



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 990082

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 22.04.77 (21) 2481551/23-04

(23) Приоритет - (32) 23.04.76

(31) 7612094 (33) Франция

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 07 С 121/75  
С 07 С 120/00//  
А 01 N 37/34

Опубликовано 15.01.83, Бюллетень № 2

(53) УДК 547.239.  
.07(088.8)

Дата опубликования описания 15.01.83

(72) Авторы  
изобретения

иностранцы  
Жюлиан Варнан, Жак Прос-Марешаль и Филипп Коске  
(Франция)

(71) Заявитель

Иностранная фирма  
"Руссель-Юклаф"  
(Франция)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ [S]- $\alpha$ -ЦИАНО-3-ФЕНОКСИБЕНЗИЛОВОГО  
ЭФИРА ЦИС- или ТРАНС-2,2-ДИМЕТИЛ-3R-(2,2-  
-ДИГАЛОГЕНОВИНИЛ)-ЦИКЛОПРОПАН-1R-КАРБОНОВОЙ  
КИСЛОТЫ

РПФК

Изобретение относится к способу получения оптического изомера - [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксипбензильового эфира цис- или транс-2,2-диметил-3R-(2,2-ди-  
бромвинил- или 2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты (кислота хирал А), который может найти применение в качестве составной части для приготовления инсектицидных препаратов. 10

Известен способ получения [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксипбензильового эфира цис- или транс-2,2-диметил-3R-(2,2-ди-  
дигалогеновинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты путем обработки сложного эфира кислоты хирал А и рацемического спирта органическим растворителем - алифатическим углеводородом и отделением из смеси менее растворимого целевого эфира. 15 20

Оставшийся в растворе эфир R-конфигурации отбрасывают. Известный способ обеспечивает выход не более 50% по отношению к исходному реагенту [1]. 25

Цель изобретения - повышение выхода целевого продукта. 30

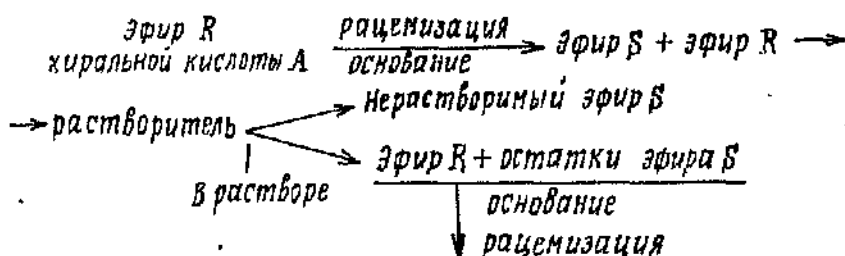
Поставленная цель достигается тем, что в способе получения [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксипбензильового эфира цис- или транс-2,2-диметил-3R-(2,2-дигалогеновинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты путем обработки соответствующего сложного эфира,  $\alpha$ -циано-3-феноксипбензильового спирта цис- или транс-2,2-диметил-3R-(2,2-дигалогеновинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты органическим растворителем и выделения целевого продукта из раствора в виде осадка, в качестве исходного используют сложный эфир, включающий остаток [R]- или [R,S]-конфигурации  $\alpha$ -циано-3-феноксипбензильового спирта или смесь эфиров в неэквивмолекулярных количествах, включающий остатки спирта R- и S-конфигурации, органическим растворителем - ацетонитрилом или алканолом C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> или их смесью с водой в количестве 0,5-5 объемов растворителя на вес исходного эфира в присутствии основного агента выбранного из группы: гидроксид аммония, гидроксид щелочного металла, четвертичное аммониевое основание, органическое основание такое, как амин, алкоголят, аминоксменная смо-

ла, в количестве от каталитического до 20% по весу от исходного эфира при 0-20°C и отделения целевого продукта из раствора.

Данный способ позволяет достигать выхода целевого продукта до 80-90%, вследствие чего резко снижается непроизводительный расход исходного реагента, поскольку в ходе реакции составляющий сложный эфир остатка спирта [R] претерпевает практически количественное (выше 90%) превраще-

ние в [S] конфигурацию благодаря тому, что образующийся [S]-циано-3-феноксибензиловый эфир кислоты хирал (A) выпадает из реакционной смеси (см. схему) и отходы в виде сложного эфира R-конфигурации, остающегося в растворе, незначительны.

В то же время, если в использующейся системе растворителей оба эфира остаются растворимыми, количественно протекает рецемизация. Схема реакции:



**Пример 1.** Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 2,5 см<sup>3</sup> изопропанола вводят 1 г [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты  $[\alpha]_D^{20} = (-)30,5^\circ$  (c = 1%, бензол) или  $[\alpha]_D^{20} = -25,5^\circ$  (c = 1%, хлороформ), а затем добавляют 0,15 см<sup>3</sup> водного раствора гидрата окиси аммония, встряхивают 18 ч при 20°C, отсасывают образовавшийся осадок, промывают его, сушат и получают 0,9 г [S]-циано-3-феноксибензилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)циклопропан-1R-карбоновой кислоты. Т.пл. 100°C,  $[\alpha]_D^{20} = +60,5^\circ$  (c = 1%, бензол)  $[\alpha]_D^{20} = +25^\circ$  (c = 1%, хлороформ).

Вычислено, %: C 52,3; H 3,79; N 2,77; Br 31,63.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub> / 502,2/  
Найдено, %: C 52,2; H 4,0; N 2,7; Br 31,5.

**Пример 2.** Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Исходя из 1 г сложного эфира спирта [R] в условиях примера 1, но употребляя 0,30 см<sup>3</sup> водного раствора гидрата окиси аммония, получают 0,9 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

**Пример 3.** Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира

2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Исходя из 1 г сложного эфира спирта [R] в условиях примера 1, но замещая гидрат окиси аммония 0,16 г триэтиламина, получают 0,87 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

**Пример 4.** Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Исходя из 1 г сложного эфира спирта [R] в условиях примера 1, но замещая гидрат окиси аммония 0,32 г триэтиламина, получают 0,9 г сложного эфира спирта [S], того же качества, как и в примере 1.

**Пример 5.** Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Исходя из 1 г сложного эфира спирта [R] в условиях примера 1, но замещая гидрат окиси аммония 0,11 г пирролидина, получают 0,80 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

**Пример 6.** Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты

в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Исходя из 1 г сложного эфира спирта [R] в условиях примера 1, но замещая гидрат окиси аммония 0,13 г морфолина и встряхивая в течение 96 ч при 20°C, получают 0,9 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

Пример 7. Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Исходя из 1 г сложного эфира спирта [R] в условиях примера 1, но замещая гидрат окиси аммония 0,008 г едкого натра, получают 0,85 г сложного эфира спирта [S], того же качества, как и в примере 1.

Пример 8. Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Исходя из 1 г сложного эфира спирта [R] в условиях примера 1, но замещая 2,5 см<sup>3</sup> изопропанола 2,5 см<sup>3</sup> бутанола, получают 0,80 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

Пример 9. Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Исходя из 1 г сложного эфира спирта [R], в условиях примера 1, но замещая 2,5 см<sup>3</sup> изопропанола 2,5 см<sup>3</sup> третбуанола, получают 0,85 г сложного спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

Пример 10. Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В смеси 2 см<sup>3</sup> ацетонитрила и 0,5 см<sup>3</sup> воды растворяют 1 г сложного эфира спирта [R], прибавляют 0,25 см<sup>3</sup> водного раствора гидрата окиси аммония, встряхивают 18 ч при 20°C, отделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его ацетонитрилом, содержащим 25% воды, сушат

и получают 0,87 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

Пример 11. Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Исходя из 1 г сложного эфира спирта [R], в условиях примера 9, употребляя 2,5 см<sup>3</sup> третбуанола, но замещая гидрат окиси аммония 0,16 г триэтиламина, получают 0,8 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

Пример 12. Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Исходя из 1 г сложного эфира спирта [R] в условиях примера 8 при употреблении 2,5 см<sup>3</sup> бутанола, но замещая гидрат окиси аммония 0,11 г пирролидина, получают 0,8 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

Пример 13. Превращение [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

105 г [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 0°; -1° (c = 1%, хлороформ), и [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +14° (c = 1%, бензол) растворяется в 262,5 см<sup>3</sup> изопропанола. К раствору прибавляют 15 см<sup>3</sup> водного раствора гидрата окиси аммония, встряхивают 18 ч при 20°C, отделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его 105 см<sup>3</sup> изопропанола, сушат и получают 95,1 г [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты. Т.пл = 100°C, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +60,5° (c = 1%, бензол) того же качества, как и в примере 1.

Пример 14. Превращение [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-бромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В 2,5 см<sup>3</sup> изопропанола вводят 1 г сложного эфира рацемического спирта

[R,S], прибавляют 0,30 см<sup>3</sup> водного раствора гидрата окиси аммония, встряхивают 20 ч при 20°C, отделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его 1 см<sup>3</sup> изопропанола, сушат и получают 0,9 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

**Пример 15.** Превращение [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В 2,5 см<sup>3</sup> изопропанола вводят 1 г сложного эфира рацемического спирта [R,S], прибавляют 0,16 г триэтиламина, встряхивают 15 ч при 20°C, отделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его 1 см<sup>3</sup> изопропанола, сушат и получают 0,87 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

**Пример 16.** Превращение [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В 2,5 см<sup>3</sup> изопропанола вводят 1 г сложного эфира рацемического спирта [R,S], прибавляют 0,32 г триэтиламина, встряхивают 15 ч при 20°C, отделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его 1 см<sup>3</sup> изопропанола, сушат и получают 0,9 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

**Пример 17.** Превращение [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В 2,5 см<sup>3</sup> изопропанола вводят 1 г сложного эфира рацемического спирта [R,S], прибавляют 0,32 г триэтиламина, встряхивают в течение 15 ч при 20°C, отделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его 1 см<sup>3</sup> изопропанола, сушат и получают 0,9 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

**Пример 18.** Превращение [R,S]- $\alpha$ -циано-4-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В 2,5 см<sup>3</sup> изопропанола вводят 1 г сложного эфира рацемического спирта [R,S], прибавляют 0,13 г морфолина, встряхивают 96 ч при 20°C, отделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его 1 см<sup>3</sup> изопропанола, сушат и получают 0,9 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

**Пример 19.** Превращение [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В 2,5 см<sup>3</sup> изопропанола вводят 1 г [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты, прибавляют 0,008 г едкого натра, встряхивают 18 ч при 20°C, выделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его 1 см<sup>3</sup> изопропанола, сушат и получают 0,85 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

**Пример 20.** Превращение [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый спирт 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

1 г сложного эфира рацемического спирта [R,S] растворяют в смеси 1 см<sup>3</sup> ацетонитрила и 0,5 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 0,15 см<sup>3</sup> водного раствора гидрата окиси аммония, встряхивают 17 ч при 20°C, отделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его ацетонитрилом, содержащим 25% воды, сушат и получают 0,87 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

**Пример 21.** Превращение смеси [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты и [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты, содержащей более 50 вес.% сложного эфира спирта [R].

а). Получение смеси сложных эфиров спирта [R] и спирта [S].

Вводят 10 г [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ ,  $-1^\circ$  ( $c = 1\%$ , хлороформ) и  $[\alpha]_D^{20} = +14^\circ$  ( $c = 1\%$ , бензол) в 20 см<sup>3</sup> изопропанола, встряхивают 18 ч при 20°C, выделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его 10 см<sup>3</sup> изопропанола, сушат и получают 4 г сложного

го эфира спирта [S]. Т.пл. = 100°C  
 $[\alpha]_D^{20} = +60^\circ$  (c = 1%, бензол).

Соединяют фильтрат и промывные воды и получают раствор, который содержит 5 г [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты и 1 г [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

б). Превращение смеси сложного эфира спирта [R] и сложного эфира спирта [S] в сложный эфир спирта [S].

К раствору 1 прибавляют 0,8 см<sup>3</sup> водного раствора гидрата окиси аммония, встряхивают 20 ч при 20°C, выделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его в 5 см<sup>3</sup> изопропанола, сушат и получают 4,5 г [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты. Т.пл. = 100°C,  $[\alpha]_D^{20} = +60^\circ$  (c = 1%, бензол) того же качества, как и в примере 1 или 13.

Пример 22. Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира-2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильный эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

а). Получение сложного эфира спирта структуры [R].

10 г сложного эфира рацемического спирта [R,S]  $[\alpha]_D^{20} = +16,5^\circ$  (c = 10%, бензол) подвергаются хроматографии на силикагеле, элюируя смесью петroleиный эфир (т.кип = 40-70°C) и изопропиловый эфир (85-15), получают 3 г [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты  $[\alpha]_D^{20} = (-)31^\circ$  (c = 1%, бензол) или  $[\alpha]_D^{20} = -21,5^\circ$  (c = 1%, хлороформ).

б). Превращение в сложный эфир спирта структуры [S].

К 60 г [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты  $[\alpha]_D^{20} = -31^\circ$  (c = 1%, бензол) или  $[\alpha]_D^{20} = (-)21,5^\circ$  (c = 1%, хлороформ), полученных в условиях, описанных в параграфе а), прибавляют 120 см<sup>3</sup> изопропанола, а затем 9 см<sup>3</sup> водного раствора гидрата окиси аммония, охлаждают до 0°C, встряхивают 48 ч при 0°C, выделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его 30 см<sup>3</sup> изопропанола при (-)20°C, сушат и получают 48,5 г [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты. Т.пл. = 60°C

$[\alpha]_D^{20} = +66^\circ$  (c = 1%, бензол) или

$[\alpha]_D^{20} = +34^\circ$  (c = 1%, хлороформ)

Пример 23. Превращение [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильный эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

К 600 г сложного эфира рацемического спирта [R,S]  $[\alpha]_D^{20} = +16,5^\circ$  (c = 10% бензол) прибавляют 1200 см<sup>3</sup> изопропанола, а затем вводят в полученный раствор 90 см<sup>3</sup> водного раствора гидрата окиси аммония, охлаждают до 0°C, встряхивают 48 ч при этой температуре, отсасывают образовавшийся осадок, промывают его в 300 см<sup>3</sup> изопропанола при (-)20°C, сушат и получают 485 г [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира, 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты. Т.пл. = 60°C  $[\alpha]_D^{20} = +66^\circ$  (c = 1%, бензол) или  $[\alpha]_D^{20} = +34^\circ$  (c = 1%, хлороформ).

Вычислено, %: C 63,48; H 4,60;

N 3,36; Cl 17,03.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NCI<sub>2</sub>/416,28.

Найдено, %: C 63,7; H 4,6; N 3,4; Cl 17,1.

Пример 24. Превращение [R,S]- $\alpha$ -цис-3-феноксibenзильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильный эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Растворяют 10 г [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты,  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ , -1° (c = 1%, хлороформ) и  $[\alpha]_D^{20} = +14^\circ$  (c = 1%, бензол) в 25 см<sup>3</sup> изопропанола, прибавляют 0,8 г диизопропиламина, встряхивают 6 ч при 20°C, а затем 2 ч при 0°C, отсасывают образовавшийся осадок, кристаллизуют его в 2 объемах изопропанола и получают 8,04 г [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты,  $[\alpha]_D^{20} = +57^\circ$  (c = 4%, толуол).

Пример 25. Превращение [R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильный эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В условиях примера 24, но встряхивая в течение 48 ч при 0°C, получают тот же выход продукта того же качества, как и в примере 24.

**Пример 26.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В условиях примера 24, но используя изопропанол, содержащий 3,5% воды, и встряхивая 8 ч при 20°C, получают 8,16 г  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты  $[\alpha]_D^{20} = +56,5^\circ$  ( $c = 4\%$ , толуол).

**Пример 27.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Растворяют 10 г  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ ,  $-1^\circ$  ( $c = 1\%$ , хлороформ) и  $[\alpha]_D^{20} = +14^\circ$  ( $c = 1\%$ , бензол) в 25 см<sup>3</sup> изопропанола, прибавляют 1,39 г пиперидина, встряхивают 18 ч при 20°C, отсасывают образовавшийся осадок, промывают его изопропанолом, сушат и получают 8,6 г  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты, одинакового с продуктом, полученным в примерах 24-25.

**Пример 28.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В условиях примера 27, но заменяя 1,39 г пиперидина 1,66 г диизопропиламина, и исходя из 10 г сложного эфира спирта  $[R,S]$ , получают 8,85 г сложного эфира спирта  $[S]$  того же качества, как и в примерах 24-27.

**Пример 29.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В условиях примера 27, но заменяя пиперидин 2,7 г эфедрина, перемешивают 24 ч при 20°C и исходя из 10 г сложного эфира спирта  $[R,S]$ , получают 8,7 г сложного эфира спирта  $[S]$ ,

того же качества, как и в примерах 24-28.

**Пример 30.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Аналогично примеру 24, но заменяя 0,8 г диизопропиламина 4,4 г триэтилендиамина после 72 ч встряхивания при 20°C получают 7,5 г сложного эфира спирта  $[S]$  того же качества, как и в примерах 24-29.

**Пример 31.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

10 г сложного эфира спирта  $[R,S]$  растворяют в 25 см<sup>3</sup> изопропанола, прибавляют 0,23 г трет.бутилата калия, встряхивают 18 ч при 20°C и получают 7,7 г сложного эфира спирта  $[S]$  того же качества, как и в примерах 24-30.

**Пример 32.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В условиях примера 31, но заменяя 0,23 г трет.бутилата калия 0,34 г изопропилата натрия и перемешивая 24 ч при 20°C, получают 7,3 г сложного эфира спирта  $[S]$  того же качества, как и в примерах 24-31.

**Пример 33.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-метил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Растворяют 10 г  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$  - (2)  $1^\circ$  ( $c = 1\%$ , хлороформ) и  $[\alpha]_D^{20} = +14^\circ$  ( $c = 1\%$ , бензол) в 25 см<sup>3</sup> изопропанола, содержащего 3,5% воды, добавляют 0,84 г бензиламина, перемешивают 23 ч при 20°C, отсасывают образовавшийся осадок, кристаллизуют его в 2 объемах изопропанола и получают 8,25 г  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопро-

пан-1R-карбоновой кислоты  $[R,S]^{20}_D = +57^\circ$  ( $c = 4\%$ , толуол).

**Пример 34.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Растворяют 10 г сложного эфира  $[R,S]$  в 25 см<sup>3</sup> изопропанола прибавляют 1,20 г н-бутиламина, встряхивают 24 ч при 20°C, отсасывают образовавшийся осадок, промывают его, сушат и получают 9,0 г сложного эфира спирта  $[S]$  того же качества, как и в примерах 24-33.

**Пример 35.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В условиях примера 33, но употребляя 1,20 г вторичного бутиламина (или 1-метилпропиламин), и встряхивая 24 ч при 20°C, получают 9,1 г сложного эфира спирта  $[S]$  того же качества, как и в примерах 24-34.

**Пример 36.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В условиях примера 31, но замещая 0,23 г трет.бутилата калия 0,64 см<sup>3</sup> 40%-го водного раствора гидроксида тетрабутиламмония, получают после 24 ч встряхивая при 20°C 8,4 г сложного эфира спирта  $[S]$  того же качества, как и в примерах 24-35.

**Пример 37.** Превращая  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

10 г сложного эфира спирта  $[R,S]$  растворяют в 25 см<sup>3</sup> изопропанола, прибавляют 10 г смолы АМБЕРЛИТ (РА 400 сополимер стирола с дивинилбензолом) размер меш 20/50, которую предварительно промывают разбавленной до 1/3 хлорной кислотой, водой до нейтральной среды 1н. раствором едкого натра, а затем водой, встряхивают 24 ч при 20°C, отсасывают осадок (смесь смолы и сложного эфира спирта  $[S]$ ), прибавляют хлористый метилен, встряхивают, фильтруют, кон-

центрируют фильтрат досуха и получают 7,8 г сложного эфира спирта  $[S]$ , того же качества, как и в примерах 24-36.

**Пример 38.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В условиях примера 37, но употребляя 10 г смолы АМБЕРЛИТ 1R 45 (размер в меш. 20/50), после встряхивания 72 ч при 20°C получают 8,1 г сложного эфира спирта  $[S]$  того же качества, как и качество продуктов, полученных в примерах 24-37.

**Пример 39.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Аналогично примеру 37, но употребляя 10 г смолы ДОВЕКС АГ 1x8 (размер в меш 200/400), которая является анионообменной смолой сильно щелочного характера, с активной триметилбензиламмонийной группировкой после 72 ч встряхивания при 20°C, получают 7 г сложного эфира спирта  $[S]$ , того же качества, как и качество продуктов, полученных в примерах 24-38.

**Пример 40.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Аналогично примеру 37, но употребляя 10 г жидкого АМБЕРЛИТА I A1 (амины высокого молекулярного веса общества РОМ е ХААЗ вязкость 7 сПз при 25°C), после 72 ч встряхивания получают 8,9 г сложного эфира спирта  $[S]$  того же качества, как и качество продуктов, полученных в примерах 24-39.

**Пример 41.** Превращение  $[R,S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в  $[S]$ - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В условиях, аналогичных примеру 37, но употребляя 3,75 г жидкого АМБЕРЛИТА А2, с вязкостью 18 сПз при 25°C, после 18 ч встряхивания при 20°C, получают 8,1 г сложного эфира спирта  $[S]$  того же качества, как и качество



во продуктов, полученных в приме-  
рах 24-40.

Пример 42. Превращение  
[R,S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового  
эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibром-  
винил)-циклопропан-1R-карбоновой кис- 5  
лоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзило-  
вый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дibром  
винил)-циклопропан-1R-карбоновой кис-  
лоты.

В условиях примера 27, но замеща 10  
изопропанол изопропанолом, содержа-  
щим 3,5% воды, и после встряхивания  
24 ч при 20°C получают 8,95 г слож-  
ного эфира спирта [S].

#### Формула изобретения

Способ получения [S]- $\alpha$ -циано-3-  
-феноксibenзилового эфира-цис- или  
транс-2,2-диметил-3R-(2,2-дигало- 20  
геновинил) циклопропан-1R-карбоновой  
кислоты путем обработки сложного  
эфира  $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового  
спирта цис- или транс-2,2-диметил-  
-3R-(2,2-дигалогеновинил)-циклопро-  
пан 1R-карбоновой кислоты органичес-  
ким растворителем и выделения целево-  
го продукта из раствора в виде осад-

ка, отличающийся тем,  
что, с целью увеличения выхода целе-  
вого продукта, в качестве исходного  
используют сложный эфир, включающий  
остаток [R]- или [RS] конфигурации  
 $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового спирта  
или смесь эфиров в неэквивмолекуляр-  
ных количествах, включающих остатки  
спирта R- и S-конфигурации, а в ка-  
честве органического растворителя -  
ацетонитрил, или алканол C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, или  
смесь с водой в количестве 0,5-5,  
объемов растворителя на вес исход-  
ного эфира, и процесс ведут в присут-  
ствии основного агента, выбранного  
15 из группы гидроксид аммония, гидро-  
ксид щелочного металла, четвертичное  
аммониевое основание, органическое  
основание такое, как амин, алкоholes,  
анионообменная смола, в количестве  
от каталитического до 20% по весу  
от исходного эфира при температуре  
0-20°C.

Источники информации,

25 принятые во внимание при экспертизе.  
1. Elliott M. Synthetic insecticide  
with a new series of activity.  
Nature, 248, 1974, p. 711 (прото-  
тип).

Составитель В.Горленко

Редактор Н.Швыдкая Техред И.Гайду

Корректор Г.Огар

Заказ 11160/79

Тираж 416

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

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

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