перегиб при 272 мкм ($E_1' = 47$);

Максимум при 278 мкм ($E_1' = 52$);

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики от 1,20 до 1,30 ч./млн., свойственные водородам метильной группы; пики при 5,60-5,75 ч./млн., свойственные водороду в положении 1 дихлорвиниловой цепи, соответствующие транс-изомеру; пики при 6,20-6,31 ч./млн., свойственные водороду в положении 1 хлорвиниловой цепи, соответствующее цис-изомеру; пики при 6,41-6,46 ч./млн., свойственные водороду углерода в $\alpha\text{-функции -CEN}$; пики от 7,0 до 7,66 ч./млн., свойственные водородам ароматических ядер.

В 30 мл тетрачлорметана вводят 6,7 г RS- α -циано-3-феноксibenзилового эфира d1-цис-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, свойства которого даны выше, а затем в течение 1 ч вводят раствор 0,85 мл брома в 10 мл тетрачлорметана, перемешивают в течение 2 ч при 20°C, концентрируют досуха под уменьшенным давлением и получают 10 г сырого продукта, который хроматографируют на силикагеле, элюируя смесью циклогексан-этиловый эфир уксусной кислоты (9:1), и получают 7,5 г RS- α -циано-3-феноксibenзилового эфира d1-цис-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Анализ: $C_{22}H_{19}O_3NCl_2Br_2$.

Вычислено, %: C 45,86; H 3,32; N 2,43; Cl 12,30; Br 27,74.

Найдено, %: C 46,2; H 3,6; N 2,4; Cl 12,5; Br 27,5.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 267 мкм ($E_1 = 34$);

Перегиб при 272 мкм ($E_1 = 35$);

Максимум при 277 мкм ($E_1 = 38$).

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,20-1,44 ч./млн., свойства водородов метиловых групп; пики от 1,54 до 2,40 ч./млн., свойства водородов в положениях 1 и 3 циклопропанового цикла; пики от 4,21 до 4,51 ч./млн., свойства водородов в положении 1' дихлорвиниловой цепи и транс-изомеру; пики от 4,97 до 5,40 ч./млн., свойства водородов в положении 1' дихлорвиниловой цепи и цис-изомеру; пики от 6,42 до 6,50 ч./млн., свойства водородов на углероде в α группировке -C \equiv N; пики от 7,0 до 7,55 ч./млн., свойства водородов ароматических ядер.

Пример 29. 5-Бензил-3-фурилметилловый эфир IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 30 мл бензола вводят 7,6 г хлорангидрида IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, 3,2 г 5-бензил-3-фурилметилового спирта, прибавляют по каплям 5 мл пиридина, перемешивают в течение 48 ч при 20°C, прибавляют воду, отделяют декантацией органический слой, экстрагируют водный слой бензолом, соединяют органические слои, сушат их, концентрируют их досуха перегонкой под уменьшенным давлением, хроматографируют остаток на силикагеле, элюируя смесью бензол-циклогексан (7:3), и получают 6,1 г 5-бензил-3-фурилметилового эфира IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

$d_4^{20} = 1,19$ (с = 0,5%, бензол).

Анализ: $C_{22}H_{19}Br_2Cl_2O_3$ (539,09).

Вычислено, %: C 44,56; H 3,74;

Br 29,65; Cl 13,15.

Найдено, %: C 44,2; H 3,7;

Br 29,4; Cl 13,5.

ИК спектр. Поглощение при 1725 см⁻¹ свойственное карбонилу; поглощения при 1555, 1540, 1498, 1495 см⁻¹ свойственные -C=C и ароматическим ядрам.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 216 мкм ($E_1 = 265$);

Перегиб при 251 мкм ($E_1 = 10,5$);

Максимум при 257 мкм ($E_1 = 8,5$);

Перегиб при 261 мкм ($E_1 = 7$);

Перегиб при 263 мкм ($E_1 = 6$);

Максимум при 268 мкм ($E_1 = 4,5$);

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,22-1,25-1,28 ч./млн., свойства водородов двойных метилов; пики при 1,6-2,32 ч./млн., свойства водородов циклопропила; пик при 3,93 ч./млн., свойственный водородам метилена радикала бензил; пики при 4,25-4,37-4,54 ч./млн., свойства водородов в положении 1 замещенной боковой этильной цепи; пики при 4,95-4,97 и 6,0-6,05 ч./млн., свойства водородов метилена, смежного с карбоксилем; пик при 7,33 ч./млн., свойственный водороду в положении 4-фурилового ядра; пик при 7,25 ч./млн., свойственный водородам фенила.

Пример 30. 3-Феноксibenзиловый эфир IR-транс-2,2-диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В раствор 9 г 3-феноксibenзилового спирта в смеси 50 мл бензола и 10 мл пиридина по каплям вводят раствор 19,35 г хлорангидрида IR-транс-2,2-диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, перемешивают в течение 18 ч при 20°C, выливают реакционную смесь в воду, экстрагируют бензолом, сушат сернокислым магнием, концентрируют досуха перегонкой. Остаток очищают хроматографией на силикагеле, элюируя смесью петролейный эфир (T_{кип} 35-75°C)-этиловый эфир (95:5), и получают 8,1 г 3-феноксibenзилового эфира IR-транс-2,2-диметил-3-(1',2'-дибром-2',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

$d_4^{20} = 1,20$ (с = 0,6%, бензол).

Анализ: $C_{22}H_{19}Br_2Cl_2O_3$ (551,11).

Вычислено, %: C 45,17; H 3,66;

Br 29,0; Cl 12,87.

Найдено, %: C 45,7; H 3,7;

Br 28,5; Cl 13,0.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1730 см⁻¹ свойственное карбонилу; поглощения при 1618, 1590 см⁻¹ свойства водородов ароматических ядер.

УФ спектр (этанол).
 Перегиб 228 мкм ($E_1 = 216$);
 Перегиб 267 мкм ($E_1 = 34$);
 Максимум при 272 мкм ($E_1 = 37,5$);
 Максимум при 278 мкм ($E_1 = 36$).

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,22-1,27-1,29 ч./млн.,
 собственные водородам двойных ме-
 тилов; пики при 1,66-1,75 и 1,92 -
 2,13 ч./млн., собственные водороду
 в положении 1-циклопропила; пик при
 1,92-2,33 ч./млн., свойственный водо-
 роду в положении 3 циклопропила; пи-
 ки при 4,22-4,38 и 4,38-4,57 ч./млн.,
 собственные водороду в положении
 1 замещенной боковой этиловой цепи;
 пики при 5,12-5,13 ч./млн., свойст-
 венные водородам метилена бензилово-
 го радикала; пики при 6,83-7,53 ч./млн.,
 собственные водородам ароматичес-
 ких ядер.

П р и м е р 31. 3,4,5,6-Тетра-
 гидрофталимидометилловый эфир 1R-транс-
 -2,2-диметил-3-(1,2'-дибром-2,2'-ди-
 хлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой
 кислоты.

В 20 мл бензола растворяют 2 г
 хлорангидрида 1R-транс-2,2-диметил-
 -3-(1,2'-дибром-2,2'-дихлорэтил)-цик-
 лопропан-1-карбоновой кислоты и
 0,930 г оксиметил-3,4,5,6-тетрагид-
 рофталимида, прибавляют по каплям
 2,5 мл пиридина, встряхивают в тече-
 ние 48 ч при 20°C, прибавляют воду,
 декантируют, экстрагируют бензолом,
 концентрируют досуха, хроматографи-
 руют остаток на силикагеле, элюируя
 смесью бензол - этиловый эфир уксус-
 ной кислоты (9:1) и получают 2,17 г
 3,4,5,6-тетрагидрофталимида метилово-
 го эфира 1R-транс-2,2-диметил-3-
 -(1,2'-дибром-2,2'-дихлорэтил)-цикло-
 пропан-1-карбоновой кислоты. $T_{пл} 117^\circ C$.
 $d_4^{20} = -6,5^\circ C$ ($c = 0,9\%$, бен-
 зол).

Анализ: $C_{21}H_{19}Br_2Cl_2NO_4$ (532,066).
 Вычислено, %: C 38,38; H 3,60;
 Br 30,04; Cl 13,32; N 2,63.
 Найдено, %: C 38,5; H 3,5;
 Br 29,9; Cl 13,4; N 2,5.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение
 при 1783 cm^{-1} , свойственное $C=O$; по-
 глощение при 1728 cm^{-1} и 1750 cm^{-1} ,
 свойственные $C=O$ и функции сложного
 эфира, поглощение при 1669 cm^{-1} , свой-
 ственное $C=O$.

УФ спектр (этанол).

Максимум при 223 мкм ($E_1 = 301$);
 Максимум при 229-230 мкм
 ($E_1 = 293$);

Перегиб при 236 мкм ($E_1 = 172$);
 Перегиб при 272 мкм ($E_1 = 8$);

П р и м е р 32. 3-Феноксibenзило-
 вый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(2,2'-
 -дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-
 -1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид 1R-транс-
 -2,2-диметил-3-(2,2'-дибром-1,2-ди-

хлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой
 кислоты.

Действуют аналогично примеру 16,
 исходя из 4,5 г 1R-транс-2,2-дими-
 тил-3-(2,2'-дибром-1,2'-дихлорэтил)-
 -циклопропан-1-карбоновой кислоты и
 получают хлорангидрид 1R-транс-2,2-
 -диметил-3-(2,2'-дибром-1,2'-дихлор-
 этил)-циклопропан-1-карбоновой кис-
 лоты.

Стадия Б. 3-Феноксibenзиловый
 эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(2,2'-
 -дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан
 -1-карбоновой кислоты.

В раствор 2,7 г 3-феноксibenзило-
 вого спирта в 7 мл бензола вводят
 при 0°C раствор хлорангидрида кисло-
 ты в 7 мл бензола, прибавляют 1,5 мл
 пиридина, встряхивают в течение 16 ч
 при 20°C, выливают реакционную смесь
 в смесь воды, льда и соляной кислоты,
 экстрагируют этиловым эфиром, промыва-
 ют водой органический слой, сушат
 сернокислым магнием и концентрируют
 досуха перегонкой под уменьшенным да-
 влением. Остаток (6,37 г) очищают
 хроматографически на силикагеле,
 элюируя смесью циклогексан - этиловый
 эфир уксусной кислоты (90:10), и по-
 лучают 2,09 г 3-феноксibenзилового
 эфира 1R-транс-2,2-диметил-3-(2,2'-
 -дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-
 -1-карбоновой кислоты.

Анализ: $C_{21}H_{19}Br_2Cl_2O_3$ (551,12).

Вычислено, %: C 45,7; H 3,6;

Br 29; Cl 12,8.

Найдено, %: C 46,0; H 3,8;

Br 29,4; Cl 12,6.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение
 при 1730 cm^{-1} , свойственное $C=O$; по-
 глощение при 1615-1590 cm^{-1} , свойст-
 венные ароматическим ядрам.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 220 мкм ($E_1 = 205$);

Перегиб при 266 мкм ($E_1 = 33$);

Максимум при 271-272 мкм ($E_1 = 36$);

Максимум при 278 мкм ($E_1 = 34$);

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,25-1,28-1,33 ч./млн.,
 собственные водородам двойных ме-
 тилов; пики при 1,7-2,42 ч./млн.,
 собственные водородам циклопропила;
 пики при 3,98-4,35 ч./млн., свойст-
 венные водороду в положении 1' заме-
 щенной боковой этиловой цепи; пики
 при 6,85-7,5 ч./млн., собственные
 водородам ароматических ядер; пик
 при 5,13 ч./млн., свойственный водо-
 родам метилена бензильного радикала.

1R-транс-2,2-Диметил 3-(2,2'-
 -дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-
 -1-карбоновую кислоту получают сле-
 дующим образом.

В смесь 20 мл тетрахлорметана и
 20 мл хлористого метилена вводят,
 24 г 1R-транс-2,2-диметил-3-(2,2'-ди-
 бромвинил)циклопропан-1-карбоновой
 кислоты, а затем при $(-10)^\circ C$ в ре-

акционный раствор барботируют хлор, устанавливая на реакционный сосуд холодильник, в котором циркулирует метанол при $(-60)^{\circ}\text{C}$, встряхивают в течение 2,5 ч при $(-10)^{\circ}\text{C}$ и в течение 1,5 ч при 10°C , дают испариться избытку хлора, удаляют растворители перегонкой под уменьшенным давлением, очищают остаток хроматографически на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты - уксусная кислота (75:25:1), а затем смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты - уксусная кислота (80:20:1), и получают 16,3 г IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ). Пики при 1,33-1,56 ч./млн., свойства водородов двойных метилов; пики при 1,7-1,25 ч./млн., свойства водородов циклопропила; пики при 4,11-4,37 ч./млн., свойства водороду в положении 1' замещенной, боковой этильной цепи; пик при 10,8 ч./млн., свойственный водороду карбоксила.

Пример 33. S-Аллетролоновый эфир IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Процесс ведут аналогично предыдущим примерам, исходя из 4,5 г IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты и получают хлорангидрид IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия Б. S-Аллетролоновый эфир IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В раствор 2,05 г S-аллетролона в 7 мл бензола вводят при 0°C раствор полученного в стадии А хлорангидрида кислоты в 7 мл бензола, прибавляют 1,5 мл пиридина, встряхивают в течение 16 ч при 20°C , выливают реакционную смесь в смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют эфиром, промывают водой органический слой, сушат сернокислым магнием и концентрируют досуха перегонкой. Остаток (5,15 г) очищают хроматографическим способом на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (80:20), кристаллизуют из изопропилового эфира и получают 1,8 г S-аллетролонового эфира IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. $T_{\text{пл}} 126^{\circ}\text{C}$.

ИК спектр (хлороформ). Поглощения при 1713-1730 cm^{-1} , свойственное $\text{C}=\text{O}$; поглощения при 1658-1642 cm^{-1} , свойства $-\text{C}=\text{C}-$; поглощения при 923-995 cm^{-1} , свойства $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

УФ-спектр (этанол).

Максимум при 229 мкм ($E_1^1 = 315$);

Перегиб при 330 мкм ($E_1^1 = 1$);

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,32-1,35-1,38 ч./млн., свойства водородов двойных метилов; пики при 4,23-4,4 и при 4,1-4,27 ч./млн., свойства водороду в положении 1 замещенной боковой этильной цепи; пики при 2,08-2,15 ч./млн., свойства водородов метила в положении 3-аллетролона; пики при 2,98-3,08 ч./млн., свойства метилена в положении 5-аллетролона; пики при 4,83-5,25 ч./млн., свойства водородов конечного метилена аллетролона; пики при 5,5-6,17 ч./млн., свойства водороду в положении β -радикала аллилаллетролона; пик при 5,83 ч./млн., свойственный водороду в положении 4-аллетролона.

Пример 34. 3-Феноксibenзиловый эфир IR-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид IR-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В смесь 30 мл петролейного эфира ($T_{\text{кип}} 35-70^{\circ}\text{C}$) и 10 мл хлористого тионила вводят 5 г IR-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, нагревают реакционную смесь с обратным холодильником, выдерживают при кипении в течение 4 ч, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, прибавляют бензол, заново концентрируют досуха под уменьшенным давлением и получают 5,4 г хлорангидрида IR-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия Б. 3-Феноксibenзиловый эфир IR-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1,2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

К 3,2 г 3-феноксibenзильного спирта прибавляют 5,4 г полученного в предыдущей стадии А хлорангидрида кислоты, 38 мл бензола, а затем постепенно приливают при 8°C 4,35 г пиридина в растворе в 10 мл бензола, встряхивают в течение 17 ч при 20°C , выливают в смесь воды и льда, экстрагируют бензолом, сушат сернокислым магнием и концентрируют досуха бензольный раствор, остаток очищают хроматографически на силикагеле, элюируя смесью бензол - этиловый эфир уксусной кислоты (7:3), кристаллизуют из петролейного эфира ($T_{\text{кип}} 35-70^{\circ}\text{C}$) и

получают 4,7 г 3-феноксibenзилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. Т_{пл} 68°C.

$[\alpha]_D^{20} = -34^\circ\text{C}$ (с = 1%, хлороформ).

Анализ: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_3$ (551,21).

Вычислено, %: С 45,76; Н 3,66;

Br 29,00; Cl 12,86.

Найдено, %: С 46,0, Н 3,6;

Br 29,3; Cl 12,7.

Инфракрасный спектр (хлороформ). Поглощение при 1725 см⁻¹, собственное карбонилу; поглощение при 1615 - 1588 см⁻¹ и 1490 см⁻¹, собственные ароматическим ядрам.

УФ-спектр (этанол).

Перегиб при 227 мкм ($E_1' = 214$);

Перегиб при 266 мкм ($E_1' = 33$);

Максимум при 272 мкм ($E_1' = 35$);

Максимум при 278 мкм ($E_1' = 36$).

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,22-1,39 и при 1,26 - 1,42 ч./млн., собственные водородам сдвоенных метилов, пики при 1,66-2,08 ч./млн., собственные водородам циклопропила; пики при 4,8-5,37 ч./млн. - собственные водородам группировки -C-OCH₂; пики при 6,83-7,58 ч./млн.,

свойственные водородам ароматических ядер.

Пример 35. S-Аллетролоновый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

Стадия А. 1R-цис-2,2-Диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 120 мл хлористого метилена вводят 17 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифторвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты при -65°C в течение 2 ч, вводят 15,2 г брома в растворе в 40 мл тетрахлорметана, встряхивают в течение 2,5 ч при (-65)°C, дают температуре подняться до 20°C, концентрируют досуха под уменьшенным давлением, растворяют остаток в горячем виде в 50 мл тетрахлорметана, охлаждают до 0°C, встряхивают при этой температуре в течение 45 мин, удаляют нерастворимое вещество фильтрованием, концентрируют фильтрат досуха перегонкой под уменьшенным давлением, растворяют остаток в 40 мл тетрахлорметана, встряхивают в течение 30 мин при (-10)°C, удаляют нерастворимое вещество фильтрацией, концентрируют фильтрат досуха перегонкой под уменьшенным давлением, очищают остаток хроматографическим способом на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (75:25), кристаллизуют из петролейного эфира (Т_{кип} 35-75 С.

и получают 1,465 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. Т_{пл} 124°C.

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ). Пики при 1,28-1,38 ч./млн., собственные водородам сдвоенных метилов; пики при 1,67-2,0 ч./млн., собственные водородам циклопропила; пики при 4,67-5,3 ч./млн., собственные водороду замещенной боковой этиловой цепи.

Стадия В. Хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 15 мл петролейного эфира (Т_{кип} 35-75°C) вводят 1,43 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, прибавляют 2,5 мл хлористого тионила, нагревают при кипении в течение 1,5 ч, удаляют избыток хлористого тионила и растворитель перегонкой под уменьшенным давлением, прибавляют бензол к остатку, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением и получают хлорангидрид 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты (сырой), который употребляют в следующей стадии.

Стадия В. S-Аллетролоновый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

К раствору полученного в стадии В хлорангидрида кислоты в 10 мл бензола вводят при 2°C 0,7 г S-аллетролона в растворе в 5 мл бензола, прибавляют 0,5 мл пиридина, встряхивают в течение 16 ч при 20°C, выливают реакционную смесь в смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют этиловым эфиром, промывают водой органический слой, сушат сернокислым магнием и концентрируют досуха. Получают 2,02 г сырого сложного эфира, который очищают хроматографическим способом, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (80:20). Получают 1,224 г S-аллетролонового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Анализ: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{F}_2\text{O}_3$ (470,162).

Вычислено, %: С 43,4; Н 4,3;

Br 34,0; F 8,1.

Найдено, %: С 43,2; Н 4,4;

Br 33,7; F 8,1.

УФ спектр (этанол).

Максимум при 227-228 мкм ($E_1' = 348$)

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,25-1,36 ч./млн., собственные водородам сдвоенных метилов; пики при 2,0-2,06 ч./млн., собственные водородам метила в положении 2-аллетролона; пики от 4,83 до

5,25 ч./млн., свойства водородам конечного метилена боковой цепи аллетролона; пики от 5,5 до 6,17 ч./млн., свойства водороду в положении β боковой цепи аллетролона и водорода на углероде в положении 1-аллетролона; пики от 4,83 до 6,17 ч./млн., свойства водороду в положении 1-замещенной боковой этиловой цепи; пики от 1,67 до 2,16 ч./млн., свойства водородам циклопропила; пики при 2,95-3,05 ч./млн., свойства водородам метилена в положении α -боковой цепи аллетролона; пики от 1,67 до 3,17 ч./млн., свойства метилена аллетролонового цикла.

Пример 36. RS- α -циано-3-феноксипбензиловый эфир IR-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид IR-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 15 мл петролейного эфира ($T_{кип}^{35-75^\circ C}$) вводят 2,5 г полученной в стадии А примера 35 IR-цис-кислоты, прибавляют 7 мл хлористого тионила, нагревают с обратным холодильником, выдерживают при кипении в течение 13,5 ч., концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, прибавляют бензол, концентрируют досуха и получают сырой хлорангидрид IR-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, употребляемый в следующей стадии.

Стадия Б. RS- α -циано-3-феноксипбензиловый эфир IR-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Полученный в стадии А хлорангидрид кислоты растворяют в 15 мл бензола, прибавляют при 20°C 1,995 г RS- α -циано-3-феноксипбензилового спирта в растворе в 10 мл бензола, вводят 1 мл пиридина, встряхивают в течение 16 ч при 20°C, выливают реакционную смесь в смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют эфиром, концентрируют досуха перегонкой, очищают остаток хроматографическим способом на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (90:10), и получают 1,972 г RS- α -циано-3-феноксипбензилового эфира, IR-цис-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Анализ: $C_{22}H_{16}Br_2F_2O_3N$ (543,22).

Вычислено, %: C 48,6; H 3,5;

Br 29,4; F 7,0; N 2,6

Найдено, %: C 48,9; H 3,5;

Br 29,6; F 7,1; N 2,5.

ИК спектр (хлороформ). Поглощения при 1735 cm^{-1} , свойственное $C=O$ поглощения при 1588-1610 cm^{-1}

1487 cm^{-1} свойства ароматическим ядрам.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 230 мкм ($E_1' = 208$);

Перегиб при 268 мкм ($E_1' = 34$);

Перегиб при 273 мкм ($E_1' = 37$);

Максимум при 278 мкм ($E_1' = 40$);

Перегиб при 285 мкм ($E_1' = 29$).

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики от 1,03 до 1,45 ч./млн., свойства водородам двоекных метилов; пики от 1,75-2,0 ч./млн., свойства водородом циклопропила; пики от 4,42 до 5,17 ч./млн., свойства водороду в положении 1-этильной боковой цепи; пики при 6,4-6,47 ч./млн., свойства водороду в $C=N$; пики от 6,92 до 7,67 ч./млн., свойства водородам ароматических ядер.

Пример 37. 3-Феноксипбензиловый эфир IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. Хлорангидрид IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 40 мл петролейного эфира ($T_{кип}^{35-75^\circ C}$) вводят 11 г IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, прибавляют 10 мл хлористого тионила, нагревают реакционную смесь с обратным холодильником, выдерживают рефлюкс в течение 4 ч, удаляют избыток хлористого метилена и растворитель перегонкой под уменьшенным давлением, прибавляют бензол, концентрируют заново досуха и получают хлорангидрид IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, употребляемый в следующей стадии.

Стадия Б. 3-Феноксипбензиловый эфир IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Полученный в стадии А хлорангидрид кислоты растворяют в 50 мл бензола и получают 56 мл раствора (раствор А).

В 18,5 мл раствора А вводят при 20°C 2,4 г 3-феноксипбензилового спирта в растворе в 2,5 мл бензола, прибавляют 1 мл пиридина, встряхивают в течение 16 ч при 20°C, выливают реакционную смесь в смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют эфиром, промывают водой органический слой, сушат сернокислым магнием, концентрируют досуха, очищают остаток хроматографическим путем на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - бензол (95:5), и получают 3,204 г 3-феноксипбензилового эфира IR-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Анализ: $C_{24}H_{20}Br_2F_2O_3$ (518,206).

Вычислено, %: C 48,7; H 3,9;

Br 30,9; F 7,3.

Найдено, %: C 48,9; H 3,9;

Br 31,0; F 7,1.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 225 мкм ($E_1 = 225$);

Перегиб при 265 мкм ($E_1 = 33$);

Максимум при 271 мкм ($E_1 = 37$);

Максимум при 271 мкм ($E_1 = 36$);

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пик при 1,27 ч./млн., свойственный водородам сдвоенных метилов; пики при 1,58-2,17 ч./млн., свойственные водородам циклопропила; пики при 3,67-4,35 ч./млн., свойственные водороду в положении 1' замещенной боковой этиловой цепи; пик при 5,13 ч./млн., свойственный метилу в α -карбоксиле; пики от 7,58 до 7,75 ч./млн., свойственные водородам ароматических ядер.

Пример 38. RS- α -циано-3-феноксibenзиловый эфир 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1,2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Хлорангидрид 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1,2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты получают из 11 г кислоты, как в примере 37, а затем растворяют полученный хлорангидрид кислоты в 50 мл бензола, получая 56 мл раствора хлорангидрида кислоты (раствор А). В 37,5 мл раствора А вводят при 0°C 6,4 г α -циано-3-феноксibenзилового спирта в растворе в 5 мл бензола, прибавляя 2 мл пиридина, встряхивают в течение 16 ч при 20°C, выливают реакционную смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют этиловым эфиром и после обычных обработок концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением. Остаток очищают хроматографически на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (90:10). Получают 5,46 RS- α -циано-3-феноксibenзилового эфира 1R-транс-2,2-диметил-3-(2',2'-дифтор-1,2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Анализ: $C_{22}H_{19}Br_2F_2NO_3$ (543,22).

Вычислено, %: C 48,6; H 3,5;

Br 29,4; N 2,6; F 7.

Найдено, %: C 49,1; H 3,5;

Br 28,8; N 2,5; F 6,7.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1745 cm^{-1} , свойственное карбонилу; поглощения при 1615-1590 cm^{-1} , свойственные водородам ароматических ядер.

УФ спектр (этанол).

Перегиб при 230 мкм ($E_1 = 192$);

Перегиб при 269 мкм ($E_1 = 34$);

Перегиб при 273 мкм ($E_1 = 36$);

Максимум при 278 мкм ($E_1 = 39$);

Перегиб при 305 мкм ($E_1 = 1$).

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,2-1,33 ч./млн., свойствен-

ные водородам сдвоенных метилов; пики при 1,9-2,25 ч./млн., свойственные водородам циклопропила; пики при 3,66-4,33 ч./млн., свойственные водороду в положении 1' замещенной боковой этиловой цепи; пик при 6,45 ч./млн., свойственный водороду на том же угле, что и радикал CEN; пики при 6,91-7,58 ч./млн., свойственные водородам ароматических ядер.

Пример 39. Феноксibenзиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-[2-(RS)-фтор-2-хлор-1,2'-дибромэтил]-циклопропан-1-карбоновой кислоты (изомеры А и В).

Стадия А. 1R-цис-2,2-диметил-3-[2-(RS)-фтор-2-хлор-1,2'-дибромэтил]-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 100 мл тетрахлорметана растворяют 8,9 г 1R-цис-2,2-диметил-3-(2'-хлор-2'-фторвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты (смесь изомеров Е+Z), прибавляют при (-10)°С в течение 30 мин 2,4 мл брома в растворе в 20 мл тетрахлорметана, встряхивают в течение 4 ч при 10°С, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, остаток хроматографируют на силикагеле, элюируя этиловым эфиром уксусной кислоты, и получают 13,7 г 1R-цис-2,2-диметил-3-[2-(RS)-фтор-2-хлор-1,2'-дибромэтил]-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1710 cm^{-1} , свойственное C=O; поглощение при 3510 cm^{-1} , свойственное OH.

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при 1,30-1,32-1,42 ч./млн., свойственные водородам сдвоенных метилов; пики при 1,75-2,08 ч./млн., свойственные водородам циклопропила; пики при 4,67-5,50 ч./млн., свойственные водороду в положении 1' замещенной боковой этильной цепи; пик при 10,75 ч./млн., свойственный водороду карбоксила.

Стадия Б. 3-Феноксibenзиловый эфир 1R-цис-2,2-диметил-3-[2-(RS)-фтор-2-хлор-1,2'-дибромэтил]-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Перемешивают 3,5 г полученной в стадии А 1R-цис-2,2-диметил-3-[2-(RS)-фтор-2-хлор-1,2'-дибромэтил]-циклопропан-1-карбоновой кислоты, 3,5 г 3-феноксibenзилового спирта, 3,5 г неопентилового ацетата диметилформамида, 35 мл бензола, нагревают реакционную смесь до 50°С, выдерживают ее при этой температуре в течение 17 ч, охлаждают, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, хроматографируют остаток на силикагеле, элюируя смесью бензол - циклогексан (1:1), и получают с одной стороны 1,050 г изомера А 3-феноксibenзилового эфира 1R-цис-2,2-диметил-3-[2-(RS)-фтор-2-хлор-

-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. $T_{пл} 50^{\circ}C$.

Анализ: $C_{20}H_{20}Br_2ClFO_2$ (534,65).

Вычислено, %: C 47,17; H 3,77;

Cl 6,63; F 3,55; Br 29,89.

Найдено, %: C 47,4; H 3,8;

Cl 7,2; F 3,7; Br 29,4.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1735 см^{-1} , собственное $C=O$; поглощения при $1675-1590-1490\text{ см}^{-1}$, собственные ароматическим ядрам.

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при $1,23-1,39\text{ ч./млн.}$, собственные водородам двойных метилов; пики при $1,73-2,01\text{ ч./млн.}$, собственные водородам циклопропила; пик при $5,08\text{ ч./млн.}$, свойственный водородам метилена бензильного радикала; пики от $5,08\text{ до }5,50\text{ ч./млн.}$, собственные водороду в положении 1' замещенной боковой этильной цепи; пики при $6,83-7,58\text{ ч./млн.}$, собственные водородам ароматических ядер.

С другой стороны собирают $0,62\text{ г}$ изомера В.

Вычислено, %: C 47,17; H 3,77;

Cl 6,03; F 3,55; Br 29,89

Найдено, %: C 47,5; H 3,8;

Cl 6,2; F 3,6; Br 29,6.

ИК спектр (хлороформ). Одинаковый со спектром изомера А.

Спектр ЯМР (дейтерохлороформ).

Пики при $1,22-1,34\text{ ч./млн.}$, собственные водородам двойных метилов; пики при $1,75-2,0\text{ ч./млн.}$, собственные водородам циклопропила; пик при $5,12\text{ ч./млн.}$, свойственный водородам метилена бензильного радикала; пики от $4,83\text{ до }5,33\text{ ч./млн.}$, собственные водороду в положении 1' замещенной боковой этиловой цепи; пики от $5,85\text{ до }7,5\text{ ч./млн.}$, собственные водородам ароматических ядер.

Пример 40. 3,4,5,6-Тетрагидрофталимидометилловый эфир (1R, цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. (1R, цис)-2,2-Диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 150 см^3 тетрахлорметана вводят $19,4\text{ г}$ (1R, цис)-2,2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, прибавляют $10,4\text{ г}$ брома в растворе в 22 см^3 тетрахлорметана, перемешивают в течение 1 ч при $20^{\circ}C$, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением и получают $31,4\text{ г}$ сырого продукта ($T_{пл} 145^{\circ}C$). Этот сырой продукт перекристаллизуется в 110 см^3 тетрахлорметана и получают $22,12\text{ г}$ (1R, цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. $T_{пл} 150^{\circ}C$.

Этот продукт является смесью изомеров А и В, которые выявляются при помощи ЯМР спектра, позволяющего обнаружить соединение (соответствующее

приблизительно 2/3 смеси), проявляющее пики при $1,31-1,43\text{ ч./млн.}$, соответствующие водородам парных метилов и пики от $5,33\text{ до }5,66\text{ ч./млн.}$, соответствующие водороду, находящемуся на монобромированном асимметрическом углероде, и другое соединение (соответствующее приблизительно 1/3 смеси), проявляющее пики при $1,28-1,48\text{ ч./млн.}$, соответствующие водородам парных метилов, и пики от $4,24\text{ до }5,34\text{ ч./млн.}$, соответствующие водороду на монобромированном асимметрическом углероде.

В смеси находят кроме того пики от $1,67\text{ до }2,17\text{ ч./млн.}$ (водороды в положениях 1 и 3 циклопропана) и один пик при $11,25\text{ ч./млн.}$ (подвижный водород кислотной функции).

Анализ полученной смеси ($T_{пл} 150^{\circ}C$)

следующий: $C_{20}H_{20}Br_4O_2$ (457,804).

Вычислено, %: C 20,99; H 2,20;

Br 69,82.

Найдено, %: C 20,9; H 2,2;

Br 70,2.

Стадия Б. Хлорид (1R, цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 179 см^3 петroleйного эфира ($T_{кип} 35-75^{\circ}C$) вводят $0,2\text{ см}^3$ диметилформамида, $8,5\text{ см}^3$ хлористого тиофила, нагревают смесь с обратным холодильником, вводят $35,76\text{ г}$ (1R, цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в 150 см^3 хлористого метилена, перемешивают в течение 2 ч с рефлюксом, охлаждают, концентрируют досуха перегонкой, прибавляют толуол, снова концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением и получают 38 г сырого хлорида кислоты ($T_{пл} 88^{\circ}C$), употребляемого в данном виде в следующей стадии.

Стадия В. 3,4,5,6-Тетрагидрофталимидометилловый эфир (1R, цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 50 см^3 безводного бензола перемешивают $7,7\text{ г}$ полученного в предыдущей стадии хлорида кислоты с $2,9\text{ г}$ неспинаминола, охлаждают до $0^{\circ}C$, при перемешивании вводят 3 г пиридина, дают подняться до комнатной температуры, выдерживая перемешивание в течение 18 ч , выливают реакционную смесь в разбавленный раствор соляной кислоты, экстрагируют бензолом, промывают при помощи водного раствора бикарбоната натрия, прополаскивают водой до нейтральности, выделяют органический слой, сушат на сернокислом магнии, отфильтровывают и концентрируют под уменьшенным давлением. Получают 10 г сырого продукта, который очищают хроматографически на двуокиси кремния (элюент: бензол - этиловый эфир уксусной кислоты (95:5), собирают $3,3\text{ г}$ 3,4,5,6-тетрагидро-

фталимидометилового эфира (1R, цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в виде смеси изомеров А и В и 0,5 г в виде изомера В.

Свойства продукта, полученного в виде смеси изомеров А и В.

$[d]_D^{20} = -21,5 \pm 1^\circ \text{C}$ ($c = 1\%$, бензол).

Анализ: $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{NO}_4$ (620, 982).

Вычислено, %: С 32,88; Н 3,08;

Н 2,25; Br 51,47

Найдено, %: С 33,8; Н 3,2;

Н 2,1; Br 50,2.

УФ спектр (этанол).

Перегиб = 218 мкм ($E_1' = 243$);

Макс. = 223 мкм ($E_1' = 275$);

$\epsilon = 17100$;

Макс. = 229 мкм ($E_1' = 269$);

$\epsilon = 16700$

Перегиб = 238 мкм ($E_1' = 170$)

$\epsilon = 10500$;

Перегиб ~ 295 мкм ($E_1' = 8$).

ЯМР спектр (дейтерохлороформ).

Пики при 4,98-5,15 ч./млн., харак-

терные для водорода в положении 1'

боковой этиловой цепи изомера В;

пики при 1,2-1,45 ч./млн., характе-

рные для водородов парных метилов

изомера В; пики при 5,17-5,38 ч./млн.,

характерные для водорода в положении

1' боковой этиловой цепи изомера А;

пики при 1,2-1,38 ч./млн., характер-

ные для водородов парных метилов изо-

мера А; пики при 1,58-2,08 ч./млн.,

характерные для водородов циклопро-

пила и метиленам циклогексила; плато

при 2,33 ч./млн., характерное для

водородов метиленов циклогексила;

пики при 5,33-5,70 ч./млн., характер-

ные для водородов группировки COOCH_2N .

Свойства продукта, полученного

в виде изомера В.

$[d]_D^{20} = +72,5 \pm 2,5^\circ \text{C}$ ($c = 0,5\%$, бен-

зол).

Анализ: $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{NO}_4$ (620, 982).

Вычислено, %: С 32,88; Н 3,08;

Н 2,25; Br 51,47.

Найдено, %: С 33,5; Н 3,3;

Н 2,2; Br 50,1.

УФ спектр.

Перегиб 218 мкм $E_1' = 248$;

Макс. 223 мкм $E_1' = 278$;

Макс. 228-229 мкм $E_1' = 272$;

Перегиб 238 мкм $E_1' = 172$;

Перегиб у 295 мкм $E_1' = 7$.

ЯМР спектр (дейтерохлороформ).

Пики при 4,98-5,16 ч./млн., харак-

терные для водорода в положении 1'

боковой этиловой цепи; пики при 1,21-

1,45 ч./млн., характерные для водо-

родов парных метилов; пики при 1,5-

2 ч./млн., характерные для водородов

циклопропила и для метиленов в β -по-

ложении в циклогексиле; плато при

2,38 ч./млн., характерное для водо-

родов метиленов циклогексила; пики

при 5,38-5,57 и 5,57-5,75 ч./млн.,

характерные для водородов группиров-
ки COOCH_2N .

Пример 41. 3,4,5,6-Тетра-
гидрофталимидометилловый эфир (1R,
транс)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетра-
бромэтил)-циклопропан-1-карбоновой

кислоты.
Стадия А. (1R, транс)-2,2-Диметил-
-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-циклопро-
пан-1-карбоновая кислота.

Это соединение получено бромиро-
ванием (1R, транс)-2,2-диметил-3-(2',2'-
дибромвинил)-циклопропан-1-карбоно-
вой кислоты в виде смеси изомеров
А и В.

ЯМР спектр. Пики от 1,30 до
1,40 ч./млн. (водороды метилов в по-
ложении 2 циклопропана); пики при
1,65-1,174 и 1,97-2,37 ч./млн. (во-
дороды в положениях 1 и 3 циклопро-
пана); пики при 4,30-4,47 и 4,47-
4,65 ч./млн. (водород в положении
1 этила); пик при 9,63 ч./млн. (во-
дород карбоксила).

Стадия Б. Хлорид (1R, транс)-2,2-
диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-
-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Действием хлористого тионила на
полученную в стадии А (1R, транс)-
-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабром-
этил)-циклопропан-1-карбоновую кис-
лоту получают хлорид кислоты, употре-
бляемый в данном виде в следующей
стадии.

ИК спектр (хлороформ). Поглоще-
ние при 1778 см^{-1} .

Стадия В. 3,4,5,6-Тетрагидрофтал-
имидометилловый эфир (1R, транс)-2,2-
диметил-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-
-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

7,7 г полученного в предыдущей
стадии хлорида кислоты обрабатывают
по тому же способу, что и в стадии
В примера 1.

Получают 9,2 г сырого продукта,
который очищают хроматографически
на двуокиси кремния (элюент: бензол -
уксусноэтиловый эфир (9:1). После
кристаллизации продукт забирают в
петролейный эфир ($40^\circ \text{C} - 70^\circ \text{C}$), отса-
сывают, сушат и собирают 5,4 г
3,4,5,6-тетрагидрофталимидометило-
вого эфира (1R, транс)-2,2-диметил-
-3-(1',2',2',2'-тетрабромэтил)-цикло-
пропан-1-карбоновой кислоты. Смесь
изомеров А и В. $T_{\text{пл}} 124^\circ \text{C}$.

$[d]_D^{20} = -1 \pm 1^\circ \text{C}$ ($c = 1\%$, бензол).

Анализ: $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{NO}_4$ (620, 982).

Вычислено, %: С 32,88; Н 3,08;

Br 51,47; Н 2,25.

Найдено, %: С 33,1; Н 3,2;

Br 51,1; Н 2,1.

УФ спектр (этанол).

Макс. 224 мкм $E_1' = 274$

$\epsilon = 17000$;

Макс. 228 мкм $E_1' = 269$

$\epsilon = 16000$;

Перегиб 235 ммк E_1^{167}

$\epsilon = 10400$;

Перегиб 280 ммк $E_1^{167} = 9$.

ЯМР спектр (дейтерохлороформ).

Пики при 1,25-1,30-1,31 ч./млн., характерные для водородов парных метилов; пики от 1,58 до 2,16 ч./млн., характерные для водородов циклопропила и метиленам в β -положении в циклогексиле; пики от 2,16 до 2,5 ч./млн., характерные для водородов метиленов в α -положении в циклогексиле; пики при 4,24 - 4,41 и при 4,43-4,61 ч./млн., характерные для водорода в положении 1' боковой этиловой цепи; пики при 5,51 и 5,55 ч./млн. характерные для группировки COOCH_2N .

Пример 42. [S] α -Циано-3-феноксибензиловый эфир (1R, транс)-2,2-диметил-3-(2,2-дихлор-1,2-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. (1R, транс)-2,2-диметил-3-(2,2-дихлор-1,2-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

Действием брома на (1R, транс)-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновую кислоту, получают (1R, транс)-2,2-диметил-3-(2,2-дихлор-1,2-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновую кислоту - смесь изомеров А и В.

ЯМР спектр. Пики при 1,17-1,37 ч./млн. (водороды метилов в положении 2 циклопропана); пики от 1,65-1,73 ч./млн. (водороды в положении 1 циклопропана); пики при 4,23-4,45 и при 4,45 - 4,62 ч./млн. (водород в 1' этила в положении 3 циклопропана).

Стадия Б. Хлорид (1R, транс)-2,2-диметил-3-(2,2-дихлор-1,2-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Действием хлористого тионила на полученную в предыдущей стадии А кислоту получают хлорид (1R, транс)-2,2-диметил-3-(2,2-дихлор-1,2-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

ИК спектр (хлороформ). Поглощение при 1777 см^{-1} .

Стадия В. [S] α -Циано-3-феноксибензиловый эфир (1R, транс)-2,2-диметил-3-(2,2-дихлор-1,2-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Смешивают 4,45 г полученного в предыдущей стадии хлорида кислоты с 2,6 г [S] α -циано-3-феноксибензилового спирта в 100 см^3 безводного бензола, охлаждают до $+15^\circ\text{C}$, прибавляют раствор 5 см^3 пиридина в 20 см^3 безводного бензола, перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре и выпаривают реакционную среду на 100 см^3 2 н раствора соляной кислоты, выделяют органический слой, промывают его водой и концентрируют досуха, под уменьшенным давлением.

После хроматографии на двуокиси кремния (элюент бензол) получают 4,9 г [S] α -циано-3-феноксибензилового эфира (1R, транс)-2,2-диметил-3-(2,2-дихлор-1,2-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в виде смеси изомеров А и В.

$[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ (бензол).

Анализ: $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_3\text{N}$ (576,12).

Вычислено, %: С 45,86; Н 3,32;

Br 27,74; Cl 12,31; N 2,43.

Найдено, %: С 46,0; Н 3,4;

Br 27,5; Cl 12,2; N 2,2.

Круговой дихроизм.

Макс. при 287 ммк $\Delta\epsilon = +0,12$;

Макс. при 282 ммк $\Delta\epsilon = +0,11$;

Макс. при 265 ммк $\Delta\epsilon = +0,042$.

ЯМР спектр. Пики при 1,20-1,26-1,31 ч./млн., характерные для водородов парных метилов; пики при 4,20-4,35 и при 4,36-4,52 ч./млн., характерные для водорода в положении 1' этиловой цепи; пики от 1,68 до 1,78, от 1,97 до 2,07 и от 1,97 до 2,42 ч./млн., характерные для водородов циклопропила; пик при 6,42 ч./млн. характерный для водорода группировки COOCH_2N ; пики от 6,92 до 7,58 ч./млн., характерные для водородов ароматических ядер.

Стадия Г. Разделение изомеров А и В [S] α -циано-3-феноксибензилового эфира (1R, транс)-2,2-диметил-3-(2,2-дихлор-1,2-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

На двуокиси кремния хроматографируют 4,59 г смеси изомеров А и В полученного в стадии В [S] α -циано-3-феноксибензилового эфира (1R, транс)-2,2-диметил-3-(2,2-дихлор-1,2-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, элюируют его смесью гексан-пентан - эфир - ацетонитрилизопропанол (30:12:0,4:1,2:0,03) и получают 1,385 г изомера А $[\alpha]_D^{20} = +35,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$ ($c = 0,5\%$, бензол) и 0,980 г изомера В $[\alpha]_D^{20} = -17,5 \pm 2^\circ\text{C}$ ($c = 0,8\%$, бензол).

Пример 43. [S] α -Циано-3-феноксибензиловый эфир (1R, цис)-2,2-диметил-3-(2,2-дибром-1,2-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. (1R, цис)-2,2-Диметил-3-(2,2-дибром-1,2-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 30 см^3 тетрахлорметана вводят, барботируя при -15°C , 11,8 г хлора, а затем при -10°C медленно прибавляют 24 г раствора (1R, цис)-2,2-диметил-3-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в 37 см^3 хлористого метилена, перемешивают в течение 1,5 ч при 0°C и в течение 2 ч при 25°C , концентрируют под уменьшенным давлением, очищают кристаллизацией в тетрахлорметане и получают 7,4 г (1R, цис)-2,2-диметил-3-

-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. $T_{пл} 134^{\circ}C$, (смесь изомеров А и В).

ЯМР спектр. Пики при 1,32-1,44 и при 1,28-1,48 ч./млн. (водороды метилов в положении 2 циклопропана); пики при 5,08 - 5,45 и при 4,67 - 5,0 ч./млн., (водород в 1 этиловой цепи в положении 3 циклопропана); пик при 10,1 ч./млн. (водород карбоксила).

Стадия В. Хлорид (1R,цис)-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Действием хлористого тионила в присутствии пиридина на полученную в предыдущей стадии А кислоту получают хлорид (1R,цис)-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, употребляемый в данном виде в следующей стадии.

Стадия В. [5]d-Циано-3-феноксibenзиловый эфир (1R,цис)-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Смешивают 3,8 г приготовленного в предыдущей стадии хлорида кислоты с 2,5 г [5]d-циано-3-феноксibenзильного спирта в 100 см³ безводного бензола. Охлаждают до 15°C и прибавляют раствор 4 см³ пиридина в 20 см³ безводного бензола. Перемешивают 4 ч при комнатной температуре и выливают реакционную среду на 100 см³ 2 н раствора соляной кислоты. Выделяют органический слой, промывают его водой, сушат и концентрируют досуха под уменьшенным давлением. После хроматографии на двуокиси кремния (элюент, петролейный эфир (40-70°C) - изопропиловый эфир (100:20) получают [5]d-циано-3-феноксibenзиловый эфир (1R,цис)-2,2-диметил-3-(2',2'-дибром-1',2'-дихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в виде 1,8 г изомера А, $rf = 0,30$ и 1,4 г изомера В, $rf = 0,25$.

Для изомера А $[\alpha]_D^{25} -21 \pm 1^{\circ}C$ ($c = 1\%$, бензол).

Круговой дихроизм.

Макс. при 300 мкм $\Delta \epsilon = -0,003$;

Макс. при 288 мкм $\Delta \epsilon = +0,29$;

Макс. при 264 мкм $\Delta \epsilon = +0,11$;

Макс. при 232 мкм $\Delta \epsilon = -1,8$.

ЯМР спектр (дейтерохлороформ).

Пики при 1,28-1,37 ч./млн., характерные для водородов двойных метилов; пики при 5,05-5,10-5,18-5,23 ч./млн., характерные для водородов в положении 1' боковой этиловой цепи; пики при 1,83-2,10 ч./млн., характерные для водородов циклопропила; пики при 6,38 ч./млн., характерные для водорода группировки COOCHCN; пики от 6,92 до 7,55 ч./млн., характерные для водородов ароматических ядер.

Для изомера В $[\alpha]_D^{25} = +80 \pm 2,5^{\circ}C$ ($c = 1\%$, бензол).

Круговой дихроизм.

Макс. при 288 мкм $\Delta \epsilon = +0,22$;

Перегиб при 263 мкм $\Delta \epsilon = +0,62$;

Макс. при 220 мкм $\Delta \epsilon = +3,7$.

ЯМР спектр (дейтерохлороформ).

Пики при 1,23-1,38 ч./млн., характерные для водородов двойных метилов; пики от 4,6 до 4,95 ч./млн., характерные для водорода в положении 1' боковой этиловой цепи; пики от 1,75 до 2,16 ч./млн., характерные для водородов циклопропила; пик при 6,38 ч./млн. характерный для водорода группировки COOCHCN; пики от 6,88 до 7,57 ч./млн., характерные для водородов ароматических ядер.

Пример 44. [5]d-Циано-3-феноксibenзиловый эфир (1R,цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Стадия А. (1R,цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 30 см³ тетрахлорметана барботируют до насыщения (растворяют 11,8 г хлора), вводят около 30 мин раствор 16,7 г (1R,цис)-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в 40 см³ хлористого метилена при температуре ниже 0°C, перемешивают в течение 24 ч при 0°C, доводят температуру смеси до 25°C, перемешивают в течение 3 ч при этой температуре, удаляют избыток хлора, барботируют азот, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, очищают остаток хроматографически на силикагеле, элюируя смесью циклогексан - этиловый эфир уксусной кислоты (8:2), кристаллизуют в петролейном эфире ($T_{кип} 35-75^{\circ}C$) и получают 3,14 г (1R,цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты. $T_{пл} 144^{\circ}C$.

Анализ: $C_{14}H_{14}Cl_4O_2$ (279,98).

Вычислено, %: C 34,3; H 3,6;

Cl 50,6.

Найдено, %: C 34,4; H 3,7;

Cl 50,3.

ЯМР спектр (дейтерохлороформ).

Пики при 1,26 - 1,42 и 1,30 - 1,42 ч./млн., характерные для водородов двойных метилов; пики от 4,76 до 5,17 и от 5,08 до 5,43 ч./млн., характерные для водорода в положении 1' замещенной боковой этиловой цепи; пики от 1,67 до 2,0 ч./млн., характерные для водородов циклопропила; пик при 10,2 ч./млн., характерный для гидроксис карбоксила.

Стадия В. Хлорид (1R,цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В смесь 60 см³ петролейного эфира ($T_{кип} 35-70^{\circ}C$) и 8,7 см³ хлористого тионила вводят 6,75 г (1R,цис)-

-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, нагревают реакционную смесь с обратным холодильником, выдерживают рефлюкс в течение 4,5 ч, концентрируют досуха перегонкой под уменьшенным давлением, прибавляют бензол, концентрируют досуха и получают хлорид (1R,цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты (сырой), который употребляют в данном виде в следующей стадии.

Стадия В. [S] α -циано-3-феноксibenзиловый эфир (1R,цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Смешивают 3,19 г полученного в предыдущей стадии хлорида кислоты с 2,6 г [S] α -циано-3-феноксibenзилового спирта в 30 см³ безводного бензола. Охлаждают на ледяной бане и медленно прибавляют 3 см³ пиридина. Перемешивают в течение 24 ч при комнатной температуре, а затем выливают реакционную среду на разбавленную и холодную соляную кислоту. Экстрагируют бензолом, выделяют органический слой, промывают его раствором бикарбоната натрия, прополаскивают водой, сушат на сернокислом натрие, фильтруют и концентрируют под уменьшенным давлением. Очищают хроматографическим способом на двуокиси кремния (элюент: бензол - циклогексан (7:3) и получают [S] α -циано-3-феноксibenзиловый эфир (1R,цис)-2,2-диметил-3-(1',2',2',2'-тетрахлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в виде 2,258 г изомера А и 1,48 г смеси изомеров А и В.

Для изомера А $[\alpha]_D^{20} + 35,5 \pm 2^\circ\text{C}$ ($c = 0,6\%$, бензол).

Анализ: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{NO}_3$ (487,213).
Вычислено, %: С 54,23; Н 3,93;
N 2,87; Cl 29,1.

Найдено, %: С 54,4; Н 3,8;
N 2,8; Cl 28,5.

ЯМР спектр (дейтерохлороформ).
Пики при 1,28-1,37 ч./млн., характерные для водородов двойных метилов; пики от 1,75 до 2,08 ч./млн., характерные для водородов циклопропила; пики от 5,07 до 5,25 ч./млн., характерные для водорода в положении 1' боковой этиловой цепи; пик при 6,35 ч./млн. для водородов группировки COOCHCN ; пики от 6,92 до 7,58 ч./млн., характерные для водородов ароматических ядер.

Физический анализ смеси изомеров А и В. $[\alpha]_D^{20} - 33,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$ ($c = 0,4\%$, бензол).

Анализ: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{NO}_3$ (487,213).
Вычислено, %: С 54,23; Н 3,93;
N 2,87; Cl 29,1.

Найдено, %: С 54,5; Н 3,9;
N 2,8; Cl 28,8.

ЯМР спектр (дейтерохлороформ).
Пики при 1,2-1,35 ч./млн., характерные для водородов двойных метилов изомера R; пики при 1,27-1,35 ч./млн., характерные для водородов двойных метилов изомера S; пики при 1,75-2,08 ч./млн., характерные для водородов циклопропила; пики от 4,77 до 4,94 ч./млн., характерные для водорода в положении 1' боковой этиловой цепи; пики от 5,08 до 5,26 ч./млн., характерные для водорода в положении 1' боковой этиловой цепи; пики при 6,35 и 6,37 ч./млн., характерные для водорода группировки COOCHCN ; пики от 7,93 до 7,58 ч./млн., характерные для водородов ароматических ядер.

Пример 45. [R] α -циано-3-феноксibenзиловый эфир (1R,транс)-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Действуя, как в стадии В примера 3, но исходя из 2 г хлорида (1R,транс)-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-2'-циклопропан-1-карбоновой кислоты, полученного в стадии В примера 3, и 1,1 г [R] α -циано-3-феноксibenзилового эфира (1R,транс)-2,2-диметил-3-(2',2'-дихлор-1',2'-дибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в виде смеси изомеров А и В.

$[\alpha]_D^{20} - 28 \pm 2^\circ\text{C}$ ($c = 0,7\%$, бензол).

Анализ: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{NO}_3$ (576,122).

Вычислено, %: С 45,87; Н 3,32;

N 2,43; Cl 12,31; Br 27,74.

Найдено, %: С 46,3; Н 3,3;

N 2,4; Cl 12,4; Br 27,4.

ЯМР спектр (дейтерохлороформ).

Пики при 1,31-1,35 ч./млн., характерные для водородов двойных метилов; пики от 1,66 до 2,42 ч./млн., характерные для водородов циклопропила; пики при 4,23-4,42 и при 4,42-4,58 ч./млн., характерные для водорода в положении 1' боковой этиловой цепи; пик при 6,47 ч./млн., характерный для водорода группировки COOCHCN ; пики от 6,92 до 7,58 ч./млн. характерные для водородов ароматических ядер.

Круговой дихроизм (диоксан).

Максимум при 219 мкм $\epsilon = -5,4$;

Максимум при 280 мкм $\epsilon = -0,28$;

Перегиб при 285 мкм $\epsilon = -0,27$;

Полученную смесь изомеров А и В

хроматографируют на двуокиси кремния, элюируя смесью гексан-пентан - эфир (7:2,8:0,17) и получают отдельно изомеры А и В.

Изомер А.

ЯМР спектр (дейтерохлороформ).

Пики при 1,32-1,37 ч./млн., характерные для водородов двойных метилов

пики при 1,66-1,76, 2,08-2,17 и при 2,26-2,35 ч./млн., характерные для водородов циклопропана; пики при 4,2-4,37 ч./млн., характерные для водорода в положении 1' боковой этиловой цепи; пик при 6,42 ч./млн., характерный для водорода группировки COOCH_2CN ; пики от 6,92 до 7,58 ч./млн. характерные для водородов ароматических ядер.

Изомер В.

ЯМР спектр (дейтерохлороформ). Пики при 4,37-4,53 ч./млн., характерные для водорода в положении 1 боковой этиловой цепи.

Употребляемый в конце примера 6 [R]-циано-3-феноксibenзиловый спирт, был получен следующим способом.

Стадия А. [1R,5S]-6,6-диметил-4 [R] [(R)-циано-3-феноксифенил)-метокс]-3-окса-бицикло-(3-1-0)-гексан-2-он.

Продолжают хроматографию, начатую в стадии В получения, описанного в примере 3, и получают 7,32 г целевого продукта.

$[\alpha]_D^{20} = -120 \pm 2,5^\circ \text{C}$ (с = 0,9%, бензол).

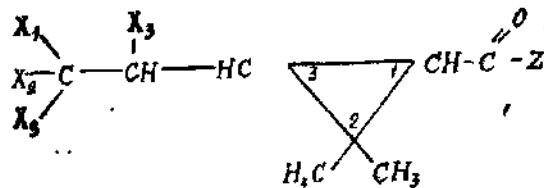
Стадия Б. [R] d-Циано-3-феноксibenзиловый спирт.

Действуют так, как в стадии В примера 3, но исходя из 12,8 г описанного в предыдущей стадии продукта и получают после того же очищения хроматографическим способом 5 г целевого продукта.

$[\alpha]_D^{20} = +11 \pm 2^\circ \text{C}$ (с = 0,5%, бензол).

Формула изобретения

1. Способ получения изомерных замещенных циклопропанкарбоновых кислот или их функциональных производных общей формулы I



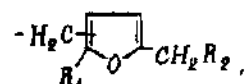
где X_1 - атом водорода, фтора, хлора или брома;

X_2 - отличный или одинаковый с X_1 атом фтора, хлора или брома;

X_3 - атом хлора, брома или иода
Z - гидроксил, галоген или сложэфирная группа OR,

где R - либо радикал бензил, который может быть заменен одним или несколькими радикалами, выбираемыми из группы алкил C_1 - C_4 , алкенил C_2 - C_6 , оксиалкенил C_2 - C_6 , алкидиенил C_4 - C_8 , диоксиметилен, бензил, галоген,

либо группа формулы II



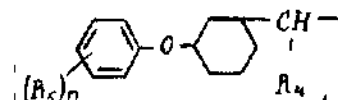
где R_1 - атом водорода или метил;
 R_2 - фенил или группа $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ преимущественно 5-бензил-3-метилфурил,

либо группа формулы III



где R_3 - винил, пропен-1-ил, бута-1,3-диенил или бутен-1-ил,

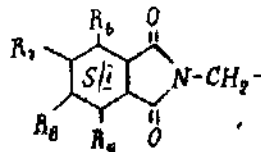
15 либо группа формулы IV



20 где R_4 - атом водорода, нитрильная или этилильная группа ($-\text{C}\equiv\text{CH}$);

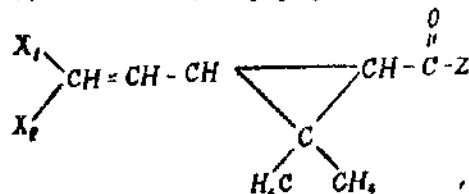
R_5 - атом хлора или метил;
n - число, равное 0, 1 или 2, преимущественно 3-феноксibenзиловая, α-циано-3-феноксibenзиловая или d-этинил-3-феноксibenзиловая группа,

30 либо группа формулы V



35 где R_6, R_7, R_8, R_9 - водород, атом хлора или метил;
5/1 - фенил или тетра- или ди-гидрофенил,

40 отличающийся тем, что соединение общей формулы IV



45 где X_1, X_2 и Z имеют указанные значения, подвергают взаимодействию с хлорирующим или бромлирующим, или йодирующим реагентом на двойную связь.

55 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве хлорирующего, бромлирующего или йодирующего реагента используют хлор, бром или иод.

60 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Франции № 1503260, кл. С 07d, опублик. 1967.

ВНИИПИ Заказ 7277/91 Тираж 443 Подписное

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

6

1

12

1