



Государственный комитет
СССР

по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 976845

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 01.07.80 (21) 2942258/23-04

(23) Приоритет - (32) 02.07.79

(31) 61-1945 (33) ВНР

(51) М. Кл.³

С 07 С 69/743
С 07 С 67/00

Опубликовано 23.11.82. Бюллетень № 43

(53) УДК 547.39.
.07(088.8)

Дата опубликования описания 25.11.82

(72) Авторы
изобретения

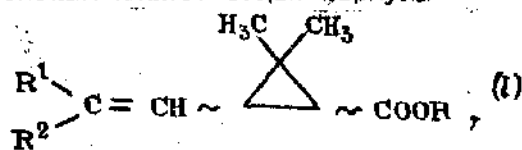
Иностранцы
Габор Ковач, Иштван Секей, Марианне Ловас,
Рудольф Шош и Йожеф Дукаи
(ВНР)

(71) Заявитель

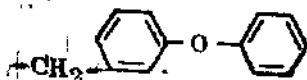
Иностранное предприятие
"Хиноин Дьёдьсер еш Ведьесети Термекек Дьяра РТ"
(ВНР)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ИЛИ РАЦЕМИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ЦИКЛОПРОПАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

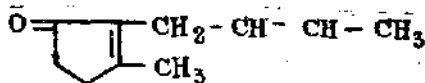
Изобретение относится к способу получения оптически активных или рацемических эфиров циклопропанкарбонновых кислот общей формулы



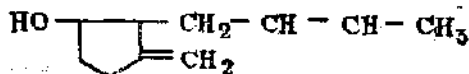
где R¹ и R² - атом галогена или низшая алкилгруппа;
R - группа формулы



или



или



или бензильная группа,
символ ~ означает α и/или β-положение

символ - означает β-положение, которые находят применение в качестве инсектицидов или промежуточных продуктов при получении инсектицидов.

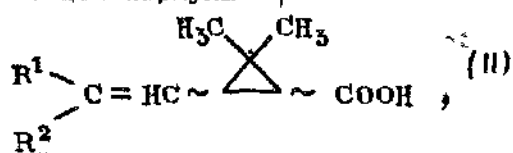
Известен способ получения соединений формулы I, заключающийся в том, что предварительно полученный галогенид хризантемовой кислоты подвергают взаимодействию с соответствующим спиртом [1].

Недостатками известного способа являются невысокий выход целевого продукта (43-70%), а также то, что галогенид кислоты необходимо отдельно получить, выделить из реакционной массы и только затем ввести в реакцию.

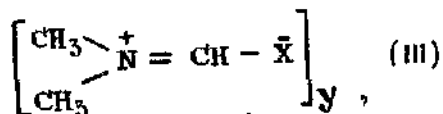
Цель изобретения - повышение выхода целевого продукта и упрощение процесса.

Поставленная цель достигается способом получения соединений формулы I, согласно которому оптически активные

или рацемические циклопропановые кислоты общей формулы



где R^1 и R^2 имеют указанные значения, подвергают взаимодействию с диметилметиленгалогенаммонийной солью или диметилметиленалкоксиаммонийной солью общей формулы



где X - галоген или низшая алкоксигруппа;

Y - анион галогена,

при $(-15)-0^\circ\text{C}$ в среде безводного ацетонитрила или его смеси с толуолом с последующей обработкой полученной реакционной массы спиртом общей формулы



где R имеет указанное значение,

при $(-20)-20^\circ\text{C}$ в присутствии третичного органического амина с последующим выделением целевого продукта.

Предлагаемым способом могут быть получены эфиры циклопропанкарбоновых кислот общей формулы I посредством серии реакций, следующих быстро друг за другом и протекающих без побочных реакций (в "одном сосуде"), также для промышленных целей.

Пример 1. 2,2-Диметил-3-(2,2-диметилвинил)-циклопропан-1-карбоновая кислота-[1-оксо-2-(бутен-2-ил)-3-метилциклопент-2-ен-4-ил]эфир (цинерин 1).

Смесь из 6 мл безводного диметилформамида и 3 мл безводного ацетонитрила охлаждают приготовленной из сухого льда и четыреххлористого углерода смесью (до -20°C) и затем обрабатывают 0,63 г (5 ммоль) оксалилхлорида в 2 мл безводного ацетонитрила. Начинается газообразование и выделяется осадок желтого цвета. Реакционную смесь перемешивают в течение 15 мин при -15°C . Затем добавляют раствор 0,84 г (5 ммоль) (+)-транс-2,2-диметил-3-(2,2-диметилвинил)-циклопропанкарбоновой кислоты и перемешивают смесь при 0°C в течение 30 мин. После этого снова охлаждают до -20°C и добавляют подго-

товленный с 2 мл безводного ацетонитрила и 3 мл безводного пиридина раствор 0,49 г (3 ммоль) 1-оксо-2-(бутен-2-ил)-3-метил-4-гидроксициклопент-2-ена - (+)-цинеролон. Реакционную смесь перемешивают при $15-20^\circ\text{C}$ в течение 2,5 ч. Начало реакции может быть установлено посредством тонкослойной хроматографии. В качестве носителя может при этом служить смесь петролейного эфира и этилацетата в соотношении 4:1.

Затем реакционную смесь разбавляют 40 мл эфира, промывают 50 мл воды и водную фазу промывают дважды порциями по 40 мл эфира. Органические фазы объединяют, высушивают над безводным сульфатом магния и выпаривают под пониженным давлением при 40°C . В качестве остатка получают 1,2 г цинерина I.

Сырой продукт подвергают хроматографированию на 100 г силикагеля смесью, приготовленной из петролейного эфира и этилацетата в соотношении 15:1. Улавливают фракции, которые соответствуют в тонкослойной хроматографии пятну при $R_f = 0,62$ (петролейный эфир: этилацетат = 4:1) и упаривают при пониженном давлении при $25-30^\circ\text{C}$. Получают 0,663 г (2,1 ммоль; 70%) цинерина I.

Пример 2. 2,2-Диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновая кислота-(3-феноксibenзил)-эфир (перметрин).

Смесь из 12 мл безводного диметилформамида и 6 мл безводного ацетонитрила охлаждают посредством охлаждающей смеси, приготовленной из сухого льда и четыреххлористого углерода. К охлажденной смеси добавляют раствор, подготовленный из 5 мл безводного ацетонитрила и 1,26 г (0,01 моль) оксалилхлорида. При газообразовании оседает желтый осадок. Реакционную смесь перемешивают при -15°C в течение 15 мин, а затем обрабатывают раствором 2,09 г (0,01 моль) 3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты в 5 мл безводного ацетонитрила. Получается прозрачный раствор. Реакционную смесь перемешивают при 0°C в течение 30 мин, затем вторично охлаждают до -20°C и обрабатывают 1,33 г (0,006 моль) м-феноксibenзилового спирта в 6 мл безводного пиридина. После этого смесь перемешивают при $15-20^\circ\text{C}$ в течение 2,0-2,5 ч.

Продолжительность реакции определяют методами тонкослойной хроматографии, элюирующее средство - бензол.

По окончании реакции смесь могут обрабатывать следующими способами:

1. Реакционную смесь разбавляют 150 мл дихлорметана и встряхивают с 30 мл воды. Органическую фазу 5 раз промывают порциями (по 40 мл каждая) 5%-ного раствора карбоната натрия и в заключение 40 мл воды. Водные фазы объединяют и оставляют до последующего использования. Органическую фазу высушивают над безводным сульфатом магния и выпаривают под пониженным давлением. В качестве остатка после выпаривания получают 2,12 г (в расчете на спиртовый компонент 90,5%) перметрина.

Объединенные водные фазы подкисляют 5 н. соляной кислотой до pH 1 и трижды встряхивают с порциями дихлорметана по 50 мл. Органические фазы объединяют и выпаривают при пониженном давлении. В качестве остатка после выпаривания получают 0,62 г (75% использованного избытка кислоты) 3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты. Выход в расчете на использованное количество кислоты после вычитания восстановленной ввиду неиспользования кислоты составляет 77,1%.

2. Реакционную смесь разбавляют 50 мл дихлорметана и дважды встряхивают с 50 мл воды. Органические фазы объединяют, высушивают над безводным сульфатом магния и выпаривают. Получают 3 г перметрина.

Сырой продукт подвергают хроматографированию на 100 г силикагеля (смесь петroleйного эфира и этилацетата 50:1). Фракции, которые соответствуют в тонкослойной хроматографии пятну при $R_f = 0,40$ и $R_f = 0,48$, собирают и выпаривают при пониженном давлении. Получают (в расчете на спиртовый компонент) 1,92 г чистого перметрина.

Перметрин получают в форме цис-транс-смесей изомеров, так как применяемая в качестве исходного материала циклопропанкарбоновая кислота также является таковой. В соответствии с этим в спектре продукта появляются характерные полосы обоих продуктов. Приведенные интенсивности протонов

относятся к сумме интенсивности обоих изомеров.

Пример 3. 2,2-Диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновая кислота-(феноксibenзил)-эфир.

Работают по методике, изложенной в примере 2, однако вместо оксалилхлорида применяют раствор 0,98 г (0,01 моль) фосгена в 1 мл толуола. Выход - 1,99 г (85%). Физические и химические свойства полученных продуктов соответствуют аналогичным показателям, приведенным в примере 2.

Пример 4. 3-(2,2-Диметилвинил)-2,2-диметил-1-циклопропанкарбоновая кислота-бензилэфир.

Исходя из 1,68 г (0,01 моль) 3-(2,2-диметилвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты и 0,64 г (0,006 моль) бензильного спирта, работают по методике, изложенной в примере 2. Получают 1,41 г (91%) продукта.

Пример 5. 3-(2,2-Диметилвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновая кислота (3-феноксibenзил)-эфир.

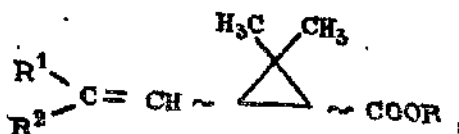
Работают по методике, приведенной в примере 2, однако исходя из 1,68 г (0,01 моль) 3-(2,2-диметилвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты. Выход составляет 1,93 г (92%).

Пример 6. (+)-Транс-2,2-диметил-3-(2,2-диметилвинил)-циклопропанкарбоновая кислота-[1β-гидрокси-2β-цис-бут-2-енил]-3-метилен-циклопропан-4β-ил]-эфир.

Работают по методике, изложенной в примере 1, однако вместо (+)-цине-ролона применяют 0,50 г (3 ммоль) 4β-гидрокси-3-метилен-2β-(цис-бут-2-енил)-1β-циклопентанола. Выход составляет 0,68 г (72,1%).

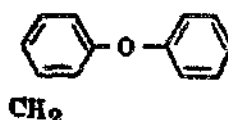
Формула изобретения

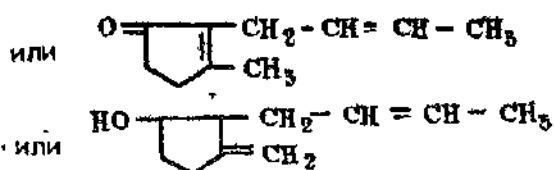
Способ получения оптически активных или рацемических эфиров циклопропанкарбоновых кислот общей формулы



где R^1 и R^2 - атом галогена или низшая алкилгруппа;

R - группа формулы

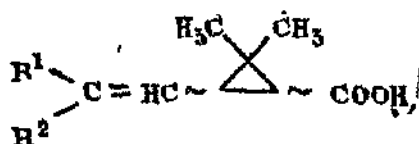




или бензильная группа;

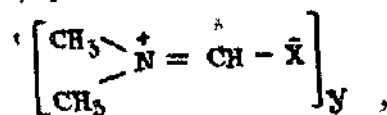
символ ~ означает α-и/или β-положение;

символ - означает β-положение, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта и упрощения процесса, оптически активные или рацемические циклопропановые кислоты общей формулы



где R¹ и R² имеют указанные значения, подвергают взаимодействию с диметил-

метиленгалогенаммонийной солью общей формулы



где X - галоген или низшая алкоксигруппа;

Y - анион галогена,

при (-15)-0°C в среде безводного ацетонитрида или его смеси с толуолом с последующей обработкой полученной реакционной массы спиртом общей формулы ROH, где R - имеет указанное значение, при (-20)-20°C в присутствии третичного органического амина с последующим выделением целевого продукта.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе
1. Патент ВНР № 170866, кл. С 07 С 69/74, опублик. 1978 (прототип).

Составитель Н. Токарева

Редактор Г. Безвершенко Техред М. Коштура Корректор О. Былак
Заказ 9025/79 Тираж 445 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, М-35, Раушская наб., д. 4/5

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