

(19) **KG** (11) **90** (13) **C2**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(51)<sup>5</sup> C07C 61/35, 51/00

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики

(10) 1075970

(21) 2624348/SU

(22) 09.06.1978

(31) 7719612

(32) 27.06.1977

(33) FR

(46) 01.07.1995, Бюл. №3, 1996

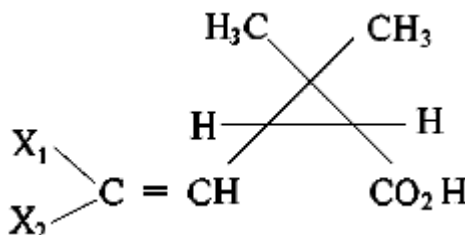
(71)(73) Руссель-Юклаф, FR

(72) Жак Мартель, Жан Тессье, Жан-Пьер Демут, Жан Жолли, FR

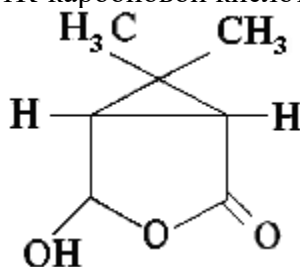
(56) Патент Франции №2185612, кл. C07C 69/74, опубл. 1974 (прототип)

(54) **Способ получения цис-производных дигалоидвинилциклопропана общей формулы**

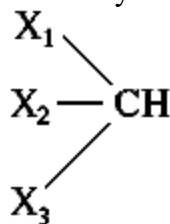
(57) Способ получения цис-производных дигалоидвинилциклопропана общей формулы



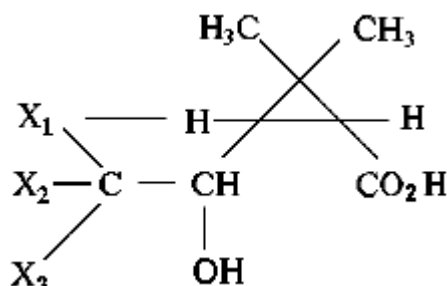
где  $X_1$  и  $X_2$  - одинаковые и означают атомы хлора или брома или различные и означают атомы фтора и хлора, путем взаимодействия производного 2,2-диметил-3S-формилциклопропан-1R-карбоновой кислоты с галоидпроизводным метана, отличающийся тем, что с целью упрощения процесса, в качестве производного 2,2-диметил-3S-формилциклопропан-1R-карбоновой кислоты используют ее лактон формулы



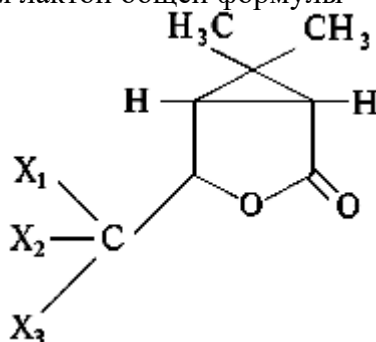
в качестве галоидпроизводного метана используют галоформ общей формулы



где  $\text{X}_1$ - $\text{X}_3$  - одинаковые и означают атом хлора или брома или различные и означают атом фтора или хлора, при этом атомные веса увеличиваются от  $\text{X}_1$  до  $\text{X}_3$ , и процесс ведут в присутствии щелочного агента, выбранного из третбутилата калия в смеси с третбутанолом и тетрагидрофураном или метилата калия в смеси с третбутанолом, диметилформамидом и тетрагидрофураном или гидроокиси калия в смеси с метанолом и тетрагидрофураном при  $(-10) - (-55)^\circ\text{C}$ , полученное при этом цис-соединение общей формулы

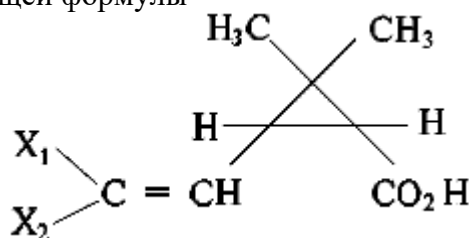


где  $\text{X}_1$ - $\text{X}_3$  имеют указанные значения, подвергают дегидратированию серной кислотой или паратолуолсульфокислотой, или уксусным ангидридом, или его смесью с уксусной кислотой, полученный при этом лактон общей формулы



где  $\text{X}_1$ - $\text{X}_3$  имеют указанные значения, подвергают восстановлению цинком в уксусной кислоте или активированным цинком в этаноле или магнием в тетрагидрофуране при температуре кипения реакционной массы.

Изобретение относится к новому способу получения цис-производных дигалоидвинилциклопропана общей формулы

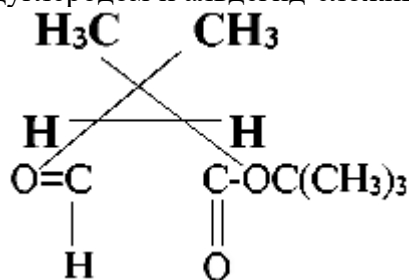


где  $\text{X}_1$  и  $\text{X}_2$  - одинаковые и означают атомы хлора или брома или различные и означают атомы фтора или хлора.

Указанные соединения находят применение для получения эфиров, обладающих инсектицидной активностью.

Известен способ получения соединений формулы 1 в безводной среде в атмосфере

азота при повышенной температуре путем взаимодействия трифенилфосфина с соответствующим тетрагалогидуглеродом и альдегид-сложным эфиром формулы

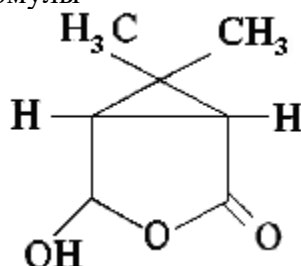


по которому происходит взаимодействие тетрагалогидуглерода и трифенилфосфина, при этом получают различные продукты конденсации, один из которых реагирует с карбонильной группой альдегид-сложного эфира для получения целевого продукта [1].

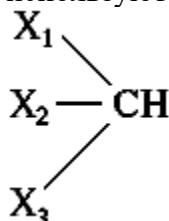
Недостатком известного способа является сложность технологии вследствие использования безводной среды и трифенилфосфина - дорогого и сложного в обращении реагента.

Целью изобретения является упрощение процесса.

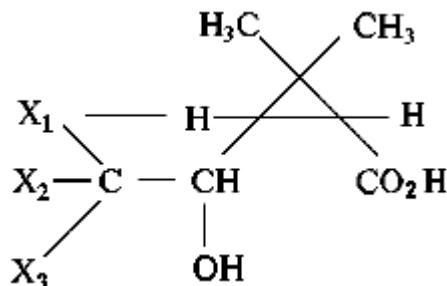
Поставленная цель достигается способом получения цис-производных дигалогидвинилциклопропан общей формулы 1 путем взаимодействия производного 2, 2-диметил-3S-формилциклопропан-1R-карбоновой кислоты с галогидпроизводным метана, причем в качестве производного 2, 2-диметил-3S-формилциклопропан-1R-карбоновой кислоты использует ее лактон формулы



в качестве галогидпроизводного метана используют галоформ общей формулы

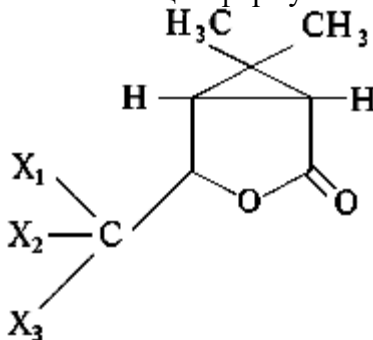


где  $x_1 - x_3$  - одинаковые и означают атом хлора или брома или различные и означают атом фтора или хлора, при этом атомные веса увеличиваются от  $x_1$  до  $x_3$ , и процесс ведут в присутствии щелочного агента, выбранного из третбутилата калия в смеси с третбутанолом и тетрагидрофураном или метилата калия в смеси с третбутанолом, диметилформамидом и тетрагидрофураном или гидроокиси калия в смеси с метанолом и тетрагидрофураном, при  $(-10) - (-55)^\circ\text{C}$ , полученное при этом цис-соединение общей формулы



где  $x_1 - x_3$  имеют указанные значения, подвергают дегидратированию серной кислотой или паратолуолсульфокислотой, или уксусным ангидридом, или его смесью с уксусной

кислотой, полученный при этом лактон общей формулы



где  $x_1 - x_3$  имеют указанные значения, подвергают восстановлению цинком в уксусной кислоте или активированным цинком в этаноле или магнием в тетрагидрофуране при температуре кипения реакционной массы.

Пример 1. 1R, цис-2, 2 - Диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2', -трихлорэтил) • циклопропан-1-карбоновая кислота.

В смесь 30 см<sup>3</sup> диметилформамида и 10 см<sup>3</sup> хлороформа вводят 2.84 г лактона 2, 2-диметил-3S-формилциклопропан-1R-карбоновой кислоты ( $[\alpha]_D = -100/c = 1 \%$ , диметилформамид), а затем капля по капле при -50°C раствор 4.5 г третбутилата калия в смеси 20 см<sup>3</sup> третбутанола и 10 см<sup>3</sup> тетрагидрофурана, перемешивают 30 мин при -50°C, выливают реакционную смесь в водный раствор первичного фосфата натрия, экстрагируют бензолом, промывают водой бензоловый слой, сушат, концентрируют досуха под уменьшенным давлением, прибавляют воду к остатку, выделяют отсасыванием образовавшиеся кристаллы, сушат их и получают 5 г 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2', -трихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, т. пл. 182°C.

ИК-спектр (хлороформ): поглощения при 1690 см<sup>-1</sup>, 1725 см<sup>-1</sup> (выступ), 3500 см<sup>-1</sup> и 3575 см<sup>-1</sup>.

ЯМР-спектр: пики при 1.25 - 1.32 ч на млн. (водороды метилов в положении 2 циклопропана); пики при 1.32-1.82 ч на млн. (водороды в 1 и 3 положениях циклопропана); пики при 4.35 и 4.50 ч на млн. (водород в 1' положении этиловой цепи, фиксированный в положении 3 циклопропана). Это спектр ЯМР для изомера В.

Пример 2. 1R, цис-2, 2-диметил-1-(1'-гидрокси-2',-2',-2',-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В смесь 30 см<sup>3</sup> диметилформамида и 5 см<sup>3</sup> бромформа вводят 2.84 г лактона 2, 2-диметил-3S-формилцикло-пропан-1R-карбоновой кислоты ( $[\alpha]_D = 100^\circ/c=1 \%$ , диметилформамид), а затем, капля по капле при -50°C раствор 4.5 г третбутилата калия в смеси 20 см<sup>3</sup> третбутанола и 10 см<sup>3</sup> тетрагидрофурана, перемешивают 15 мин при -50°C, выливают реакционную смесь в водный раствор первичного фосфата натрия, экстрагируют хлористым метиленом, промывают водой хлорометиленовый слой, сушат, концентрируют досуха под уменьшенным давлением, к остатку прибавляют водный раствор кислого углекислого натрия, перемешивают, фильтрацией удаляют легкий нерастворимый осадок, промывают хлористым метиленом водный фильтрат для удаления неких загрязнений, подкисляют водный слой до pH 1 прибавкой 10 н. раствора соляной кислоты, выделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его, сушат и получают 5.9 г 1R-цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2',2',2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, т. пл. 120°C, а затем 177°C (содержащей воду сольватации).

ИК-спектр (хлороформ): поглощения при 1691 см<sup>-1</sup>; 3560-3570 см<sup>-1</sup>.

ЯМР-спектр: пики при 1.27-1.37 ч на млн. (водороды метилов в положении 2 циклопропана); пики от 1.37 до 1.78 ч на млн. (водороды в положении 1 и 3 циклопропана); пики при 1.1-4.25 ч на млн. (в положении  $\alpha$ -группировки, трибромметил); пики при 6.08 ч на млн. (водород гидроксила в положении  $\alpha$ -группировки, трибромметил). Это спектр ЯМР для изомера В.

Пример 3. 1R, цис-2, 2-Диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-

циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 100 см<sup>3</sup> тетрагидрофурана вводят 20 г лактона 2, 2-диметил-3S-формилциклопропан-1R-карбоновой кислоты, прибавляют 18.5 см<sup>3</sup> бромформа, при -10°C медленно вводят раствор 8 г третбутилата калия в 70 см<sup>3</sup> третбутанола и 70 см<sup>3</sup> тетрагидрофурана, перемешивают 30 мин при -10°C, прибавляют воду, перемешивают, экстрагируют водный слой хлористым метиленом, подкисляют его до pH 1 прибавкой водного раствора соляной кислоты, выделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его водой, сушат и получают 48.4 г 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, т. пл. 120°C, а затем 177°C.

Пример 4. 1R, цис-2, 2-Диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 100 см<sup>3</sup> тетрагидрофурана вводят 20 г лактона 2, 2-диметил-3S-формилциклопропан-1R-карбоновой кислоты, прибавляют при -10°C 18.5 см<sup>3</sup> бромформа, а затем медленно при -10°C раствор 11.2 г метилата калия в 50 см<sup>3</sup> третичного бутанола, 10 см<sup>3</sup> диметилформамида и 30 см<sup>3</sup> тетрагидрофурана, перемешивают в течение 30 мин при -10°C, обрабатывают как в примере 3 и получают 51 г цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, того же качества, что и в примере 3.

Пример 5. 1R, цис-2, 2-Диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 100 см<sup>3</sup> тетрагидрофурана вводят 20 г лактона 2, 2-диметил-3S-формилциклопропан-1R-карбоновой кислоты, при -10°C вводят 18.5 см<sup>3</sup> бромформа, медленно прибавляют при -10°C смесь 34 см<sup>3</sup> раствора едкого калия в метаноле (27 г на 100 см<sup>3</sup>) и 30 см<sup>3</sup> тетрагидрофурана, перемешивают 90 мин при -10°C, обрабатывают, как и в примере 3 и получают 43.3 г 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты того же качества, что и в примере 3.

Пример 6. 1R, цис-2, 2-Диметил-3-(2'-фтор-2', 2'-дихлор-1'-гидроксиэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В раствор 28.4 г лактона 2, 2-диметил-3S-формилциклопропан-1R- карбоновой кислоты в 300 см<sup>3</sup> диметилформамида при -20°C вводят 30 г дихлорфторметана, при -55°C вводят в течение 30 мин смесь 45 г 95 %-ного третбутилата калия, 100 см<sup>3</sup> тетрагидрофурана и 200 см<sup>3</sup> третбутанола, перемешивают 17 ч при -50°C, а затем 2 ч при -20°C, выливают реакционную смесь в смесь воды, льда и соляной кислоты, экстрагируют бензолом, концентрируют досуха, получают 39 г сырого продукта, который хроматографируют на силикагеле, элюируя в смеси флороформа и метанола (9:1), и получают 1R, цис-2, 2- диметил-3-(2'-фтор-2', 2'-дихлор-1'-гидроксиэтил)-циклопропан-1-карбоновую кислоту, т. пл. 142°C.

Вычислено, %: C 39.20; H 4.52; Cl 28.93; F 7.75.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>FO<sub>3</sub> (245.08)

Найдено, %: C 39.4; H 4.6; Cl 28.9; F 8.01.

ИК-спектр (хлороформ): поглощение при 3580 см<sup>-1</sup>, характерное для спиртового гидроксила; поглощение при 3500 см<sup>-1</sup>, характерное для карбоксила; поглощение при 1693 см<sup>-1</sup> и 1752 см<sup>-1</sup>, характерные для C=O.

ЯМР-спектр (дейтерохлороформ): пики при 1.25-1.35 ч на млн., характерные для водородов, сдвоенных метилов; пики при 1.5-1.92 ч на млн., характерные для водородов циклопропила; пики при 4.37-4.52-4.65 ч на млн., характерные для водорода в положении 1' замещенной боковой этиловой цепи.

Пример 7. Лактон 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 1'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 11.8 см<sup>3</sup> уксусной кислоты и 3.94 см<sup>3</sup> уксусного ангидрида вводят 3.94 г 1R, цис-2, 2-диметил-(1'-(гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан -1-карбоновой кислоты, нагревают реакционную смесь до 80°C, выдерживают при этой температуре 4 ч,

охлаждают до 20°C, выливают реакционную смесь в воду, сушат и получают 3.63 г лактона 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, т. пл. 94°C.

Пример 8. Лактон 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 3.9 см<sup>3</sup> нормального раствора серной кислоты вводят 3.94 г 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, перемешивают 2 ч при 20°C, выливают реакционную смесь в смесь воды и льда, экстрагируют хлористым метиленом, промывают хлорметиленовые экстракты 10 %-ным водным раствором кислого углекислого натрия, а затем водой, сушат их, концентрируют досуха и получают 3.13 г лактона 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Пример 9. Лактон 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2' - трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В 7.9 см<sup>3</sup> уксусного ангидрида вводят 3.94 г 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, нагревают до 85°C, перемешивают 1 ч при этой температуре, удаляют избыток уксусного ангидрида перегонкой и получают 3.47 г лактона 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Пример 10. Лактон 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

В 78 см<sup>3</sup> бензола вводят полученные в примере 1 7.84 г 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, прибавляют 100 мг паратолуолсульфокислоты, нагревают реакционную смесь с обратным холодильником в колбе, позволяющей производить отделение воды азеотропной перегонкой (аппарат типа Дина-Старка), выдерживают при температуре кипения в течение 1 ч, охлаждают, промывают реакционную смесь водным раствором бикарбоната натрия, сушат, концентрируют досуха под уменьшенным давлением, очищают полученные кристаллы сгущением в пентане и получают 6.50 г лактона 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, т. пл. 75°C.

ИК-спектр (хлороформ): поглощение при 1784 см<sup>-1</sup>.

ЯМР-спектр: пик при 1.25 ч на млн. (водороды метилов в положении 2 циклопропана); пики при 2.06-2.16-2.3-2.4 ч на млн. (водороды в положении 1 и 3 циклопропана); пик при 4.58 ч на млн. (водород в положении α-группы, трихлорметил).

Пример 11. Лактон 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

В колбу, имеющую устройство, позволяющее производить отделение воды азеотропной перегонкой (аппарат типа Дина-Старка), вводят 100 см<sup>3</sup> бензола, 5 г полученной в примере 1 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, прибавляют 150 мг паратолуолсульфокислоты, нагревают реакционную смесь до кипения, выдерживают при этих условиях в течение 1 ч, охлаждают, промывают реакционную смесь водным раствором бикарбоната натрия, промывают водой, сушат, концентрируют досуха под уменьшенным давлением и получают 4.40 г лактона 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, т. пл. 89°C.

Спектр ИК (хлороформ): поглощение при 1785-1805 см<sup>-1</sup>.

ЯМР-спектр: пики при 1.26-1.28 ч. на млн. (водороды метилов в положении 2 циклопропана); пики при 2.08-2.18-2.27-2.36 ч на млн. (водород в положении 1 и 3 циклопропана); пик при 4.52 ч. на млн. (водород в положении α-группировки, трибромэтил).

Пример 12. Лактон 1R, цис-2, 2-диметил-3-(2'-фтор-2', 2'-дихлор-1'-гидроксиэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Употребляют сырую кислоту, полученную в примере 6, и растворяют ее в 100 см<sup>3</sup> бензола. К раствору прибавляют 0.5 г паратолуолсульфокислоты, нагревают реакционную смесь до кипения, выдерживают при этой температуре 17 ч, отделяя воду азеотропной перегонкой, охлаждают до 20°C, промывают органический слой 1 н. раствором едкого натра, а затем водой, концентрируют органические слои досуха перегонкой, очищают сырой продукт хроматографически на силикагеле, элюируют бензолом и получают 21 г лактона 1R, цис-2, 2-диметил-3-(2'-фтор-2', 2'-дихлор-1'-гидроксиэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, т. пл. 64°C.

ЯМР-спектр (дейтерохлороформ): пик при 1.27 ч на млн., характерный для водородов сдвоенных метилов; пики при 2.07-2.17-2.23-2.33 ч на млн., характерные для водородов циклопропана; пики при 4.53-4.66 ч на млн., характерные для водорода в положении группировки CCl<sub>2</sub>F.

Пример 13. 1R, цис-2, 2-диметил-3-(2', 1'-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновая кислота (соединение формулы 1 с  $x_1=x_2=Cl$ ).

В 35 см<sup>3</sup> уксусной кислоты, содержащей 10 % воды, вводят 3.4 г полученного в примере 10 лактона 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трихлорэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, при 20°C прибавляют 10 г порошка цинка, перемешивают в течение 1 ч при 20°C, удаляют фильтрацией нерастворимый осадок, экстрагируют фильтрат хлористым метиленом, промывают водой органический слой, сушат его, концентрируют досуха под уменьшенным давлением, прибавляют 1 н. водный раствор едкого натра, промывают хлористым метиленом для удаления некихслых загрязнений, подкисляют водный раствор до pH 1, выделяют фильтрацией образовавшийся осадок, промывают его водой, сушат и получают 2.30 г 1R, цис-2, 2-диметил-3-(2', 2'-дихлорвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, т. пл. 92°C.

Пример 14. 1R, цис-2, 2-Диметил-3-(2', 2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

Реакцию проводят аналогично примеру 13, исходя из 3.58 г лактона 1R, цис-2,2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, получают 2.16 г 1R, цис-2, 2-диметил-3-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты, т. пл. 129°C.

Пример 15. 1R, цис-2, 2-Диметил-3-(2', 2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

Готовят раствор 10 г лактона 1R, цис-2, 2-диметил-3-(1'-гидрокси-2', 2', 2'-трибромэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты в 50 см<sup>3</sup> тетрагидрофурана (раствор А).

В поставленный в атмосферу азота сосуд вводят 1 г магниевых стружек, при 20°C прибавляют 10 % раствора А, затравляют реакцию, вводят малое количество йода, затем в течение около 20 мин при 30-35°C вводят остаток раствора А, перемешивают в атмосфере азота при 20°C в течение 16 ч, удаляют фильтрацией нерастворившийся остаток, концентрируют перегонкой до объема около 20 см<sup>3</sup>, прибавляют водный раствор хлористого аммония, подкисляют до pH 1 прибавкой концентрированного водного раствора соляной кислоты, экстрагируют хлористым метиленом, промывают водой, а затем 1 н. водным раствором едкого натра хлорметиленовые экстракты экстрагируют щелочной слой хлористым метиленом, к щелочному водному слою прибавляют животный уголь, перемешивают, фильтруют, подкисляют до pH 1 прибавкой концентрированного водного раствора соляной кислоты, отделяют отсасыванием образовавшийся осадок, промывают его, сушат, кристаллизуют в смеси уксусной кислоты и воды (50:50) и получают 4.3 г 1R, цис-2, 2-диметил-3-(2', 2'-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты.

Пример 16. 1R, цис-2, 2-Диметил-3-(2'-хлор-2'-фторвинил)-циклопропан-1-карбоновая кислота.

Нагревают с обратным холодильником смесь 12 г цинка и 50 см<sup>3</sup> этанола, прибавляют при перемешивании 1.5 см<sup>3</sup> водного раствора соляной кислоты,

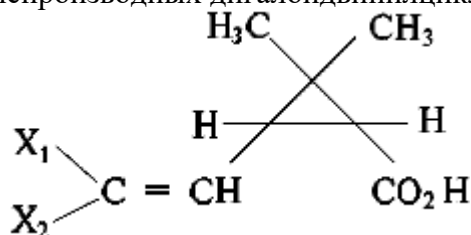
перемешивают в течение одной минуты, отсасывают в горячем состоянии, промывают несколько раз цинк этанолом и получают активированный цинк.

К раствору 6 г полученного в примере 12 лактона 1R, цис-2, 2-диметил-3-(2'-фтор-2', 2'-дихлор-1'-гидроксиэтил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты прибавляют полностью полученный активированный цинк, нагревают с обратным холодильником в течение 3 ч при перемешивании, удаляют нерастворимое вещество фильтрацией, промывают его этанолом и хлороформом, концентрируют досуха соединенные фильтраты перегонкой под уменьшенным давлением, к остатку прибавляют хлороформ, хлороформовый раствор промывают 1 н. раствором соляной кислоты, а затем водой, органический слой экстрагируют 1 н. водным раствором едкого натра, промывают хлороформом щелочной водный раствор, подкисляют его до pH 1, экстрагируют хлороформом освобожденную кислоту, промывают водой хлороформовый раствор, концентрируют его досуха и получают 4.5 г 1R, цис-2, 2-диметил-3-(2'-хлор-2-фторвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты (смесь изомеров E и Z).

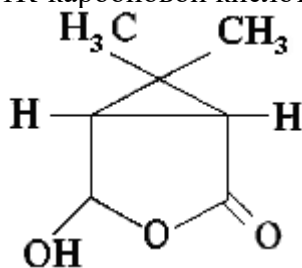
ЯМР-спектр (дейтерохлороформ): пики при 1.28 ч на млн., характерные для водородов сдвоенных метилов; пики при 5.03-5.20-5.53-5.68 ч на млн., характерные для этиленового водорода (изомер E); пики при 5.5-6.03 ч на млн., характерные для этиленового водорода (изомер Z); пик при 11.4 ч на млн, характерный для водорода карбоксила; пики при 1.67-2.33 ч на млн., характерные для водородов циклопропила.

#### Формула изобретения

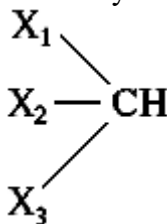
Способ получения циспроизводных дигалоидвинилциклопропана общей формулы



где  $X_1$  и  $X_2$  - одинаковые и означают атомы хлора или брома или различные и означают атомы фтора и хлора, путем взаимодействия производного 2,2-диметил-3S-формилциклопропан-1R-карбоновой кислоты с галоидпроизводным метана, отличающийся тем, что с целью упрощения процесса, в качестве производного 2,2-диметил-3S-формилциклопропан-1R-карбоновой кислоты используют ее лактон формулы



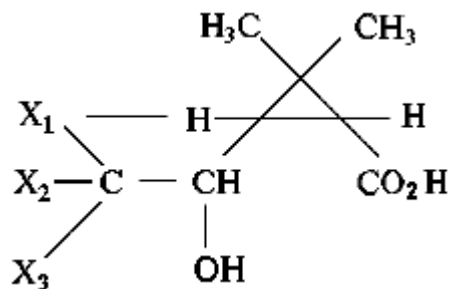
в качестве галоидпроизводного метана используют галоформ общей формулы



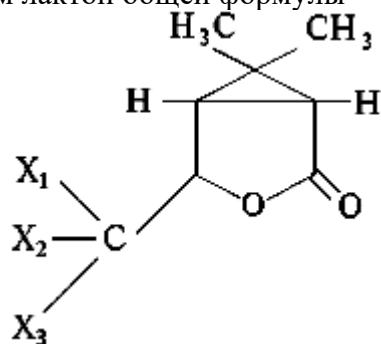
где  $X_1$ - $X_3$  - одинаковые и означают атом хлора или брома или различные и означают атом фтора или хлора, при этом атомные веса увеличиваются от  $X_1$  до  $X_3$ , и процесс ведут в присутствии щелочного агента, выбранного из третбутилата калия в смеси с третбутанолом и тетрагидрофураном или метилата калия в смеси с третбутанолом, диметилформамидом и тетрагидрофураном или гидроокиси калия в смеси с метанолом и



тетрагидрофураном при  $(-10) - (-55)^{\circ}\text{C}$ , полученное при этом цис-соединение общей формулы



где  $X_1$ - $X_3$  имеют указанные значения, подвергают дегидратированию серной кислотой или паратолуолсульфокислотой, или уксусным ангидридом, или его смесью с уксусной кислотой, полученный при этом лактон общей формулы



где  $X_1$ - $X_3$  имеют указанные значения, подвергают восстановлению цинком в уксусной кислоте или активированным цинком в этаноле или магнием в тетрагидрофуране при температуре кипения реакционной массы.

Ответственный за выпуск

Ногай С.А.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41, факс: (312) 68 17 03