

(19) **KG** (11) **93** (13) **C2**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(51)<sup>5</sup> **C07C 255/00, 253/00;  
A01N 37/34**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики

---

(10) 990082

(21) 2481551/SU

(22) 22.04.1977

(31) 7612094

(32) 23.04.1976

(33) FR

(46) 01.01.1996, Бюл. №4, 1996

(71)(73) Руссель-Юклаф, FR

(72) Жюлиан Варнан, Жак Прос-Марешаль, Филипп Коске, FR

(56) 1. Elliot M. Synthetic Insecticide with a new oreles of activity. - Nature, 248, 1974, p. 711 (прототип).

(54) **Способ получения [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира цис- или транс-2,2-диметил-3R-(2,2-дигалогеновинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты**

(57) Способ получения [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира цис- или транс-2,2-диметил-3R-(2,2-дигалогеновинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты путем обработки сложного эфира  $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового 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, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта, в качестве исходного используют сложный эфир, включающий остаток [R]- или [RS] конфигурации  $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового спирта или смесь эфиров в неэквимолекулярных количествах, включающих остатки спирта R- и S-конфигурации, а в качестве 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 исходного эфира, и процесс ведут в присутствии основного агента, выбранного из группы гидроксид аммония, гидроксид щелочного металла, четвертичное аммониевое основание, органическое основание такое, как амин, алкоголь, анионообменная смола, в количестве от каталитического до 20 % по весу от исходного эфира при температуре 0 - 20°C.

Изобретение относится к способу получения оптического изомера -[S]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира цис- или транс-2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил-или 2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты (кислота хирал А), который может

найти применение в качестве составной части для приготовления инсектицидных препаратов.

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

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

Цель изобретения - повышение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира цис- или транс-2,2-диметил-3R-(2,2-дигалогено-винил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты путем обработки соответствующего сложного эфира, - $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового 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-феноксibenзилового спирта или смесь эфиров в неэквивалентных 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, аминообменная смола, 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 остаток спирта [R] претерпевает практически количественное (выше 90 %) превращение в [S] конфигурацию благодаря тому, что образующийся [S]-циано-3-фенокси-бензиловый эфир кислоты хирал (А) выпадает из реакционной смеси (см. схему) и отходы в виде сложного эфира R-конфигурации, остающегося в растворе, незначительны. В то же время, если в используемой системе растворителей оба эфира остаются растворимыми, количественно протекает рацемизация. Схема реакции:



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

$$[\alpha]_{\frac{20}{D}} = (-)30.5^{\circ} (c = 1\%, \text{бензол}) \text{ или}$$

$[\alpha] \frac{20}{D} = -25.5^\circ$  ( $c = 1\%$ , хлороформ), а затем добавляют  $0.15 \text{ см}^3$  водного раствора гидрата окиси аммония, встряхивают 18 ч при  $20^\circ\text{C}$ , отсасывают образовавшийся осадок, промывают его, сушат и получают 0.9 г [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты. Т.пл.  $100^\circ\text{C}$ ,

$$[\alpha] \frac{20}{D} = +60.5^\circ \quad (c = 1\%, \text{бензол})$$

$$[\alpha] \frac{20}{D} = +25^\circ \quad (c = 1\%, \text{хлороформ}).$$

Вычислено, %: C 52.3; H 3.79; N 2.77, Br 31.63.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NBr}_2 / 502.2/$ .

Найдено, %: C 52.2; H 4.0, N 2.7; Br 31.5.

**Пример 2.** Превращение [R]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильовый 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 употребляя  $0.30 \text{ см}^3$  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-феноксibenзильового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильовый 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 0.16 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-феноксibenзильового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильовый 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 0.32 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-феноксibenзильового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильовый 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 0.11 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-феноксibenзильового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзильовый 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  $20^\circ\text{C}$ , получают 0.9 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

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

окси 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-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 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-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 2.5 см<sup>3</sup> изопропанола 2.5 см<sup>3</sup> третбутанола, получают 0.85 г сложного спирта [S] того же качества, как и в примере 1.

**Пример 10.** 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.

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-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 9, употребляя 2.5 см<sup>3</sup> третбутанола, 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-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 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-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.

105 г [R, S]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1-карбоновой кислоты

$[\alpha]_D = 0^\circ, -1^\circ$  ( $c = 1$  % хлороформ), и  $[\alpha] = +14^\circ$  ( $c = 1$  %, бензол) растворяются 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-феноксибензилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты. Т.пл = 100°C,  $[\alpha] \frac{20}{D} = +60.5^\circ$  ( $c = 1$  %, 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 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 15ч 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-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 0.13 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-1 R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2,2-дibромвинил)-циклопропан-1 R-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-дибромвинил)-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]-α-циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты и [S]-α-циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-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]-α-циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты

$$[\alpha] \frac{20}{D} = 0^\circ, -1^\circ (\text{c} = 1\%, \text{хлороформ}) \text{ и}$$

$[\alpha] \frac{20}{D} = +14^\circ (\text{c} = 1\%, \text{бензол})$  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 эфира спирта [S]. Т.пл. 100°C,  $[\alpha] \frac{20}{D} = +60^\circ (\text{c} = 1\%, \text{бензол})$ .

Соединяют фильтрат и промывные воды и получают раствор, который содержит 5 г [R]-α-циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты и 1 г [S]-α-циано-3-феноксibenзилового 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 L 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]-α-циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты. Т.пл. 100°C,  $[\alpha] \frac{20}{D} = +60^\circ (\text{c} = 1\%, \text{бензол})$  того же качества, как и в примере 1 или 13.

Пример 22. Превращение [R]-α-циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]-α-циано-3-феноксibenзиловый 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]  $[\alpha] \frac{20}{D} = +16.5^\circ (\text{c} = 10\%, \text{бензол})$  подвергаются хроматографии на силикагеле, элюируя смесью петролейный эфир (т.кип = 40-70°C) и изопропиловый эфир (85-15), получают 3 г [R]-α-циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты  $[\alpha] \frac{20}{D} = (-)31^\circ (\text{c} = 1\%, \text{бензол})$  или  $[\alpha] \frac{20}{D} = -21.5^\circ (\text{c} = 1\%, \text{хлороформ})$ .

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

К 60 г [R]-α-циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты  $[\alpha] \frac{20}{D} = -31^\circ (\text{c} = 1\%, \text{бензол})$  или

$[\alpha]_{\frac{20}{D}} = (-)21,5^\circ$  ( $\epsilon = 1\%$ , 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]-циано-3-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил) циклопропан-1R-карбоновой кислоты. Т.пл. = 60°C  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = +66^\circ$  ( $\epsilon = 1\%$ , бензол) или  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = +34^\circ$  ( $\epsilon = 1\%$ , хлороформ).

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

К 600 г сложного эфира рацемического спирта [R, S]  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = +16.5^\circ$  ( $\epsilon = 10\%$ , 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-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты. Т.пл. = 60°C,  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = +66^\circ$  ( $\epsilon = 1\%$ , бензол) или  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = +34^\circ$  ( $\epsilon = 1\%$ , хлороформ).

Вычислено, %: С 63.48, Н 4.60; N 3.36; Cl 17.03.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>/416.28.

Найдено, %: С 63.7; Н 4.6; N 3.4; Cl 17.1.

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

Растворяют 10 г [R, S]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты,  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = 0-1^\circ$  ( $\epsilon = 1\%$ , хлороформ), и  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = +14^\circ$ , ( $\epsilon = 1\%$ , 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-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = +57^\circ$  ( $\epsilon = 4\%$ , толуол).

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

диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты,  $[\alpha] \frac{20}{D} = +56.5^\circ$  (с = 4%, толуол).

**Пример 27.** Превращение [R, S]-α-циано-3-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]-α-циано-3-феноксибензильный эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Растворяют 10 г [R, S]-α-циано-3-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты,  $[\alpha] \frac{20}{D} = 0^\circ$ ,  $-1^\circ$  (с = 1%, хлороформ)

и  $[\alpha] \frac{20}{D} = +14^\circ$  (с = 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]-α-циано-3-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты, одинакового с продуктом, полученным в примерах 24-25.

**Пример 28.** Превращение [R, S]-α-циано-3-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]-α-циано-3-феноксибензильный эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В условиях примера 27, но замещая 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]-α-циано-3-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]-α-циано-3-феноксибензильный эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-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]-α-циано-3-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]-α-циано-3-феноксибензильный эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-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]-α-циано-3-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]-α-циано-3-феноксибензильный эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-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]-α-циано-3-феноксибензильного эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]-α-циано-3-феноксибензильный эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

В условиях примера 31, но замещая 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]-α-циано-3-феноксибензильного 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'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Растворяют 10 г [R, S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты,  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = 0^{\circ}-(2)1^{\circ}$  ( $c = 1\%$ , хлороформ) и  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = +14^{\circ}$  ( $c = 1\%$ , 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'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты,  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = +57^{\circ}$  ( $c = 4\%$ , толуол).

**Пример 34.** Превращение [R, S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового 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'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

Растворяют 10 г сложного [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'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-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'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-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 гидроокиси тетрабутиламмония, получают после 24 ч встряхивания при 20°C 8.4 г сложного эфира спирта [S] того же качества, как и в примерах 24-35.

**Пример 37.** Превращение [R, S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового 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'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты.

10 г сложного эфира спирта [R, S] растворяют в 25 см<sup>3</sup> изопропанола, прибавляют 10 г смолы АМБЕРЛИТ (RA 400 сополимер стирола с дивинилбензолом) размер меш 20/50, которую предварительно промывают разбавленной до 1/3 хлорной кислотой, водой до нейтральной среды 1 н. 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, концентрируют 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'-дибромвинил)-циклопропан-1R-карбоновой кислоты в [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзиловый эфир 2,2-диметил-3R-(2',2'-дибромвинил)-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-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.

Аналогично примеру 37, но употребляя 10 г смолы ДОВЕКС AG 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-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.

Аналогично примеру 37, но употребляя 10 г жидкого АМБЕРЛИТА L A1 (амины высокого молекулярного веса общества РОМ е ХАА3 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-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.

В условиях, аналогичных примеру 37, но употребляя 3.75 г жидкого АМБЕРЛИТА A2, 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 продуктов, полученных в примерах 24-40.

**Пример 42.** Превращение [R, S]- $\alpha$ -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.

В условиях примера 27, но замещая изопропанол изопропанолом, содержащим 3.5 % воды, и после встряхивания 24 ч при 20°C, получают 8.95 г сложного эфира спирта [S].

### Формула изобретения

Способ получения [S]- $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового эфира цис- или транс-2,2-диметил-3R-(2',2'-дигалогено-винил) циклопропан-1R-карбоновой кислоты путем обработки сложного эфира  $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового 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, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта, в качестве исходного используют сложный эфир, включающий остаток [R]-или [RS] конфигурации  $\alpha$ -циано-3-феноксибензилового спирта или смесь эфиров в неэквимолекулярных количествах, включающих остатки спирта R- и S-конфигурации, а в качестве 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 исходного эфира, и процесс ведут в присутствии основного агента, выбранного из группы гидроксид аммония, гидроксид щелочного металла, четвертичное аммониевое основание, органическое основание такое, как амин, алкоголят, анионообменная смола, в количестве от каталитического до 20 % по весу от исходного эфира при температуре 0 - 20°C.

---

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