

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **78100347.0**

⑤① Int. Cl.²: **C07C103/737, C07C119/16, C07C129/12, C07C153/057, C07C161/00**

⑱ Anmeldetag: **11.07.78**

③① Priorität: **16.07.77 DE 2732213**

⑦① Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

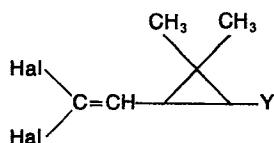
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **24.01.79 Patentblatt 79/2**

⑦② Erfinder: **Arft, Dieter, Dr., Rybnikerstrasse 2, D-5000 Köln 80 (DE)**
Jautelat, Manfred, Dr, Buchenweg 18, D-5093 Burscheid 2 (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB NL**

⑤④ **Derivate der Cyclopropan-carbonsäure, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Zwischenprodukte zur Herstellung von Insektiziden.**

⑤⑦ Derivate der 2(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure der allgemeinen Formel



(I)

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit einer Base behandelt.

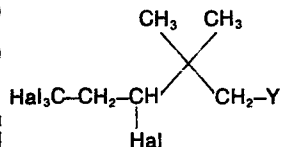
Die Cyclopropan-carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I dienen als Zwischenprodukte zur Herstellung der ihnen zugrunde liegenden bekannten Cyclopropan-carbonsäuren, die ihrerseits Zwischenprodukte zur Herstellung bekannter Insektizide sind.

EP 0 000 390 A1

in welcher

Hal unabhängig voneinander für Halogen steht und Y für ein C-Atom steht, das sowohl einfach als auch doppelt an Sauerstoff oder Schwefel und/oder Stickstoff gebunden ist, wobei mindestens eine Bindung durch Stickstoff besetzt ist, sind hergestellt.

Sie werden erhalten, indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel:



BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich Rt/AB
Patente, Marken und Lizenzen Typ Ia
Derivate der Cyclopropan-carbonsäure, Verfahren zu ihrer
Herstellung und ihre Verwendung als Zwischenprodukte
zur Herstellung von Insektiziden

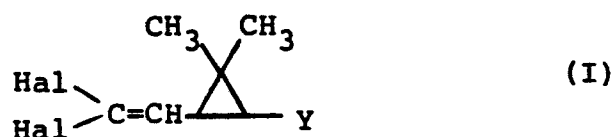
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Derivate der 2-(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Zwischenprodukte zur Herstellung von Insektiziden wie beispielsweise 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-3-phenoxybenzylester sowie neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung.

Die Herstellung von 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure durch Umsetzung von 1,1-Dichlor-4-methyl-1,3-pentadien mit Diazoessigester und nachfolgender Hydrolyse ist bereits bekannt (Farkas et al, Collect. Czechosl. Chem. Commun. 24, 2250 (1959)). Dieses Verfahren weist jedoch eine Reihe von Nachteilen auf. So ist die Handhabung großer Mengen Diazoessigester, der sich explosionsartig zersetzen kann, in der Technik mit großen Risiken behaftet. Auch aus physiologischer Sicht ist die Verwendung von Diazoverbindungen problematisch.

Es ist ferner vorgeschlagen worden, anstelle der Carbonsäure 1-Cyano-2-(2,2-dichlorvinyl)-3,3-dimethyl-cyclopropan als Zwischenstufe zur Herstellung der insektizid wirksamen Carbonsäureester zu verwenden. Dieses Nitril läßt sich durch Wasser-

abspaltung aus dem entsprechenden Aldoxim (vergl. Deutsche Offenlegungsschrift 2 621 832) oder durch basenkatalysierten Ringschluß aus 3-Brom-1-cyano-2,2-dimethyl-5,5,5-trichlorpentan (vgl. Deutsche Offenlegungsschrift 2 621 831) herstellen. Diese Verfahren leiden jedoch unter dem Mangel, daß
 5 1-Cyano-2-(2,2-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan selbst unter drastischen Bedingungen nur in geringen Ausbeuten zur entsprechenden Carbonsäure verseift werden kann.

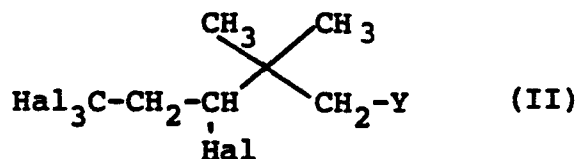
Es werden nun die neuen Derivate der 2(2,2-Dihalogenvinyl)-
 10 3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure der allgemeinen Formel I



in welcher

Hal unabhängig voneinander für Halogen steht und
 Y für ein C-Atom steht, das sowohl einfach als auch
 15 doppelt an Sauerstoff oder Schwefel und/oder Stickstoff gebunden ist, wobei mindestens eine Bindung durch Stickstoff besetzt ist, gefunden.

Es wurde ferner gefunden, daß die neuen Derivate der 2(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure der allgemeinen Formel I hergestellt werden können, indem man eine
 20 Verbindung der allgemeinen Formel II



in welcher
Hal und Y die oben angegebene Bedeutung haben

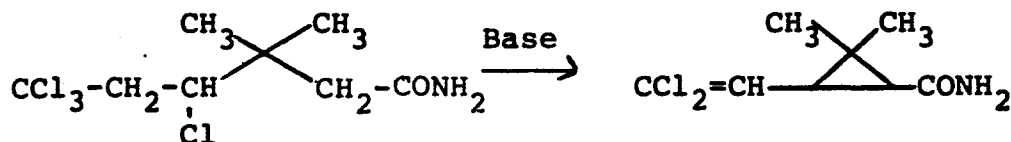
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit einer Base behandelt.

- 5 Die Cyclopropancarbonsäurederivate der allgemeinen Formel I dienen als Zwischenprodukte zur Herstellung der ihnen zugrunde liegenden bekannten Cyclopropancarbonsäuren, die ihrerseits Zwischenprodukte zur Herstellung bekannter Insektizide sind. Die Cyclopropancarbonsäuren werden erhalten,
10 indem man die Verbindungen der allgemeinen Formel I sauer oder alkalisch unter geeigneten Bedingungen hydrolysiert (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VIII, S. 432 (1952) und Methodicum Chemicum, Band 5, S. 572 (1975)).
- 15 Die Verwendung der Cyclopropancarbonsäurederivate der allgemeinen Formel I stellt eine entscheidende Verbesserung des Verfahrens zur Herstellung von Cyclopropancarbonsäuren, ausgehend vom entsprechenden Cyclopropancarbonsäurenitril, dar. Es wird dabei die Stufe des nur schwer und in geringer
20 Ausbeute zur Cyclopropancarbonsäure oder zu deren Derivaten zu verseifenden Cyclopropancarbonsäurenitrils umgangen.

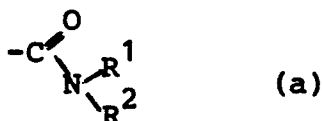
Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, daß die Umwandlung der Cyangruppe in funktionelle Carbonsäurederivate auf der Stufe des 4-Cyano-3,3-dimethyl-1-butens,
25 des Ausgangsprodukts zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, sehr viel leichter und besser möglich ist als auf

der Stufe des 1-Cyano-2-(2,2-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropans. Die Verwendung der erfindungsgemäßen neuen Stoffe führt zu einem Verfahren, das den entscheidenden Vorteil aufweist, daß die Synthese der insektizid wirksamen 2-(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäureester wie beispielsweise 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure-3-phenoxy-benzylester einfacher und in besseren Ausbeuten möglich ist als aus den entsprechenden Nitrilen.

- 10 Verwendet man 4,6,6,6-Tetrachlor-3,3-dimethyl-n-hexansäureamid als Ausgangsstoff, kann der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema wiedergegeben werden:

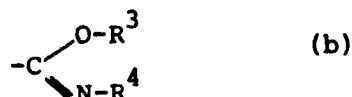


- Die Ausgangsstoffe zur Herstellung der Cyclopropancarbonsäurederivate der Formel I sind neu, sie sind durch die Formel II allgemein definiert. In der Formel II steht Hal bevorzugt für Chlor oder Brom und Y bevorzugt für einen der folgenden Reste a-e:



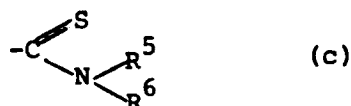
- 20 wobei
 R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht und
 R^2 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyl, Alkoxy, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Acyl, Alkoxycarbonyl oder Aminocarbonyl steht, oder beide Reste R^1 und R^2 gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom einen Heterocyclus bilden können, ferner für

- 5 -



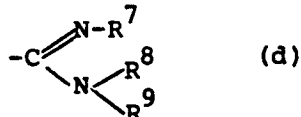
wobei

R^3, R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Acyl stehen, oder gemeinsam mit den angrenzenden Atomen einen Heterocyclus bilden können, ferner für



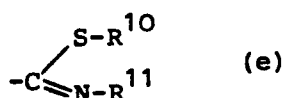
wobei

R^5, R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Aryl, Hydroxy, Alkoxy oder Amino stehen, oder gemeinsam mit dem angrenzenden N-Atom einen Heterocyclus bilden können, ferner für



wobei

R^7 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Hydroxyl, Alkoxy steht und R^8, R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Arylamino, Dialkylamino oder Hydroxyl stehen oder gemeinsam zwei der Reste R^7, R^8 und R^9 mit den angrenzenden Atomen einen Heterocyclus bilden können, ferner für



wobei

R^{10} für Alkyl steht und R^{11} für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyl, Alkoxy oder Amino steht oder R^{10} und R^{11} gemeinsam mit den angrenzenden Atomen einen Heterocyclus bilden können.

Besonders bevorzugt sind Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel II in den Y für den Rest der Formel a steht, wobei R_1 für Wasserstoff, Alkylreste mit 1-4 C-Atomen oder Aryl wie Phenyl oder Toly1 und R^2 für Wasserstoff, Alkylreste mit 1-4 C-Atomen, Arylreste wie Phenyl oder Toly1, Hydroxyl, Alkoxyreste mit 1-4 C-Atomen, Amino, Alkylamino mit 1-4 C-Atomen, Dialkylamino mit 2-8 C-Atomen, Acylreste mit 1-7 C-Atomen, Alkoxy-carbonyl mit 2-5 C-Atomen, oder Aminocarbonyl steht und R^1 und R^2 auch gemeinsam für Teile eines Ringes wie Tetramethylen, Pentamethylen oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ stehen, ferner für den Rest der Formel b steht, wobei R^3 für Alkylreste mit 1-4 C-Atomen, Aryl wie Phenyl, oder Acyl mit 1-7 C-Atomen steht und R^4 für Wasserstoff, Alkylreste mit 1-4 C-Atomen, Aryl wie Phenyl oder Acylresten mit 1-7 C-Atomen steht und R^3 und R^4 gemeinsam für einen Alkylenrest mit 2-5 C-Atomen wie Äthylen oder Trimethylen stehen, ferner für den Rest der Formel c steht, wobei R^5 für Wasserstoff, Alkylreste mit 1-4 C-Atomen steht und R^6 für Wasserstoff, Alkylrest mit 1-4 C-Atomen, Aryl wie Phenyl, Hydroxyl, Alkoxyreste mit 1-4 C-Atomen oder Amino steht und R^5 und R^6 auch für Teile eines Ringes wie Tetramethylen, Pentamethylen oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ stehen, ferner für den Rest der Formel d steht, wobei R^7 für Wasserstoff, Alkylreste mit 1-4 C-Atomen, Aryl wie Phenyl, Alkylamino mit 1-4 C-Atomen, Dialkylamino mit 2-8 C-Atomen, Hydroxyl, Alkoxyreste mit 1-4 C-Atomen steht und R^8 für Wasserstoff und Alkylreste mit 1-4 C-Atomen steht und R^9 für Wasserstoff, Alkylreste mit 1-4 C-Atomen, Aryl wie Phenyl, Amino, Alkylamino mit 1-4 C-Atomen, Dialkylamino mit 2-8 C-Atomen oder Hydroxyl steht und R^7 und R^8 gemeinsam für einen Alkylenrest mit 2-5 C-Atomen wie Äthylen oder Trimethylen stehen und R^8 und R^9 auch für Teile eines Ringes wie Tetramethylen, Pentamethylen oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ stehen,

- 7 -

ferner für den Rest der Formel e steht, wobei R¹⁰ für Alkylreste mit 1-4 C-Atomen steht, R¹¹ für Wasserstoff, Alkylreste mit 1-4 C-Atomen, Aryl wie Phenyl, Hydroxyl, Alkoxyresten mit 1-4 C-Atomen oder Amino steht.

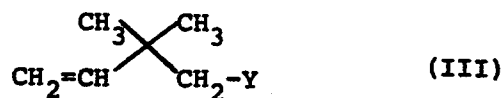
- 5 Nach einer besonderen Ausführungsform dieser Erfindung lassen sich die einzelnen Reaktionsstufen in einem Verfahren so zusammenfassen, daß auf die Reinigung und Isolierung der reinen Zwischenprodukte verzichtet werden kann. So wird beispielsweise das 3,3-Dimethyl-4-pentensäure-
10 amid, hergestellt durch partielle Hydrolyse aus dem 4-Cyano-3,3-dimethyl-1-buten, in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und nach Zusatz von Dibenzoylperoxid durch Erhitzen in das Addukt 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexanamid verwandelt. Nach Entfernung des Lösungsmittels nimmt
15 man in Äthanol auf und cyclisiert in Gegenwart von Natriumäthylat zum 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäureamid, das isoliert und gereinigt wird.

Als Beispiele für Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel II, die besonders vorteilhaft zur Herstellung
20 der Cyclopropancarbonsäurederivate verwendet werden können, seien genannt:

- 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäureamid
4-Brom-3,3-dimethyl-6,6,6-trichlorhexansäureamid
3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrabromhexansäureamid
25 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäure-N-tert.-butylamid
3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrabromhexansäure-N-tert.-butylamid
3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäure-anilid
3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäure-piperidid

- 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäure-morpholid
 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäurehydroxamsäure
 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäure-hydrazid
 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäure-imid-äthylester
 5 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäure-methylimid-methylester
 2-(2',2'-Dimethyl-3',5',5',5'-tetrachlorpentyl)-oxazolin
 2-(2',2'-Dimethyl-3',5',5',5'-tetrabrompentyl)-oxazolin
 2-(2',2'-Dimethyl-3',5',5',5'-tetrachlorpentyl-5,6-di
 hydro-4H-1,3-oxazin
 10 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexanhydroximsäure-O-methyl-
 äthylester
 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexanthiocarbonsäureamid
 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexanthiocarbonsäure-N-
 tert.-butylamid
 15 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexanthiocarbonsäure-N-
 äthylamid
 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäure-amidin
 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäure-N-methyl-N'-
 phenylamidin
 20 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäure-amidoxim
 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexansäure-amidrazon
 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexanthiocarbonsäure-N-methyl-
 hydrazonid-S-methylester
 3,3-Dimethyl-4,6,6,6-tetrachlorhexan-S-methyl-thiohydroxam-
 25 säure

Wie bereits erwähnt sind die Ausgangsverbindungen der
 allgemeinen Formel II neu. Sie können jedoch erhalten werden,
 indem man Verbindungen der Formel III

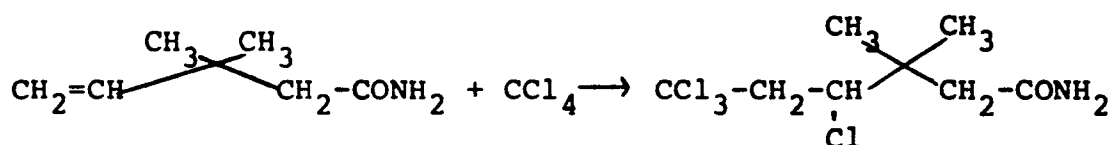


in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat

gegebenenfalls in Anwesenheit eines Verdünnungsmittels
mit Tetrahalogenmethan in Gegenwart eines Katalysators
5 umgesetzt.

Dabei kann der Reaktionsablauf durch folgende Formelschema
wiedergegeben werden



Besonders bevorzugte Tetrahalogenmethane sind Tetrachlor-
10 kohlenstoff, Bromtrichlormethan oder Tetrabrommethan.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel III sind
diejenigen, die zu den bevorzugten Verbindungen der Formel II,
führen.

Die Addition der Tetrahalogenmethane an die Verbindungen
15 der Formel III wird im Temperaturbereich von 50 - 120°C,
vorzugsweise 70 - 100°C unter Verwendung von Katalysatoren
wie Dibenzoylperoxid, Azobisisobuttersäurenitril, Kupfer-
oder Eisensalzen durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel eignen sich alle inerten organischen
20 Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe, Äther, Nitrile, Ester,
Ketone. Bevorzugt werden jedoch die auch als Ausgangsstoffe
verwendbaren Tetrahalogenmethane verwendet.

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel III sind zum Teil neu. Sie können erhalten werden, indem man

- 5 a) die Nitrilgruppe von 4-Cyano-3,3-dimethyl-1-buten in an sich bekannter Weise in den Rest Y der Verbindungen der allgemeinen Formel III überführt (vgl. Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie Band VIII und Methodicum Chemicum, Band 6, 1974, Thieme Verlag Stuttgart) oder
- 10 b) den Carboxylrest der 3,3-Dimethyl-4-pentensäure in an sich bekannter Weise in den Rest Y der Verbindungen der allgemeinen Formel III überführt (vgl. Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie Band VIII und Methodicum Chemicum, Band 6, 1974, Thieme Verlag Stuttgart).

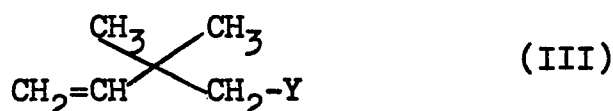
Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen 2(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäurederivate
15 wird durch Einwirkung von wenigstens zwei Mol Base auf die Verbindungen der Formel II durchgeführt und ergibt unter Cyclisierung und β -Eliminierung die erfindungsgemäßen Verbindungen. Dabei können Cyclisierung und β -Eliminierung
20 sowohl nacheinander als auch gleichzeitig erfolgen.

Als Basen kommen tertiäre Amine, beispielsweise Pyridin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Benzyldimethylamin, N-Methylpiperidin, 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)-undecen, Alkalimetallalkolate, beispielsweise Natriummethylat, Natriumäthylat,
25 Kalium-t-butylat und ebenso Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid sowie Alkali- und Erdalkalicarbonate.

Als Verdünnungsmittel eignen sich Alkohole wie Methanol, Äthanol oder t-Butanol, Äther wie Dioxan oder Di-äthyläther, und polare Lösungsmittel wie Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphor-
5 säuretriamid.

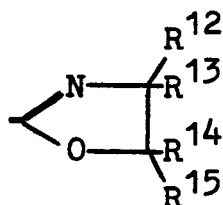
Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen Raumtemperatur und 120°C, bevorzugt zwischen 40°C und 80°C.

Verbindungen der allgemeinen Formel III



10 in welcher

Y für den Oxazolinrest der allgemeinen Formel IV steht

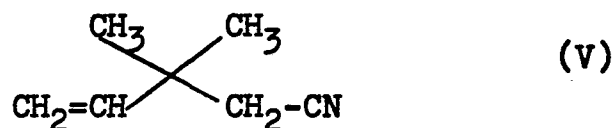


in welcher

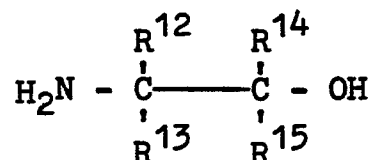
15 $\text{R}^{12}-\text{R}^{15}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl stehen oder gemeinsam mit den angrenzenden C-Atomen einen carbocyclischen Ring bilden können

sind neu.

20 Man erhält sie, indem man 4-Cyano-3,3-dimethyl-1-buten der Formel V



mit 2-Amino-alkanolen der allgemeinen Formel VI



in welcher

- 5 $\text{R}^{12}-\text{R}^{15}$ die oben angegebene Bedeutung haben,
bei Temperaturen von 150 - 200°C gegebenenfalls in Gegen-
wart eines Katalysators sowie eines Verdünnungsmittels um-
setzt.

- 10 Bevorzugt sind solche der neuen Verbindungen der allgemeinen
Formel III in denen die Reste $\text{R}^{12} - \text{R}^{15}$ des Oxazolinrestes
der allgemeinen Formel IV unabhängig voneinander für Wasser-
stoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Aralkyl mit 7-9 C-Atomen
oder Phenyl, das ggf. durch Halogen, Alkoxy oder Phenoxy
substituiert ist stehen, wobei R^{12} und R^{13} oder/sowie
15 R^{14} und R^{15} eine Alkylenkette mit 4-6 C-Atomen bilden können
und R^{12} mit R^{14} oder R^{15} eine Alkylenkette mit 3-4 C-Atomen
bilden kann.

Als Beispiele seien im einzelnen genannt:

- 20 2-(2,2-Dimethyl-3-buten-1-yl)-2-oxazolin,
2-(2,2-Dimethyl-3-buten-1-yl)-4,4-dimethyl-2-oxazolin
2-(2,2-Dimethyl-3-buten-1-yl)-5,5-dimethyl-2-oxazolin
2-(2,2- " " ")-4,4,5,5-tetramethyl-2-oxazolin
2-(2,2- " " ")-5-benzyl-2-oxazolin
2-(2,2- " " ")-4,4-tetramethylen-2-oxazolin

- 13 -

2-(2,2-	"	"	")-4,5-tetramethylen-2-oxazolin
2-(2,2-	"	"	")-4-phenyl-2-oxazolin
2-(2,2-	"	"	")-5-phenyl-2-oxazolin
2-(2,2-	"	"	")-5-(m-phenoxyphenyl)-2-oxazolin

- 5 Das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel III wird analog dem in Angew. Chem. Band 88, Seite 321 (1976) beschriebenen Verfahren durchgeführt. Als Katalysatoren werden dabei bevorzugt verwendet:

10 Cadmiumacetat, Zinkacetat, Manganacetat, Zinkchlorid, Kupfer-(II)-chlorid, Cobaltacetat oder Lithiumchlorid.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert. Dabei wird unter .1 eines jeden Beispiels die Bildung des Restes Y, d.h. der Carbonsäurederivatgruppe, ausgehend von 4-Cyano-3,3-dimethyl-1-buten oder 3,3-Dimethyl-4-pentensäure, beschrieben.

15

Unter .2 eines jeden Beispiels wird die Addition des Tetrahalogenmethans an die Doppelbindung des Ausgangsstoffes, der gemäß den unter .1 beschriebenen Verfahren erhalten wird, beschrieben.

20 Unter .3 eines jeden Beispiels wird schließlich die Ringbildung und β -Eliminierung aus den gemäß .2 erhaltenen Produkten beschrieben.

Beispiel 1

Herstellung von 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäureamid

- 1.1 10,9 g (0,1 mol) 4-Cyano-3,3-dimethyl-1-buten werden mit
5 100 ml 10 % Wasserstoffperoxidlösung, 100 ml Aceton und 15 ml
10 % Sodalösung 15 Stunden bei 40° C gerührt. Die Lösung wird
dann mit Wasser verdünnt und mit Tetrachlorkohlenstoff mehr-
fach ausgeschüttelt.
- 1.2 Die Lösung des Amids in Tetrachlorkohlenstoff wird nach Zu-
10 gabe von 0,5 g Dibenzoylperoxid 12 Stunden unter Rückfluß
erhitzt. Im Vakuum wird überschüssiger Tetrachlorkohlenstoff
abgezogen und der Rückstand in 100 ml Äthanol aufgenommen.
- 1.3 Man gibt 0,2 mol Natriumäthylat in Form einer Lösung dazu
15 und erhitzt 2 Stunden unter Rückfluß. Die Lösung wird mit
Methylenchlorid verdünnt und mit Wasser mehrfach ausge-
schüttelt. Nach dem Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels
erhält man 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäureamid vom Fp. 78 - 81° C.

Beispiel 2

- 20 Herstellung von 2-(2'-(2,2-Dichlorvinyl)-3',3'-dimethylcyclopropyl)-oxazolin
- 2.1 10,9 g (0,1 mol) 4-Cyano-3,3-dimethyl-1-buten werden mit
6,7 g (0,11 mol) Aminoäthanol unter Katalyse von Cadmium-
acetat bis zum Ende der NH₂-Entwicklung auf 150 - 160° C er-
25 hitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in Tetra-
chlorkohlenstoff aufgenommen.
- 2.2 Diese Lösung des 2-(2',2'-Dimethyl-3'-butenyl)-oxazolins
in CCl₄ wird unter Zusatz von 0,5 g Dibenzoylperoxid 15
Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im
30 Vakuum abgezogen und der Rückstand in 100 ml DMSO gelöst.
- 2.3 Nach Zusatz von 24 g (0,21 mol) Kalium-t-butylat erhitzt

man 1 Stunde auf 70° C. Die Lösung wird mit Methylenchlorid verdünnt und mit Wasser mehrfach ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 2-(2'-(2,2-Dichlorvinyl)-3',3'-dimethylcyclopropyl)-oxazolin vom Kp_{1mm} 86 - 88° C.

Beispiel 3

Herstellung von 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-N-tert. butylamid

- 3.1 10,9 g (0,1 mol) 4-Cyano-3,3-dimethyl-1-buten und 7,2 g (0,1 mol) tert. Butanol werden bei 15° C zu einem Gemisch aus 100 ml Eisessig und 10 g (0,1 mol) konz. Schwefelsäure getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf Eis gegossen, alkalisch gestellt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt 3,3-Dimethyl-4-pentencarbonsäure-N-tert. butylamid vom Fp. 73 - 75° C zurück, das in 40 g Bromtrichlormethan gelöst wird.
- 3.2 Diese Lösung wird unter periodischer Zugabe von insgesamt 0,5 g Dibenzoylperoxid 15 Stunden bei 90° C erhitzt. Ueberschüssiges Bromtrichlormethan wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 100 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst.
- 3.3 Man setzt 33 g (0,3 mol) Kalium-t-butylat dazu und erhitzt 6 Stunden auf 80° C. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid mehrfach extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum gewinnt man 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-N-tert. butylamid vom Fp. 108 - 109° C.

Beispiel 4

Herstellung von 2-(2,2-Dimethylvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-thiocarbonsäure-N-t-butylamid

- 5 4.1 9,15 g (50 mmol) 3,3-Dimethyl-4-pentensäure-N-tert.butylamid vom Fp. 73 - 75° C (s. Beispiel 3 a) werden mit 5 g Phosphor-pentasulfid in 100 ml Pyridin 1 Stunde unter Rückfluß er-hitzt. Die Lösung wird filtriert und Pyridin im Vakuum ab-destilliert. Der Rückstand wird in Tetrachlorkohlenstoff auf-genommen.
- 10 4.2 Diese Lösung wird bei sukzessiver Zugabe von 0,5 g Dibenzoyl-peroxid 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Tetrachlorkohlen-stoff wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 100 ml tert.Butanol gelöst.
- 15 4.3 Unter Zusatz von 17 g (0,15 mol) Kalium-t-butylat erhitzt man die Lösung 2 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Erkalten verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid und schüttelt mit Wasser gut aus. Die organische Phase wird ge-trocknet und im Vakuum abgezogen. Zurück bleibt 2-(2,2-Di-methylvinyl)-3,3-dimethyl-cyclopropan-thiocarbonsäure-N-t-butylamid.
- 20

Beispiel 5

Herstellung von 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-amidoxim

- 25 5.1 4 g (0,12 mol) Hydroxylamin in 100 ml n-Butanol werden mit 10,9 g (0,1 mol) 4-Cyano-3,3-dimethyl-1-buten 48 Stunden bei 40° C gerührt. Dann wird n-Butanol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff gelöst.

- 17 -

- 5.2 Diese Lösung wird unter periodischem Zusatz von insgesamt 0,5 g Dibenzoylperoxid 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Äthanol aufgenommen.
- 5 5.3 Die äthanolische Lösung wird nach Zusatz von 0,3 mol Natriumäthylat 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird die Lösung im Vakuum eingeengt, mit Äther verdünnt und mit Wasser gut ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers erhält man 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-
- 10 pancarbonsäure-amidoxim.

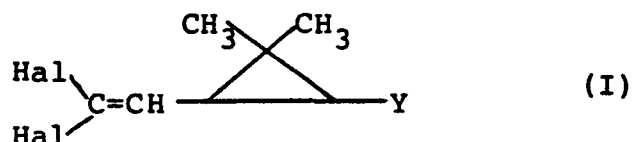
Beispiel 6

Herstellung 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethyl-cyclopropan-carbonhydroxamsäure

- 6.1 12,8 g (0,1 mol) 3,3-Dimethyl-4-pentensäure (J.Org.Chem. 27, 3602 (1962)) werden durch Kochen mit 50 ml Äthanol unter Zusatz einer Spur p-Toluolsulfonsäure in 8 Stunden azeotrop verestert. Dann wird eine Lösung von 3,3 g Hydroxylamin in 20 ml Äthanol sowie 0,01 mol Natriumäthylat zugegeben und 24 Stunden bei RT gerührt. Die Lösung wird mit verd. Salzsäure neutralisiert und im Vakuum eingeengt. Mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert man den Rückstand.
- 15 20
- 6.2 Diese Lösung wird bei sukzessiver Zugabe von 0,5 g Benzoylperoxid 15 Stunden am Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Äthanol gelöst.
- 25 6.3 Man gibt 0,3 mol Natriumäthylat zu dieser Lösung und erhitzt 4 Stunden unter Rückfluß. Dann engt man im Vakuum ein, stellt mit verdünnter Salzsäure sauer und extrahiert mit Äther. Die Ätherlösung wird nach Waschen mit Wasser getrocknet und einrotiert. Zurück bleibt 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethyl-
- 30 cyclopropanhydroxamsäure.

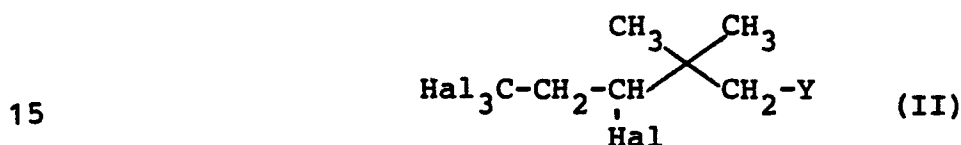
Patentansprüche

1. Derivate der 2(2,2-Dihalogenvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure der allgemeinen Formel I



- 5 in welcher
 Hal unabhängig voneinander für Halogen steht und
 Y für ein C-Atom steht, das sowohl einfach als auch
 doppelt an Sauerstoff oder Schwefel und/oder Stick-
 stoff gebunden ist, wobei mindestens eine Bindung
 10 durch Stickstoff besetzt ist.

2. Verfahren zur Herstellung der Derivate der 2(2,2-Dihalogen-
 vinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure der allgemeinen
 Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 man eine Verbindung der allgemeinen Formel II

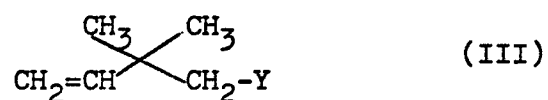


in welcher
 Hal und Y die oben angegebene Bedeutung haben

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit einer Base
 behandelt.

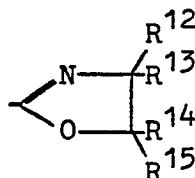
- 20 3. Verbindungen der allgemeinen Formel II gemäß Anspruch 2.

4. Verbindungen der allgemeinen Formel III



in welcher

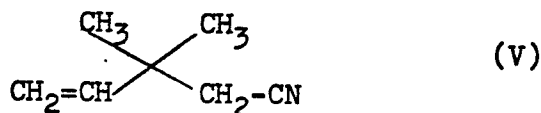
Y für den Oxazolinrest der allgemeinen Formel IV
steht



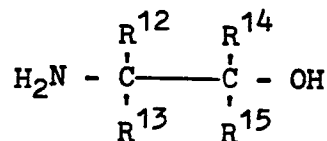
in welcher

$\text{R}^{12}-\text{R}^{15}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff,
Alkyl, Aralkyl, Aryl stehen oder gemeinsam
mit den angrenzenden C-Atomen einen
carbocyclischen Ring bilden können.

5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allge-
meinen Formel III gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeich-
net, daß man 4-Cyano-3,3-dimethyl-1-buten der Formel V



mit 2-Amino-alkanolen der allgemeinen Formel VI



in welcher

$R^{12}-R^{15}$ die oben angegebene Bedeutung haben,
bei Temperaturen von 150 - 200°C gegebenenfalls in Gegen-
wart eines Katalysators sowie eines Verdünnungsmittels um-
setzt.

5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000390
Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0347

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	<u>DE - A - 2 751 610 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES)</u> * Seite 5, Zeile 18 - Seite 6, Zeile 18; Seite 8, Zeilen 10-18; Seite 10, Zeilen 1-11; Seiten 18-19, Beispiel 4 * ---		C 07 C 103/737 C 07 C 119/16 C 07 C 129/12 C 07 C 153/057 C 07 C 161/00
X	<u>DE - A - 2 621 832 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES)</u> * Seite 2, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 9; Seite 8, Beispiel 2 * --- <u>DE - A - 2 639 777 (THE WELLCOME FOUNDATION)</u> * Seiten 48-51, Patentanspruch 1 * ----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.²) C 07 D 263/10 C 07 C 103/737 C 07 C 119/16 C 07 C 129/12
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		17-10-1978	PAUWELS