

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con las disposiciones que figuran en la pre-
sentación y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO
FECHA DE PRESENTACION
40 AGO 1977 2

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 38 356.2	26 de Agosto 1976	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDO CICLOPROPAN-CARBOXILICO, SUSTITUIDOS POR VINILO		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Hans-Georg Heine, Willy Hartmann		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Gomez-Acebo		

La presente invención se refiere a nuevos procedimientos para la obtención de ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico sustituidos por vinilo, parcialmente conocidos, que se pueden emplear como productos intermedios para la preparación de sustancias activas insecticidas, o que como tales se puedan emplear como insecticidas.

5 La presente invención se refiere además a nuevos ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico sustituidos por vinilo, así como a productos intermedios para su obtención.

Distintos ésteres de ácido crisantémico, por ejemplo, las piretrinas, jasmolinas o cinerinas, son ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico de origen natural que tienen efecto insecticida. Tienen valiosas propiedades, pero que resultan perjudicadas, por ejemplo, por ligera disociación oxidativa. También se han descubierto productos sintéticos, por ejemplo, los ésteres de m-fenoxibencilo ó de 5-bencil-3-furfurilmetilo de los ácidos 2,2-dimetil-3-(β , β -dihalogenovinil)-ciclopropanocarboxílicos, cuya actividad insecticida ha de ser superior a aquella de los correspondientes ésteres del ácido crisantémico. Además han de presentar los productos sintéticos una mayor estabilidad contra la disociación oxidativa (Nature 244, 456

10 15 20 (1973); J. Agr. Food. Chem. 21, 767 (1973)).

Para la síntesis de estos productos sintéticos se conocen distintos procedimientos:

La reacción de ésteres de ácido diazoacético con 1,1-dicloro-4-metil-pentadieno-1,3 conduce, después de la hidrólisis, al ácido 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico adecuado como producto intermedio para la síntesis de piretroides (Coll. Czech. Chem. Commun. 24, 2230 (1959)).

25

La ozonización de los ésteres de ácido crisantémico de origen natural suministra los ésteres del ácido 2,2-dimetil-3-formil-ciclopropanocarboxílico como producto intermedio para la reac-

30

ción según Wittig con trifenildiclorometilfosforano (Patente sudafricana 733 528).

Estos procedimientos, sin embargo, resultan difíciles de realizar en mayor escala.

5 Se han dado a conocer otros procedimientos que conducen a los ácidos 2,2-dimetil-3-(β , β -dihalogenovinil)-ciclopropanocarboxílicos y a sus ésteres. Así, determinados alcoholes alílicos se hacen reaccionar con orto-ésteres y se someten a una transposición a 160°C. En caso dado, la adición radical de CCl_4 y la ulterior ciclización suministran los derivados de ácido carboxílico de los cuales se pueden obtener los ácidos arriba mencionados. En este procedimiento se presentan en las distintas etapas de reacción distintos productos secundarios que parcialmente dificultan el aislamiento de las etapas intermedias y repercuten en una disminución del rendimiento (Publicaciones alemanas DOS 25 39 895, 25 44 150).

15

Los procedimientos conocidos para la introducción de, especialmente, un grupo de halógenovinilo en la posición 3 del ácido ciclopropanocarboxílico presentan de caso en caso dificultades de las cuales las siguientes pueden ser de especial importancia:

20

- 1) la formación de productos secundarios indeseados,
- 2) temperaturas de reacción en parte relativamente altas,
- 3) varias etapas de reacción,
- 4) rendimientos totales relativamente reducidos en todas las etapas de reacción.

25

Los procedimientos anteriormente mencionados son, por lo tanto, poco adecuados para la obtención en escala industrial de los ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico sustituidos en múltiples formas distintas.

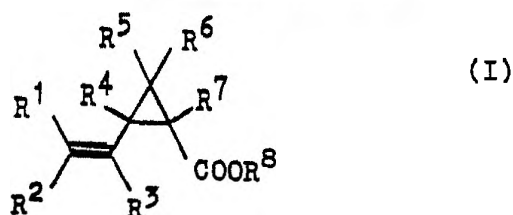
30

También se ha descubierto, además, que los ácidos ciclopropanocarboxílicos sustituidos por vinilo se pueden obtener si

monocloroheteno producido in situ se deja actuar sobre compuestos etilénicamente insaturados (Publicación alemana DOS 25 39 048).

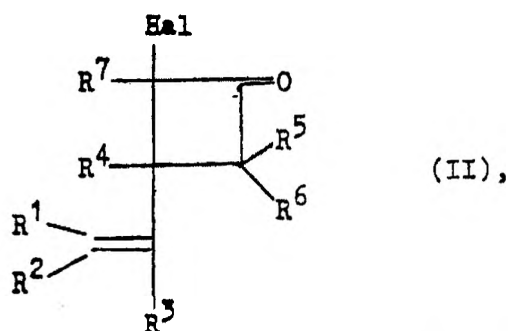
Este procedimiento, sin embargo, no tiene aplicación universal y solo se puede realizar con compuestos etilénicamente insaturados cuyo enlace doble esté activado por sustituyentes adecuados.

1. Se ha descubierto ahora que los ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico, sustituidos por vinilo, parcialmente nuevos, de fórmula general

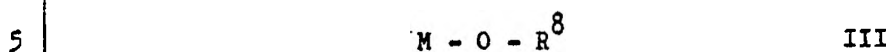


donde R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, CN, alquilo o alquenilo, en caso dado sustituido, aralquilo, arilo, alcoxicarbonilo, dialquilaminocarbonilo, aciloxi, alquil-sulfonilo ó arilsulfonilo, y R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo o alquenilo, en caso dado sustituido, halógeno, CN, aralquilo o arilo, donde en cada caso los restos R^1 y R^2 , R^2 y R^3 , R^1 y R^4 , R^4 y R^5 , R^4 y R^7 , R^5 y R^6 junto con los átomos de carbono adyacentes pueden formar anillos carbocíclicos de varios miembros con hasta 8 átomos de carbono de anillo y R^8 significa un resto alcohólico, se pueden obtener si

1.1 las α -halogenociclobutanonas, parcialmente nuevas, de la fórmula general II

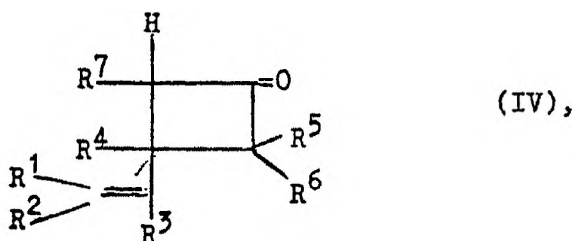


donde los restos R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 1 y Hal significa halógeno, se hacen reaccionar con un alcoholato de fórmula general III



donde R^8 tiene el significado indicado bajo 1 y M es un equivalente de un catión alcalino o alcalinotérreo, en caso dado, en presencia de un diluyente, ó si

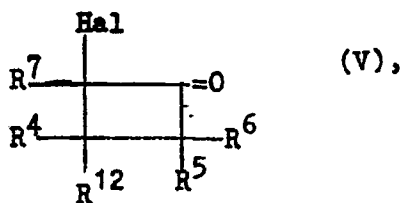
1.2 las ciclobutanonas, parcialmente nuevas, de fórmula
10 general IV



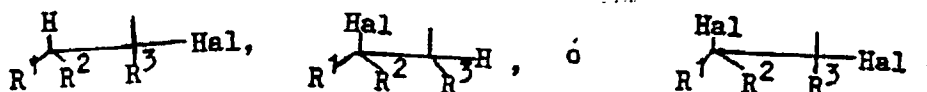
donde los restos R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 1, se halogenizan, ó en caso dado en presencia de un diluyente, y, a continuación, se hace reaccionar con un alcoholato de fórmula general III (véase bajo 1.1), ó si

15

1.3 α -halogenociclobutanonas de fórmula general V

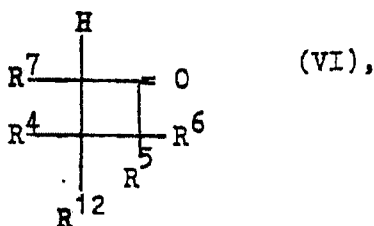


donde el resto R^{12} representa los grupos



y R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 1, y Hal representa halógeno, se hacen reaccionar con un alcoholato de fórmula general III, en caso dado en presencia de un diluyente, ó si

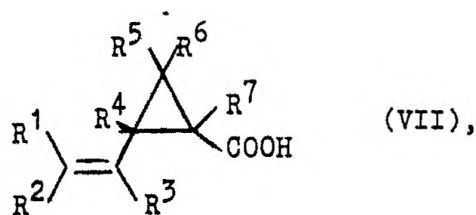
1.4 ciclobutanonas de fórmula general VI



donde R^{12} tiene el significado indicado bajo 1.3 y R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 1, se halogenan, en caso dado en presencia de un diluyente y, a continuación, se hace reaccionar con un alcoholato de fórmula general III.

2. Los nuevos ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico sustituidos por vinilo de fórmula general I, donde R^1 y R^2 son iguales o diferentes y tienen los significados indicados bajo 1, y R^3 significa halógeno, CN, C_{2-6} -alquilo ó C_{1-6} -alquilo sustituido y R^4 hasta R^8 tienen el significado indicado bajo 1, se pueden obtener según la presente invención, adicionalmente a los procedimientos indicados bajo 1.1 - 1.4, si

2.1 un ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula VII



donde los restos R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 2 se hace reaccionar con un alcohol de fórmula VIII

5



donde R^8 tiene el significado indicado bajo 1, en caso dado en presencia de catalizadores básicos o ácidos, de diluyentes así como, en caso necesario, a temperaturas más elevadas, ó si

2.2 un ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula VII

10 se hace reaccionar con un haluro de ácido inorgánico u orgánico y, a continuación, el haluro de ácido ciclopropanocarboxílico formado se hace reaccionar con un alcohol de fórmula VIII, en caso dado en presencia de una base, ó si

2.3 las sales alcalinas, alcalinotérreas o amónicas de

15 un ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula VII se hacen reaccionar con un compuesto de fórmula IX



donde R^8 tiene los significados indicados bajo 1 y R^9 significa halógeno, metansulfonoxi, bencenosulfonoxi ó p-toluenosulfonoxi ó el
20 resto $-O-SO_2-O-R^8$, ó si

2.4 un éster de alquilo inferior de un ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula VII se hace reaccionar con un alcohol de fórmula VIII, en caso dado en un diluyente y en presencia de un cata-

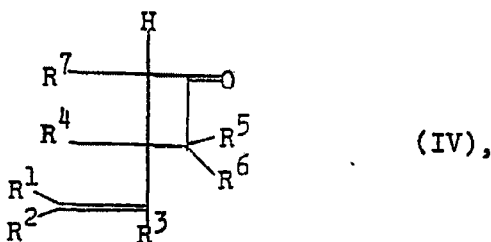
lizador básico.

Los procedimientos 1.1 hasta 1.4 para la obtención de los ésteres de ácido ciclopropancarboxílico sustituidos por vinilo, parcialmente conocidos, se destacan, en comparación con los procedimientos conocidos para la obtención de tales compuestos, debido a que por la selección de compuestos de partida adecuados se logra obtener estos ésteres de ácido ciclopropancarboxílico sustituidos por vinilo en forma sencilla también en mayor escala. Además, los procedimientos de la presente invención son de aplicación universal y no están limitados a determinados grupos de compuestos.

Otra ventaja de los procedimientos 1.1 a 1.4 consiste en que es posible obtener directamente los ésteres de ácido ciclopropancarboxílico deseados sin tener que aislar los ácidos ciclopropancarboxílicos en que se basan. Especialmente ventajoso es aquí el procedimiento 1.2 en el que se parte directamente de ciclobutanonas sin tener que aislar las α -halógenociclobutanonas o ácidos ciclopropancarboxílicos posibles como etapas intermedias.

3. Las α -halógenociclobutanonas de fórmula II, utilizables en el procedimiento 1.1 son en parte conocidas (Publicación alemana DOS 2 539 048).

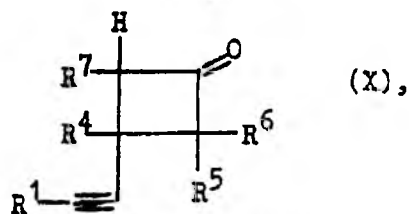
3.1 Se pueden obtener en forma sencilla si una ciclobutanona de fórmula general IV



donde los restos R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 1

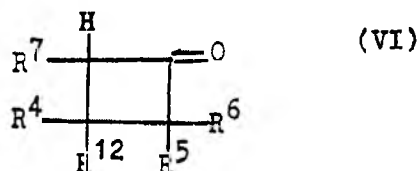
se halogena, en caso dado en presencia de un diluyente, ó si

3.2 una ciclobutanona de fórmula general X



donde los restos R^1 y R^4 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 1, se halogena, en caso dado en presencia de un diluyente, ó si

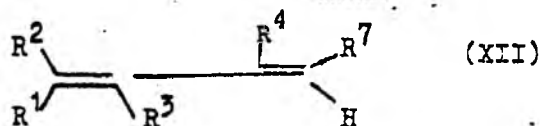
3.3 una ciclobutanona de fórmula general VI



donde R^{12} tiene el significado indicado bajo 1.3, R^1 hasta R^7 tienen el significado indicado bajo 1, se halogena, en caso dado en presencia de un diluyente.

4. Las nuevas α -halogeno-ciclo-butanonas de fórmula II, utilizables en el procedimiento 1.1, donde los restos R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 1, donde sin embargo como mínimo uno de los restos R^1 , R^2 ó R^3 ha de tener un significado distinto a hidrógeno, metilo o alcoxicarbonilo, se pueden obtener adicionalmente a los procedimientos indicados bajo 3.1 hasta 3.3 si

4.1 un 1,3-dieno de fórmula general XII



tilo; C_{1-4} -alcoxicarbonilo, dialquilaminocarbonilo con 1 - 4 átomos de carbono en cada parte alquilo, C_{1-4} -alquilsulfonilo, especialmente metilsulfonilo, fenilsulfonilo, en caso dado sustituido por halógeno, alquilo, halogenoalquilo, NO_2 , CN ; C_{1-4} -aciloxi, especialmente acetoxi, trifluoracetoxi y R^4 hasta R^7 son iguales o diferentes y significan hidrógeno; C_{1-6} -alquilo o alqueno, en caso dado sustituido por halógeno, especialmente fluor o cloro, C_{1-4} -alcoxi, CN , de cadena recta; ramificada o cíclico; halógeno, especialmente cloro o bromo, CN ; bencilo, en caso dado sustituido por halógeno, especialmente cloro, C_{1-4} -alquilo, C_{1-4} -halogenoalquilo, NO_2 , CN ; feniletilo, fenilo ó naf-
 10 tilo, donde en cada caso los restos R^1 y R^2 , R^2 y R^3 , R^2 y R^4 , R^4 y R^5 , R^4 y R^7 , R^5 y R^6 , junto con el átomo de carbono adyacente pueden formar un anillo carbocíclico de 5 hasta 7 miembros.

3 Aquí tienen especial preferencia las α -halogenociclobutanonas de fórmula II, donde los restos R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, especialmente fluor, cloro, bromo, CN , acetoxi, bencenosulfonilo, metoxicarbonilo, fenilo, dimetilaminocarbonilo, clorovinilo, metilo, etilo, y los restos R^4 hasta R^7 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, metilo, etilo, ciclohexilo; cloro, CN , donde los restos R^5 y R^6 , así como R^4 y R^7 junto con el átomo de carbono adyacente forman un anillo carbocíclico de 6 miembros.

α -halogenociclobutanonas de fórmula II especialmente adecuadas son:

- 25 2,2-dimetil-3-(α -metil- β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dietil-3-(α , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-ciclobutanona
 2,2-dietil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 30 2,2-dimetil-3-(β , β -dibromovinil)-ciclobutanona

- 2,2-dimetil-3-(α -fluor- β,β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β -clorovinil)-ciclobutanona
 2,2,3-trimetil-3-(α,β,β -trifluorvinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β,β -dufluorvinil)-ciclobutanona
 5 2-etil-2-metil-3-(β,β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2-etil-2-metil-3-(α,β,β -triclorovinil)-ciclobutanona
 2-etil-2,3-dimetil-3-(α,β,β -triclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dietil-3-(β,β -dibromovinil)-ciclobutanona
 2-etil-2-metil-3-(β,β -dibromovinil)-ciclobutanona
 10 2-etil-2-metil-3-(α -fluor- β,β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α -etil- β,β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2-etil-2,3-dimetil-3-(β,β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α,β -dibromovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β -bromo- β -clorovinil)-ciclobutanona
 15 2,2-dimetil-4-etil-3-(β,β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2,4-trimetil-3-(α,β -dibromovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-4-n-butil-3-(β,β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2-metil-3-(α,β,β -triclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β,β -diclorovinil)-ciclobutanona
 9 20 2,2-dimetil-3-(α,β,β -triclorovinil)-ciclobutanona
 2,2,3-trimetil-3-(α,β,β -triclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-di-n-propil-3-(α,β,β -triclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α -ciano- β,β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-n-butil-3-(β,β -diclorovinil)-ciclobutanona
 25 2,2-dimetil-3-(β -cloro- β -metoxicarbonilvinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β,β -dicianovinil)-ciclobutanona
 2,3-dimetil-3-(β,β -dibromovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β,β -dibromovinil)-4-n-butil-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β -acetoxivinil)-ciclobutanona
 30 2,2-di-n-butil-3-metil-3-(α -cloro- β -cianovinil)-ciclobutanona

- 2,2-dimetil-3-(α -metilsulfonilvinil)-ciclobutanona
 2,2-dietil-3-(β, β -diclorovinil)-4-ciclohexil-ciclobutanona
 2,3-dimetil-2-cloro-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclobutanona
 2-metil-2-fenil-3-(β, β -diclorovinil)-ciclobutanona
 5 2,2-dimetil-3-(β -cloro- β -fenilvinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β, β -bis-(trifluormetil)-vinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-4-bencil-ciclobutanona
 sustituidas en la posición 4 por cloro o bromo.

Ciclobutanonas espirocíclicas halogenadas en la posición 3 son:

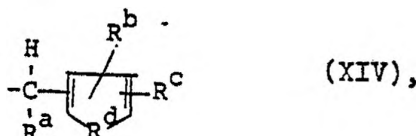
- 4-(β, β -diclorovinil)-espiro[5,3]nonanona-2
 4-(α, β, β -triclorovinil)-espiro[5,3]nonanona-2
 4-(β, β -dibromovinil)-espiro[5,3]nonanona-2
 4-(β, β -diclorovinil)-espiro[4,3]octanona-2
 15 4-(β, β -diclorovinil)-3-metil-espiro[5,3]nonanona-2
 4-(α, β -diclorovinil)-espiro[5,3]nonanona-2
 4-(α, β, β -trifluorvinil)-espiro[5,3]nonanona-2.

Como alcoholatos de fórmula III se emplean en el procedimiento 1.1 preferentemente:

- 20 los alcoholatos alcalinos y alcalino-térreos, tales como, por ejemplo, metilato de sodio, etilato de sodio, n-propilato de litio, terc.butilato de potasio. Sin embargo también se emplean los alcoholatos alcalinos de alcoholes superiores, tales como los alcoholes bencílicos
 sustituidos en la posición m por bencilo, furfurilo-3, furfurilo-2,
 25 m-fluorfenoxi, tricloroviniloxi, fenoxi, β, β -dicloroviniloxi, buta-1,3-dieniloxi, perclorobuta-1,3-dieniloxi; 4-fenil-3,4-diclorobut-2-enol, 4-fenil-4-metil-but-2-enol, 4-fenil-3-cloro-4-metil-but-2-enol, vitamin-A-alcohol, 5,5-dicloropenta-2,4-dienol, piretrenolona, α -etil-m-fenoxibencil-alcohol.

30 Especialmente adecuados son los alcoholatos de fórmu-

la III donde el resto R^8 representa un resto de fórmula general XIV



5 donde R^a significa hidrógeno, ciano o etinilo, R^b significa hidrógeno, un resto alquilo inferior, un grupo fenoxi, bencilo o feniltio, así como un resto vinilo o buta-1,3-dienilo, en caso dado sustituido por halógeno, R^c significa hidrógeno, halógeno o un resto alquilo inferior y R^d significa oxígeno, azufre o un grupo vinileno.

10 El procedimiento de la presente invención se realiza preferentemente en un disolvente orgánico inerte; tal como metanol, el emplear metilato sódico, ó etanol al emplear etilato sódico, o en un éter, tal como dietiléter, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, tetrametilensulfona, dimetilformamida, en un hidrocarburo, tal como benceno ó tolueno. La reacción se puede efectuar a temperaturas de -30 hasta +150°C, preferentemente de 20 hasta 60°C. A veces reaccio-

15 nan los componentes ya a 0°C con suficiente rapidez entre si. El tiempo de reacción depende de los reactantes, de la temperatura de reacción y de la α -halogenocetona empleada y puede oscilar entre 1 y 10 horas.

20 Para la contracción del anillo es teóricamente necesario un equivalente de un alcoholato. La reacción se puede realizar sin embargo también con un exceso hasta un equivalente, así como con un reducido defecto en alcoholato de aproximadamente 0,1 equivalentes.

25 Para la elaboración se neutraliza en caso dado el alcoholato en exceso con, por ejemplo, ácido clorhídrico alcohólico bajo enfriamiento, la mezcla de reacción se filtra y el éster del ácido ciclopropanocarboxílico se separa por destilación o cristalización. Pero también se puede proceder introduciendo la mezcla de reac-

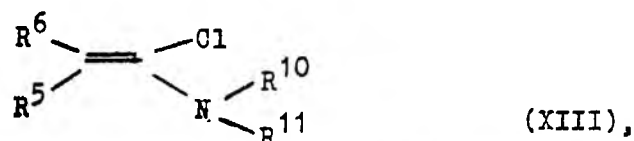
ción en ácido clorhídrico diluido con hielo y extrayendo el éster deseado con un disolvente orgánico.

5. Las ciclobutanonas de fórmula IV, utilizables en el procedimiento 1.2, son en parte conocidas (J. Org. Chem. 32, 2704 (1967)

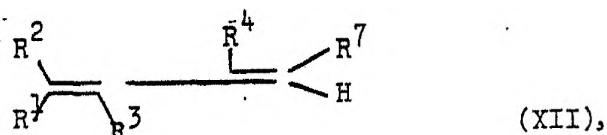
5 Houben-Weyl, Tomo IV, parte 4, pág. 174 y s.)

Se pueden obtener en forma sencilla si

5.1 una α -cloroenamina de fórmula general XIII

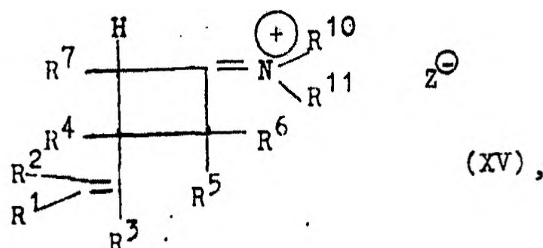


10 donde los restos R^5 y R^6 tienen el significado indicado bajo 1 y R^{10} y R^{11} son iguales o diferentes y significan C_{1-4} -alquilo ó con el átomo de nitrógeno adyacente pueden formar un heterociclo, en caso dado conteniendo ulteriores heteroátomos, se hace reaccionar con una olefina de fórmula general XII



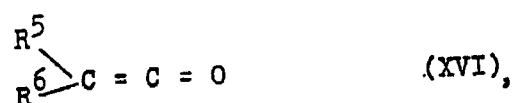
15 donde los restos R^1 hasta R^4 y R^7 tienen los significados indicados en 1, en caso dado en un diluyente en presencia de un ácido Lewis o de una sal de plata y a continuación se hidroliza, ó si

5.2 una sal imónica de fórmula general XV



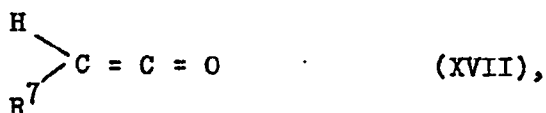
donde los restos R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 1, R^{10} y R^{11} tienen los significados indicados bajo 5.1 y Z significa un equivalente de un anión se hidroliza en caso dado en un diluyente en caso dado en presencia de una base acuosa o ácido, ó si

5.3 un ceteno de fórmula general XVI

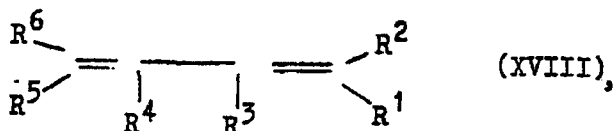


donde R^5 y R^6 tienen los significados indicados bajo 1, se hace reaccionar con una olefina de fórmula general XII donde los restos R^1 hasta R^4 y R^7 tienen los significados indicados bajo 1, en caso dado en presencia de un diluyente así como, en caso dado, en presencia de un catalizador, o si

5.4 un ceteno de fórmula general XVII

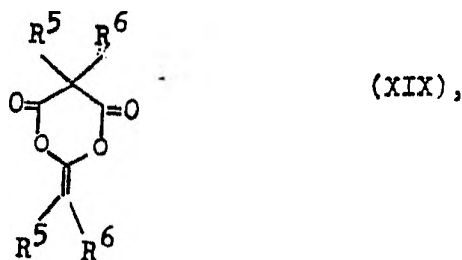


donde R^7 tiene el significado indicado bajo 1 se hace reaccionar con una olefina de fórmula XVIII



donde los restos R^1 hasta R^6 tienen los significados indicados bajo 1, en caso dado en presencia de un diluyente, así como en caso dado en presencia de un catalizador, ó si

20 5.5 un cetenal de fórmula general XIX

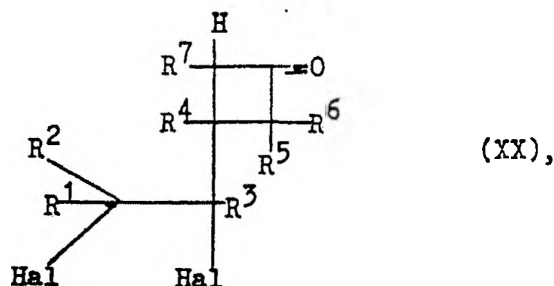


5 donde los restos R^5 y R^6 tienen los significados indicados bajo 1, se hace reaccionar con una olefina de fórmula general XII, donde los restos R^1 hasta R^4 y R^7 tienen los significados indicados bajo 1, en caso dado en un disolvente y en presencia de un catalizador, ó si

5.6 una ciclobutanona de fórmula general IV, donde los restos R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 1, uno de los restos R^1 hasta R^3 sin embargo ha de ser hidrógeno, se halogena, en caso dado en un diluyente, en el grupo vinilo y a continuación de

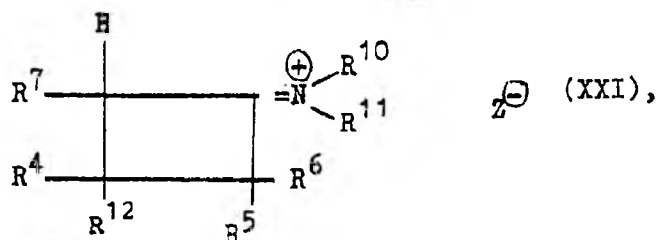
10 deshidrohalogeniza, ó si

5.7 una ciclobutanona de fórmula general XX



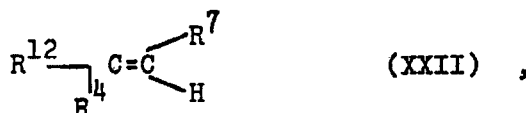
15 donde los restos R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 1, pero donde como mínimo uno de los restos R^1 hasta R^3 está por hidrógeno, se deshidrohalogena, en caso dado en un diluyente, o si

5.8 una sal imónica de fórmula general XXI



donde los restos R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 1, R^{10} , R^{11} y Z tienen los significados indicados bajo 5.2, R^{12} tiene el significado indicado bajo 1.3, se hidroliza, y a continuación de deshidrohalogeniza, o si

- 5 5.9 una α -cloroenammina de fórmula general XIII, donde R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} tienen los significados indicados bajo 5.1, se hace reaccionar con una olefina de fórmula general XXII



- 10 donde los restos R^{12} , R^4 y R^7 tienen los significados indicados bajo 1 o bien bajo 1.3, en caso dado en un diluyente y en presencia de un ácido Lewis o de una sal de plata, y a continuación se hidroliza en presencia de un ácido acuoso o de una base.

6. Una parte de las ciclobutanonas de fórmula IV utilizables en el procedimiento 1.2 son nuevas. En los nuevos compuestos
- 15 tienen en la fórmula IV los restos R^1 hasta R^7 los significados indicados bajo 1, debiendo tener, sin embargo, como mínimo uno de los restos R^1 , R^2 ó R^3 un significado distinto a hidrógeno o metilo y R^5 un significado distinto a fenilo. En el procedimiento 1.2 se emplean preferentemente ciclobutanonas de fórmula IV donde R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan hidrogeno, halógeno, especialmente cloro ó bromo, CN; C_{1-6} -alquilo o alquenilo, en caso dado sustituido
- 20 por halógeno, especialmente fluor o cloro, C_{1-4} -alcoxi, CN, C_{1-4} -halogenoalcoxi, de cadena recta, ramificada o cíclica; bencilo, en caso dado sustituido por halógeno, especialmente cloro, C_{1-4} -alquilo,
- 25 C_{1-4} -halógenoalquilo, NO_2 , CN; feniletilo, fenilo o naftilo; C_{1-4} -alcoxycarbonilo, dialquilaminocarbonilo con 1 - 4 átomos de carbono por

parte de alquilo, C₁₋₄-alquilsulfonilo, especialmente metilsulfonilo, fenil sulfonilo, en caso dado sustituido por halógeno, alquilo, halogenoalquilo, NO₂, CN; C₁₋₄-aciloxi, especialmente acetoxi, trifluoracetoxi, y R⁴ hasta R⁷ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, C₁₋₆-alquilo o alqueno, en caso dado sustituido por halógeno, especialmente fluor o cloro, C₁₋₄-alcoxi, CN, de cadena recta, ramificada o cíclica; halógeno, especialmente cloro o bromo; CN; bencilo en caso dado sustituido por halógeno, especialmente cloro, C₁₋₄-alquilo, C₁₋₄-halogenoalquilo, NO₂, CN; feniletilo, fenilo o naftilo, donde en cada caso los restos R¹ y R², R² y R³, R¹ y R⁴, R⁴ y R⁵, R⁴ y R⁷, R⁵ y R⁶ junto con el átomo de carbono adyacente pueden formar un anillo carbocíclico de 5 hasta 7 miembros.

Con especial preferencia se emplean en el procedimiento 1.2 las ciclobutanonas en las cuales los restos R¹ hasta R⁷ tienen los significados indicados como especialmente preferentes en el procedimiento 1.1.

Las ciclobutanonas individuales a emplear con especial ventaja son las que se basan en las α-halogenociclobutanonas mencionadas en el procedimiento 1.1.

Como agentes de halogenización entran en consideración en el procedimiento 1.2: cloro, bromo, mezclas de bromo y cloro, cloruro sulfurílico, N-halogenoimidazidas, tales como, por ejemplo, N-bromosuccinimida, 2,4,4,5-tetrabromociclohexa-2,5-dienona.

Con preferencia se emplean: bromo, cloro, mezclas de bromo y cloro.

En la halogenización se emplean las ciclobutanonas así como el agente de halogenación en cantidades equivalentes o bien en un reducido exceso de 0,1 hasta 0,2 equivalentes de agente de halogenización.

Aquí se procede dejando reaccionar la ciclobutanona, el diluyente y el agente de halogenización. En caso dado se agrega, pa-

ra catalizar la reacción, un ácido a la mezcla, preferentemente HBr ó ácido acético. También se puede proceder agregando a la ciclobutanona y diluyente presentado el agente de halogenación en la medida en que es consumido. La halogenación se puede realizar, en caso dado, también sin la presencia de ningún diluyente.

Como diluyentes en el procedimiento 1.2 entran en consideración los disolventes orgánicos inertes, tales como hidrocarburos, por ejemplo, hexano, benceno, tolueno, hidrocarburos clorados, tales como cloruro metilénico, tetraclorocarbono, ésteres, tales como dietiléter, ésteres, tales como acetato de etilo.

El procedimiento 1.2 se realiza entre 0 y 40°C, preferentemente a temperatura ambiente.

El procedimiento 1.2 se efectúa a presión normal. El hidrógeno clorado, que en caso dado se forma en la reacción, se puede retirar, en caso dado, por soplado de nitrógeno a través de la solución de reacción.

Terminada la halogenación se mezcla la solución de reacción, sin ningún aislamiento intermedio de los productos de reacción, con un alcoholato de fórmula III. Como tales entran preferentemente en consideración los alcoholatos alcalinos o alcalino-térreos, especialmente del sodio o potasio, de alcoholes que en el procedimiento 1.1 han sido indicados como preferentes.

La solución de reacción obtenida se agrega a una solución o bien suspensión del alcoholato en el alcohol correspondiente o en un disolvente orgánico inerte, tal y como se ha descrito más arriba. Pero también se puede agregar una solución o suspensión del alcoholato a la solución de reacción obtenida. Se trabaja a temperaturas de -30 hasta 150°C, preferentemente a 20 hasta 60°C. El tiempo de reacción oscila entre 1 y 10 horas. Los alcoholatos se agregan como mínimo en proporción equimolar, convenientemente, sin embargo, en

proporción 1,5 hasta 1,7 molar a la solución de reacción.

Para la elaboración se neutraliza el alcoholato en caso dado presente en exceso con, por ejemplo, ácido clorhídrico alcohólico, bajo enfriamiento, la mezcla de reacción se filtra y el éster del ácido ciclopropanocarboxílico obtenido se separa por destilación o cristalización. También se puede proceder introduciendo la mezcla de reacción en ácido clorhídrico diluido con hielo y extrayendo el éster deseado con un disolvente orgánico.

Las α -halogenociclobutanonas de fórmula V, utilizables en el procedimiento 1.3, con nuevas.

Estas se obtienen según el procedimiento 3,3 descrito más adelante. Pero también se pueden obtener por halogenización o bien adición de HCl a las α -halogenociclobutanonas sustituidas por vinilo correspondientes, según métodos en sí conocidos.

Preferentemente se emplean en el procedimiento 1.3 las α -halógenociclobutanonas de fórmula V donde R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados en el procedimiento 1.1 como especialmente preferentes.

Alcoholatos de fórmula II preferentes, que se emplean en el procedimiento 1.3 son los mismos que se han indicado en el procedimiento 1.1. como preferentes.

El modo de trabajo para el estrechamiento del anillo de la ciclobutanona halogenada en el procedimiento 1.3 es idéntico al descrito en el procedimiento 1.1. Como alcoholatos se emplean preferentemente aquellos alcoholes inferiores, ya que un equivalente del alcoholato se consume para la deshidrohalogenación y no conduce a la formación del éster. Esto sería antieconómico en los alcoholes costosos.

Ademas del estrechamiento del anillo descrito se presenta una deshidrohalogenación en la cadena lateral, que exige un

ulterior equivalente de alcoholato.

Las ciclobutanonas de fórmula VI utilizables en el procedimiento 1.4 son nuevas.

5 Se pueden obtener según los procedimientos 5,8 y 5,9 descritos mas adelante o se obtienen por halogenación o adición de HCl a las ciclobutanonas sustituidas por vinilo correspondientes según procedimientos en si conocidos.

10 En el procedimiento 1.4 se emplean preferentemente las ciclobutanonas de fórmula VI cuyos restos R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados en el procedimientos 1.1 como preferentes asi como especialmente preferentes.

Los alcoholatos de fórmula III preferentemente utilizables son los mismos que se indican en el procedimiento 1.3.

15 El modo de trabajo en el procedimiento 1.4 es idéntico al descrito en el procedimiento 1.2. Como en el procedimiento 1.3 se presenta también en el procedimiento 1.4 simultáneamente con el estrechamiento del anillo de la ciclobutanona una deshidrohalogenación de la cadena lateral.

20 Los nuevos ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico sustituidos por vinilo, de fórmula I, donde R^1 hasta R^8 tienen los significados indicados bajo 2, se pueden obtener también según los procedimientos 2.1 hasta 2.4 también según la presente invención.

Como nuevos ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico preferentes sean mencionados en detalle:

25 los ésteres de m-fenoxibencilo de los ácidos

2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico,
 2-etil-2-metil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico,
 2,2-dietyl-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α , β , β -trifluorovinil)-ciclopropanocarboxílico,
 30 2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico,

- 2,2-dimetil-3-(α -fluor- β, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α -ciano- β, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(β, δ, δ -triclorobuta-1,3-dienil)-ciclopropancarboxílico,
- 5 1,2,2-trimetil-3-(α -ciano- β, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 1,2,3-trimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β -metilsulfonil-vinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dietil-3-metil-3-(α -ciano- β, β -dibromovinil)-ciclopropancarboxílico
- 10 3-(α -fluor- β, β -diclorovinil)-espiro[2,5]octan-2-carboxílico;
 los ésteres de metilo de los ácidos
 2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dietil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2,3-trimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
- 15 2-metil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2-metil-2-n-propil-3-(α -fluor- β, β -dibromovinil)-ciclopropancarboxílico,
- 20 1,2,2-trimetil-3-(α -ciano- β, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 1,2,3-trimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciclopropancarboxílico
 2-etil-2-propil-3-(β -bromo- α, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 los ésteres de etilo de los ácidos
 2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dietil-3-(α, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dietil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciclopropancarboxílico,
- 25 2,2,3-trimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β -acetoxivinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α -fluor- β, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α -ciano- β, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 1,2,2,3-tetrametil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
- 30 2,2-dimetil-3-(β, δ, δ -triclorobuta-1,3-dienil)-ciclopropancarboxílico,

xílico,

3-(α , β , β' -triclorovinil)-espiro[2,5]octan-2-carboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β -metilsulfonil-vinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β , β -bis-)trifluormetil)-vinil]-ciclopro-
 5 pancarboxílico;

los ésteres de n-propilo de los ácidos

2,2-dietil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2-metil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 10 1,2,3-trimetil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-ciclopropancarboxílico,
 3-(α , β , β -triclorovinil)-espirohexan-2-carboxílico;

los ésteres de α -ciano-m-fenoxibencilo de los ácidos

2,2-dietil-3-(α , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-ciclopropancarboxílico,
 15 2,2-dimetil-3-(α -fluor- β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 2-metil-2-n-propil-3-(α -fluor- β , β -dibromovinil)-ciclopropancarbo-
 xílico,

1,2,2,3-tetrametil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 3-(α , β , β -triclorovinil)-espiro[2,5]octan-2-carboxílico,

20 1,2,3-trimetil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β , β -bis-(trifluormetil)-vinil)-ciclopro-
 pancarboxílico;

los ésteres de 5-bencil-3-furilmetilo de los ácidos

2,2-dietil-3-(α , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 25 2,2-dimetil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-ciclopropancarboxílico,
 2,2-dimetil-3-(α -fluor- β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 1,2,2,3-tetrametil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 3-(α , β , β -triclorovinil)-espiro[2,5]octan-2-carboxílico,

los ésteres de 3,4,5,6-tetrahidroftalimidometilo de los ácidos

30 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,

2,2-dimetil-3-(α -fluor- β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
3-(α , β , β -triclorovinil)-espiro[2,5]octan-2-carboxílico.

En estos procedimientos se emplean preferentemente ácidos ciclopropancarboxílicos de fórmula VII ó bien sus sales, o
5 bién sus ésteres con C_{1-3} -alcoholes de fórmula VIII, donde los restos R^1 , R^2 , R^4 hasta R^7 tienen los significados preferentes o bien especialmente preferentes indicados en el procedimiento 1.2 y R^3 significa preferentemente cloro, bromo CN, alquilo de cadena recta, ramificada o cíclico con 2 - 6 átomos de carbono, alquilo de cadena recta
10 o cíclico sustituido por halógeno, especialmente fluor, o cloro, CN ó C_{1-4} -alcoxi, con hasta 4 átomos de carbono.

Acidos ciclopropancarboxílicos o bién sus sales o bién sus ésteres de C_{1-4} -alquilo a emplear con especial ventaja son:

15 ácido 2,2-dimetil-3-(α -fluor- β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
éster de etilo del ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
ácido 2,2-dimetil-3-(α , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
ácido 3-trifluorvinil-espiro[3,5]octan-2-carboxílico,
20 2,2-dietil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-ciclopropancarboxilato de sodio,
éster de metilo del ácido 1,2,2-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico
2,2-dimetil-3-(α -ciano- β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxilato
25 de litio,
ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-ciclopropancarboxílico,
2,2-dimetil-3-(α -metilsulfonilvinil)-ciclopropancarboxilato de sodio,
éster de etilo del ácido 2-metil-2,3-dietil-3-(α -fluor- β , β -dibromovinil)-ciclopropancarboxililo.

30 El procedimiento 2.1 se efectúa empleándose un áci-

do ciclopropancarboxílico de fórmula VII y un alcohol de fórmula VIII en proporción como mínimo equimolar. Por lo general se trabaja sin embargo con un exceso de alcohol.

5 Como diluyentes entran en consideración los disolventes orgánicos inertes.

Como catalizadores entran en consideración los ácidos, tales como ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico.

La reacción se efectúa a 60 hasta 150°C.

10 El procedimiento 2.2. se realiza haciendo reaccionar un ácido ciclopropancarboxílico de fórmula VII con una cantidad equimolar de un haluro de ácido al haluro de ácido carboxílico y haciendo reaccionar éste, sin aislarlo, en presencia de una base terciaria con un alcohol de fórmula VIII.

15 La formación del cloruro de ácido se efectúa en caso dado en presencia de un diluyente, tal como benceno, tolueno, cloruro metilénico, a temperaturas de 0 hasta 100°C.

Como haluros de ácido se emplean cloruro tionílico, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, cloruro benzoílico.

20 Según el procedimiento 2.3, los nuevos ésteres de ácido ciclopropancarboxílico de fórmula general I se obtienen también por reacción de una sal de los nuevos ácidos ciclopropancarboxílicos con un agente de alquilación, tal como, por ejemplo, un haluro, sulfonato, en un diluyente inerte.

25 Sales adecuadas son, por ejemplo, las sales alcalinas o amónicas. Agentes de alquilación son, por ejemplo, cloruro bencílico, bromuro bencílico, bromuro m-fenoxibencílico, vitamina-A-bromuro.

30 Diluyentes adecuados son dimetilformamida, acetoni-trilo, acetona.

La reacción se efectúa por lo general a temperaturas de reacción de 20 a 100°C, preferentemente 25 hasta 80°C. La elaboración se puede realizar después de separar las sales precipitadas durante la reacción mediante destilación, frecuentemente se mezcla la mezcla de reacción con agua, el producto se recoge en un disolvente casi no miscible con agua y el disolvente se evapora. Los ésteres así obtenidos se pueden purificar por destilación. Si se obtienen ésteres de alto punto de ebullición que durante la destilación puedan sufrir descomposición se liberaran en vacío a temperaturas hasta unos 150°C de los restos de disolvente o de agentes de alquilación.

Según el procedimiento 2.3, los nuevos ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula general I, donde R¹ hasta R⁸ tienen los significados indicados bajo 2, se obtienen también por reacción de una sal de los nuevos ácidos ciclopropanocarboxílicos con un agente de alquilación, tal como, por ejemplo, un haluro, sulfonato, en un diluyente inerte.

Sales adecuadas son, por ejemplo, las sales alcalinas o amónicas; agentes de alquilación son, por ejemplo, cloruro bencílico, bromuro bencílico, bromuro m-fenoxibencílico.

Diluyentes adecuados son dimetilformamida, acetonitrilo, acetona.

La reacción se efectúa por regla general a temperaturas de reacción de 20 a 100°C, preferentemente de 25 a 80°C. La elaboración se puede efectuar después de separar las sales que se precipitan durante la reacción, por destilación, frecuentemente se mezcla la mezcla de reacción con agua, el producto se recoge en un disolvente casi no miscible con agua y el disolvente se evapora. Los ésteres así obtenidos se pueden purificar por destilación. Si se obtienen ésteres de alto punto de ebullición que pudieran sufrir descomposición durante la destilación, se liberaran en vacío a temperaturas

hasta 150°C de los restos de disolvente o de agente de alquilación.

Según el procedimiento 2.4 se pueden re-esterificar los ésteres de C₁₋₄-alquilo inferior de los nuevos ácidos ciclopropancarboxílicos según la fórmula VII en forma en si conocida. Asi puede ser ventajoso, por ejemplo, preparar primeramente un éster de alquilo inferior, preferentemente el éster etílico, de un nuevo ácido ciclopropancarboxílico de fórmula general VII por reacción de una α -halogenociclobutanona de fórmula general II con alcoholato sódico, por ejemplo, etilato sódico, y reesterificar este entonces catalizando con base con un alcohol biologicamente interesante. Bases para este proceso son, por ejemplo, los alcoholatos sódicos. Tales re-esterificaciones se logran entre cantidades equimolares de alcohol y éster, pero el alcohol se empleará por lo general en exceso y el alcohol inferior formado durante la reacción, tal como por ejemplo, etanol, se retira por destilación. Disolventes para la reacción son por ejemplo tolueno o xileno.

7. Los ácidos ciclopropancarboxílicos de fórmula VI, sustituidos por vinilo, utilizables en los procedimientos 2.1 y 2.2, donde los restos R¹ hasta R⁷ tienen los significados indicados bajo 1, son en parte conocidos (Publicación alemana DOS 25 39 048, DOS 25 44 150, Nature 244, 456, (1973)).

Se pueden obtener si

7.1 α -halogenociclobutanonas de fórmula II, donde los restos R¹ hasta R⁷ y Hal tienen los significados indicados bajo 1, se hacen reaccionar con una base acuosa, en caso dado en un diluyente o si

7.2 ciclobutanonas de fórmula IV, donde los restos R¹ hasta R⁷ tienen los significados indicados bajo 1, en caso dado en un diluyente, se halogenan, y a continuación se hace reaccionar con

una base acuosa.

8. Preferentemente se obtienen aquí los nuevos ácidos ciclopropancarboxílicos de fórmula VII, donde los restos R^1 hasta R^7 tienen el significado indicado bajo 2.

5 Como especialmente preferentes sean mencionados

los siguientes nuevos ácidos ciclopropancarboxílicos:

- Ácido 2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 ácido 2,2-dietil-3-(α, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 ácido 2-etil-2-metil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 10 ácido 2,2-dietil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 ácido 2,2-dimetil-3-(α, β, β -trifluorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 ácido 2,2,3-trimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 15 ácido 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β -acetoxivinil)-ciclopropancarboxílico,
 ácido 2-metil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 ácido 2,2-dimetil-3-(α -fluor- β, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 20 ácido 2-metil-2-n-propil-3-(α -fluor- β, β -dibromovinil)-ciclopropancarboxílico,
 ácido 2,2-dimetil-3-(α -ciano- β, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 ácido 1-etil-2,2-dimetil-3-(α, β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 25 ácido 1,2,2,3-tetrametil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico,
 ácido 2,2-dimetil-3-(β, δ, δ -triclorobuta-1,3-dienil)-ciclopropancarboxílico,

ácido 3-(α , β , β -triclorovinil)-espiro[2,5]octan-2-carboxílico,
 ácido 3-(α , β , β -trifluorvinil)-2-metil-espiro[2,5]octan-2-carboxí-
 lico,

5 ácido 1,2,2-trimetil-3-(α -ciano- β , β -diclorovinil)-ciclopropancar-
 boxílico,

ácido 2,2,3-trimetil-3-(α -cloro- β , β -dicianvinil)-ciclopropancar-
 boxílico,

ácido 1,2,3-trimetil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-ciclopropancarboxi-
 lico,

10 ácido 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β -metoxicarbonil)-ciclopropancarboxí-
 lico,

ácido 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β -metoxisulfonil-vinil)-ciclopropan-
 carboxílico,

15 ácido 2,2-dietil-3-metil-3-(α -ciano- β , β -dibromovinil)-ciclopropan-
 carboxílico,

ácido 2-etil-2-propil-3-(β -bromo- α , β -diclorovinil)-ciclopropancar-
 boxílico

ácido 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β , β -bis-(trifluormetil)-vinil)-ciclo-
 propancarboxílico,

20 ácido 3-(α -fluor- β , β -diclorovinil)-espiro[2,5]octan-2-carboxílico,

ácido 3-(α , β , β -triclorovinil)-espirohexan-2-carboxílico

ácido 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β -dimetilaminocarbonil-vinil)-ciclo-
 propancarboxílico

ácido 2-fenil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico

25 Según los procedimientos 3.1 hasta 3.3 y 4.1 se obtie-
 nen las α -halogenociclobutanonas, nuevas y conocidas, que en los proce-
 dimientos 1.1, 1.3 y 7.1 sirven como productos de partida.

En el procedimiento 3.1 se emplean preferentemente
 y con especial preferencia las ciclobutanonas de fórmula VI donde los
 30 restos R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados como preferentes

y como especialmente preferentes bajo 1.1.

Como ciclobutanonas individuales que se pueden emplear en el procedimiento 3.1 sean mencionadas las ciclobutanonas en que se basan las α -halogenociclobutanonas indicadas bajo 1.1.

5 Agentes de halogenización adecuados para el procedimiento 3.1 son los mencionados para el procedimiento 1.1.

 Con preferencia se emplean, sin embargo, bromo y cloro. El procedimiento 3.1 se efectúa en caso dado en un diluyente. Son adecuados los disolventes apróticos orgánicos inertes, tales como por ejemplo, hidrocarburos e hidrocarburos clorados, tales como cloruro metilénico, tetraclorocarbono, cloroformo, 1,2-dicloroetano, n-hexano, ligroina; éteres tales como dietiléter, ésteres tales como acetato de etilo; además de los apróticos se pueden también emplear los disolventes próticos, tales como, por ejemplo, ácido acético, fórmico, 15 co, propiónico o butírico. Estos pueden catalizar adicionalmente la formación de los derivados de las α -halogenociclobutanonas. Otros catalizadores adecuados son, por ejemplo, los hidrácidos halogenados, tales como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido iodhídrico, ácidos minerales, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido perclórico, 20 ácido fosfórico; además los ácidos Lewis, tales como tricloruro de aluminio, tricloruro de hierro, cloruro de zinc, tetracloruro de titanio. En caso dado se puede catalizar la halogenación también por luz ultravioleta.

 La temperatura de reacción de la halogenación se puede 25 de seleccionar entre un amplio margen. Se logra en dependencia de la estructura del derivado de ciclobutanona a halogenar tanto a -70°C como también a $+80^{\circ}\text{C}$. Como preparativamente útil ha demostrado ser un margen de temperatura desde -10 hasta $+40^{\circ}\text{C}$, preferentemente 15 hasta 25°C . En especial, la halogenización se puede realizar introduciendo el halógeno en porciones en la solución de reacción dependiendo 30

la velocidad de la adición de la transformación del halógeno, es decir, solo cuando el halógeno anteriormente introducido haya reaccionado se efectúa la adición de una cantidad ulterior de halógeno. Otro método distinto a emplear consiste en reunir los reactantes (derivado de ciclobutanona y halógeno, en caso dado disolvente y catalizador) y dejar reaccionar a 15 hasta 25°C. Otra variante consiste en expulsar una parte del hidrógeno halogenado formado durante la reacción con nitrógeno fuera de la solución de reacción o retirarle por reacción con un compuesto básico, tal como por ejemplo, carbonato de calcio o sosa.

La elaboración de la solución de reacción se puede efectuar expulsando en hidrógeno halogenado con nitrógeno o aire y emplear la solución de reacción, en caso dado después de retirar el halógeno en exceso con tiosulfato sódico, directamente en el procedimiento según 1.1 ó bien 7.1, especialmente cuando por reacción con una base alcalina acuosa se ha de obtener el correspondiente ácido ciclopropanocarboxílico o cuando por reacción con una sal alcalina de un alcohol inferior, tal como etanol, se ha de obtener un éster de ácido ciclopropanocarboxílico de este alcohol inferior. La α -halogenocetona en bruto se puede obtener por lavado con agua, en caso dado bajo adición de un disolvente no miscible con agua, libre de hidrógeno halogenado y aislar en forma pura por cristalización o destilación.

Las ciclobutanonas de fórmula X utilizables en el procedimiento 3.2 son nuevas.

Se pueden obtener haciendo reaccionar ciclobutanonas conocidas (Houben-Weyl, Tomo IV, parte 4, pág. 174 y s.) con compuestos organometálicos, tales como bromuro de etinil-magnesio, propargilitio, bajo adición de catalizadores, tales como sales de cobre, que facilitan una adición en la posición 1,4.

Las 3-etinilciclobutanonas obtenidas se halogenan tan-

to en la posición α con respecto al grupo ceto como también en el triple enlace. También es posible agregar antes de la halogenización hidrogeno halogenado al triple enlace y obtener así en lugar de las ciclobutanonas 1,2-dihalogenovinil-sustituidas ciclobutanonas 1- ó 2-halogenovinil-sustituidas.

La realización del procedimiento 3.2 corresponde al descrito en el procedimiento 3.1 bajo la condición de que en caso dado para la halogenación se necesiten 2 equivalentes de agente de halogenación.

Las ciclobutanonas utilizables en el procedimiento 3.3 de fórmula general VI son nuevas; se pueden obtener según el procedimiento descrito bajo 5.9.

También la realización del procedimiento 3.3 corresponde al descrito en el procedimiento 3.1.

Las nuevas α -halogenociclobutanonas de fórmula II, donde R^1 hasta R^7 tienen los significados indicados bajo 4, se pueden obtener según la presente invención, en parte, también según el procedimiento 4.1.

Los 1,3-dienos empleados en el procedimiento 4.1 son conocidos o bien se pueden obtener según procedimientos conocidos. Preferentemente se emplean 1,3-dienos de fórmula XII donde los restos R^1 hasta R^7 tienen los significados preferentes indicados bajo 1.1.

Tienen especial preferencia los 1,3-dienos de fórmula XII que se señalan en el procedimiento 5.1.

El cloroceteno utilizable además en el procedimiento 4.1 es conocido y en caso dado se puede emplear in situ. Respecto a las condiciones del procedimiento para esta reacción se hace referencia a las condiciones descritas en la publicación alemana DOS 25 39 048.

Como ya se ha mencionado, las ciclobutanonas emplea-

das en los procedimientos 1,2, 3,1, hasta 3,3 y 7,2 son en parte nuevas. Su obtención se logra según los procedimientos 5.1 hasta 5,9. En estos procedimientos se emplean preferentemente y con especial preferencia los productos de partida de fórmulas IV, XII, XIII, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII, donde los restos $R^1 - R^7$ tienen los significados preferentes así como especialmente preferentes indicados bajo 1.1. Los restos R^{10} y R^{11} están preferentemente por metilo, etilo, o forman junto con el átomo de nitrógeno adyacente un anillo piperidina o morfolina.

Los procedimientos 5.1 hasta 5.5 y 5.9 tienen en común la adición de ceteno o ceteno oculto (α -cloro-enamina) a un enlace doble. Las cicloadiciones con cetenos a cetonas de 4 anillos transcurren estrictamente estereoespecíficamente, pero frecuentemente regionespecíficamente. Se presentan con mas facilidad contra mas rico en electrones sea el doble enlace de la olefina. Así se adiciona por ejemplo dimetilceteno a 1-dialquilamino- ó 1-alcoxialquenos considerablemente mejor que el correspondiente alqueno insustituido. Como preparativamente especialmente valioso ha demostrado ser la cicloadición de desarrollo inesperadamente llana de las α -cloro-enaminas a 1,3-dienos con sustituyentes atraedores de electrones. En altos rendimientos se obtienen bajo condiciones de reacción benignas después de la hidrólisis de las sales imónicas formadas intermediariamente, las ciclobutanonas de fórmula general IV, Una característica especial de esta reacción es la regioespecificidad de la adición observada. No se obtienen indicaciones sobre la formación de ciclobutanonas regioisómeras. Ejemplos especiales de las α -cloro-enaminas de fórmula general XIII empleadas en el procedimiento 5.1 son:

1-cloro-4-dimetilamino-2-metil-propeno-1

1-cloro-1-piperidino-2-metil-propeno-1

1-cloro-1-dietilamino-2-metil-propeno-1

1-cloro-1-dimetilamino-propeno-1
 1-cloro-1-morfolino-2-metil-propeno-1
 1-cloro-1-metiletilamino-2-metil-propeno-1
 1-cloro-1-dimetilamino-2-etil-buteno-1
 5 1-cloro-1-dimetilamino-2-metil-bureno-1
 (1-cloro-1-dimetilamino-metilen)-ciclohexano
 1,2-dicloro-1-dimetilamino-2-metil-propeno-1
 1-cloro-1-dimetilamino-2-metil-2-fenilpropeno-1

10 Estas α -cloro-enaminas o bien son conocidas o bien se obtienen según procedimientos conocidos.

Como reactantes para la cicloadición según el procedimiento 5.1 se pueden emplear un gran número de olefinas de fórmula general XII, por ejemplo:

1-clorobutadieno-1,3
 15 2-clorobutadieno-1,3
 1,1-difluorbutadieno-1,3
 1,1,2-trifluorbutadieno-1,3
 1,1,2-triclorobutadieno-1,3
 1,1-diclorobutadieno-1,3
 20 1,1-dicloro-2-fluorbutadieno-1,3
 1,1-dicloro-2-metilbutadieno-1,3
 1,1-dicloro-2-etilbutadieno-1,3
 1,1-dicloro-3-metilbutadieno-1,3
 1,1,2-trifluor-3-metilbutadieno-1,3
 25 1,1,2-tricloro-3-metilbutadieno-1,3
 1,1-dicianobutadieno-1,3
 1,1-diciano-2-metilbutadieno-1,3
 1,1-difluor-2-clorobutadieno-1,3
 1,1,2-tricloro-3-cianobutadieno-1,3
 30 1,1-dicloro-2-bromobutadieno-1,3

- 2-cloro-3-metilbutadieno-1,3
 1,2-diclorobutadieno-1,3
 1,2-dibromobutadieno-1,3
 1,1-dibromobutadieno-1,3
 5 1,1-dibromo-2-fluor-butadieno-1,3
 1,1-dibromo-2-cloro-butadieno-1,3
 1,1-dicloro-pentadieno-1,3
 1,1-dicloro-hexadieno-1,3
 1,1,2-tricloro-pentadieno-1,3
 10 1,1-dicloro-3-metilpentadieno-1,3
 1,1,2-tricloro-3-metilpentadieno-1,3
 1,1-dicloro-heptadieno-1,3
 1,1,2-tricloro-heptadieno-1,3
 1,1-dicloro-octadieno-1,3
 15 1,1-dicloro-nonadieno-1,3
 1,1-dibromo-pentadieno-1,3
 1,1-acetoxi-2-cloro-butadieno-1,3
 1,1-bis-trifluorometil-butadieno-1,3
 2-metansulfonil-butadieno-1,3
 20 1,1-dibromo-2-fluor-pentadieno-1,3
 1,1-dicloro-2-fluor-pentadieno-1,3
 1,3-dibromo-2-metil-pentadieno-1,3
 1-(β , β -diclorovinil)-ciclohexeno-1
 1-vinil-2-cloro-ciclohexeno-1
 25 1-(β , β -diclorovinil)-ciclopenteno-1

Para el procedimiento 5.1 es necesario transformar la α -clorenamina en una forma reaccionable. Esto se puede efectuar por reacción de la α -cloro-enamina por ejemplo con tetrafluorborato de plata, Otras sales, tales como por ejemplo, hexafluorofosfato de plata, perclorato de plata, hexafluoroarsenato de plata, también pue-

den ser utilizadas. Mas económico para la realización de la cicloadición con α -cloro-enaminas según el procedimiento 5.1 con respecto al aislamiento de las ciclobutanonas de fórmula general IV es el empleo de cloruro de zinc. Así en la adición a olefinas sustituidas por halogenovinilo no se presenta bajo las condiciones de reacción benignas empleadas (vease mas abajo) ninguna reacción del cloruro de zinc con el dieno. En el procedimiento 5.1 se pueden emplear sin embargo una serie de otros compuestos, tales como por ejemplo, ácidos Lewis (cloruro de hierro III, tetracloruro de titanio, cloruro de aluminio trifluoruro de boro, cloruro de estaño).

La reacción de una α -cloro-enamina de fórmula general XIII con una olefina de fórmula general XII se puede realizar presentando la olefina, en caso dado en un disolvente; junto con un ácido Lewis y goteando la α -cloro-enamina, en caso dado en un disolvente, bajo agitación. Se puede presentar aquí una formación positiva de calor. Pero también se puede proceder presentando la α -cloro-enamina, en caso dado en un disolvente, mediante adición de un ácido Lewis producir el cation cetenimónico reactivo y goteando la olefina, en caso dado en un disolvente. También aquí se puede presentar una formación de calor. Otra variante consiste en reunir los componentes de reacción (α -cloro-enamina, ácido Lewis, olefina) en caso dado en un disolvente, y agitar. También aquí se puede presentar una formación de calor positiva. Como disolventes se pueden emplear hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, 1,2-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,2-dicloroetileno, o acetonitrilo, éteres, éster de ácido acético, por ejemplo. también hidrocarburos tales como ciclohexano, éter de petróleo, además también tetrametilensulfona o dimetilformamida.

La cicloadición de una α -cloro-enamina a una olefina en presencia de un ácido Lewis es una reacción de desarrollo estoquio-

metrico. Sin embargo es recomendable emplear un reducido exceso de α -cloro-enamina y ácido Lewis (máx. un 20 % aproximadamente).

La temperatura de reacción se puede seleccionar entre amplios límites. La reacción según la presente invención se puede efectuar tanto a -10°C como también a $+80^{\circ}\text{C}$. En muchos casos se ha demostrado que la cicloadición ya se presenta en el margen de temperatura técnicamente fácil de dominar de 20 hasta 40°C , es decir, a temperatura ambiente o ligeramente superior. Para una reacción total es suficiente un tiempo de reacción de 1/2 hasta 2⁴ horas.

Para la elaboración se hidroliza la mezcla de reacción del procedimiento 5.1 mediante adición de agua, de una base acuosa o ácido. Aquí se transforma la sal de ciclobutanonimonio intermedariamente formada en caso dado por calentamiento de la solución a temperaturas entre 20 y 100°C , preferentemente 40 hasta 60°C , en el derivado de ciclobutanona de fórmula general IV, que se separa por extracción con un disolvente orgánico, tal como por ejemplo, tolueno o dibutiléter. Mediante destilación fraccionada, en caso dado bajo presión mas reducida y/o cristalización se puede obtener en forma de análisis puro para su caracterización. En muchos casos es innecesaria la purificación y la ciclobutanona en bruto se puede emplear para los procedimientos 1.2 o bien 7,2 o bien 3.1, Condicion previa para ello es que los disolventes empleados para la extracción o cicloadición no reaccionen con el agente de halogenización.

Las sales imónicas utilizables en el procedimiento 5.2 ó bien 5,8 son nuevas y se obtienen según el procedimiento 9.1 o bien 9.2.

Los cetenos utilizables en los procedimientos 5.3 y 5.4 son conocidos o se pueden obtener en forma en si conocida si a) un haluro de ácido α -halogenocarboxílico, por ejemplo, bromuro de ácido α -bromoisobutírico, en un disolvente inerte, tal como por

ejemplo éter, acetato de etilo, se deshalogeniza con zinc, en caso da-
do activado, en una atmósfera de gas inerte (nitrógeno) y el ceteno
formado se separa por destilación con el disolvente inerte. El disol-
vente y el ceteno se emplean directamente para laccicloaddición (Houben
5 Weyl, tomo IV, parte 4, págs, 174 y s.), ó

b) cloruros de ácido, por ejemplo, bromuro de ácido isobutírico se des-
hidrohalogenizan, ó

c) una α -diazocetona se hace reaccionar con óxido de mercurio, ó

d) un cetendímero, por ejemplo, 2,2,4,4-tetrametilciclobutadiona-1,3
10 se disocia térmicamente.

Los cetenacetales utilizables en el procedimiento
5.5 se conocen por la publicación alemana DAS 1 199 259 o bién se pue-
den obtener según los procedimientos allí descritos.

Las ciclobutanonas utilizables en el procedimiento
15 5.6 se pueden obtener según los procedimientos 5,1 hasta 5,5 y 5,8.

Las ciclobutanonas utilizables en el procedimiento
5.7 son nuevas; se pueden obtener adicionando halógeno al grupo vini-
lo de las ciclobutanonas obtenibles según los procedimientos 5.1 hasta
5.5 y 5,8.

20 Bajo las mismas condiciones como indicado para el pro-
cedimiento 5.1 se puede realizar el procedimiento 5.9. Las sales de
ciclobutanonimonio que se forman intermediariamente en este procedi-
miento se pueden hidrolizar, sin aislarlas, a las correspondientes
ciclobutanonas. (Vease mas arriba).

25 La transformación a efectuar en los procedimientos
5.2 y 5.8 de una sal de ciclobutanonimonio aislada de fórmula gene-
ral XV y XXI a la correspondiente ciclobutanona se efectua analogo
al modo de trabajo descrito en el procedimiento 5.1. La transformación
se puede efectuar también sometiendo la solución de reacción en caso
30 dado acidificada o puesta alcalina, a una destilación de vapor de agua

y separando el derivado de ciclobutanona del destilado de vapor de agua mediante extracción con un disolvente orgánico y purificanda a continuación como arriba descrito. Las sales de zinc que quedan en la fase acuosa, por ejemplo, al emplear cloruro de zinc seco como ácido Lewis, se pueden recuperar por elaboración.

Los procedimientos 5.3 hasta 5.5 se realizan en el autoclave o en el tubo de bomba bajo presión, por ejemplo, análogo a las condiciones de reacción indicadas en la publicación alemana DOS 1 199 259.

9. Las sales de imonio utilizables en los procedimientos 5.2 y 5,8 de fórmula general XV y XXI son nuevas. Se obtienen si

9.1 una α -clorenamina de fórmula general XIII, donde R^5 , R^6 , R^{10} y R^{11} tienen los significados indicados bajo 5.1, se hacen reaccionar con una olefina de fórmula XIV, donde R^1 hasta R^4 y R^7 tienen los significados indicados bajo 5.1, en caso dado en un diluyente y en presencia de una sal de plata, ó si

9.2 una α -clorenamina de fórmula general XIII, donde R^5 , R^6 , R^{10} y R^{11} tienen los significados indicados bajo 5.1 se hace reaccionar con una olefina de fórmula XXII, donde R^1 hasta R^4 y R^7 tienen los significados indicados bajo 5.9, en caso dado en un diluyente y en presencia de una sal de plata.

En el procedimiento 9.1 y 9.2 se trabaja como descrito para el procedimiento 5.1. Se trabaja en presencia de cantidades estequiométricas de una sal de plata, tal como perclorato de plata, hexafluorofosfato de plata, hexafluorarsenato de plata, preferentemente tetrafluorborato de plata. Efectuada la adición de la α -clorenamina a la olefina, lo que se efectua análogo al procedimiento descrito en 5.1, se separa el cloruro de plata formado por filtración, el disolvente se separa por destilación y el residuo se hace cristalizar.

Los ácidos ciclopropanocarboxílicos sustituidos por vinilo, utilizables para los procedimientos 2.1 hasta 2.3, o bien sus sales, se pueden obtener según los procedimientos 7.1 o bien 7.2.

5 En el procedimiento 7.1 se hace reaccionar la α -halogenocetona con agua en presencia de una base, la sal del ácido ciclopropanocarboxílico formada se separa y el ácido se libera por acidificación de la solución alcalina con un ácido mineral. Esta transposición se puede realizar en caso dado bajo adición de un disolvente, tal como, por ejemplo, tolueno, cloruro metilénico, alcoholes inferiores, 10 tales como etanol, isopropanol ó dibutiléter.

La temperatura de reacción se puede seleccionar con relativa libertad; puede encontrarse entre 0 y 100°C, preferentemente entre 20 y 40°C. Como bases se pueden emplear hidróxidos alcalinos o 15 alcalino-térreos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de bario; aminas terciarias, tales como trietilamina, trietanolamina; con preferencia se emplea el hidróxido sódico o el hidróxido potásico.

20 Para la reacción total de la α -halogenociclobutanona a la sal del ácido ciclopropanocarboxílico se necesitan como mínimo dos equivalentes de una base monovalente. Por lo tanto la α -halogenocetona de fórmula general II se hace reaccionar también con 2 a 8 equivalentes, preferentemente 2 a 4 equivalentes de una base monovalente.

25 La liberación del ácido de su sal se puede efectuar mediante adición de un ácido mineral acuoso, tal como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico. El ácido ciclopropanocarboxílico obtenido se puede purificar por destilación o cristalización. En muchos casos se obtienen los ácidos tan puros que se pueden seguir elaborando directamente,

30 En la realización del procedimiento 7.2 se halogena

primeramente una ciclobutanona de fórmula general IV. Aquí se trabaja como indicado para el procedimiento 3.1.

5 Como ya se ha mencionado repetidas veces los ésteres del ácido ciclopropancarboxílico obtenibles según el procedimiento de la presente invención son adecuados para combatir plagas animales, o también como productos intermedios para la obtención de sustancias activas para combatir plagas animales.

10 Las sustancias activas son adecuadas, con buena compatibilidad por las plantas y favorable toxicidad para los seres de sangre caliente, para combatir pestes animales, especialmente insectos y arácnidos que se presentan en la agricultura, en los bosques, en el sector de los alimentos y en la protección de materiales, así como en el sector de la higiene. Son eficaces contra las clases de sensibilidad y resistencia normal, así como contra todos o algunos estados de desarrollo. A las pestes arriba mencionadas pertenecen:

15 del orden de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*,

20 del orden de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*, del orden de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

del orden de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigera immaculata*, del orden de los tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina* del orden de los collémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*, del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Grylloblatta campodeiformis*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*,

25 del orden de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*, del orden de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes spp.*,

30 del orden de los anópluros, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, Pemphi-

- 5 *gus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.
 del orden de los mallófagos, por ejemplo, *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.,
 del orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*,
Thrips tabaci,
 del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster* spp., *Dysdercus* intermedios, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.,
 10 del orden de los homópteros, por ejemplo, *Añeurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeudores vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avebae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Sonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederæ*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.,
 15 del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectonophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blanardella*,
 20 *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chryorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*,
 25 *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Glysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*,
 del orden de los coleópteros, por ejemplo, *anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylo-*
 30

- trupes bajalus, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varicestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Colsmopolites sordidus*,
- 5 *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*,
- 10 del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp., del orden de los dípteros , por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp.,
- 15 *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*,
- del orden de los sinfonápteros, por ejemplo, *Xenipsylla cheopis*,
- 20 *Ceratophyllus* spp., del orden de los arácnidos, por ejemplo, *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*,
- del orden de los acarinos, por ejemplo, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllo-*
- 25 *coptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipocephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosam* *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.,

Las sustancias activas se pueden transformar en las

30 formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos pul-

verizables, suspensiones, polvos, medios espolvoreables, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos de sementera, materiales naturales y sintéticos impregnados de sustancia activa, encapsulados finísimos en sustancias polímeras y en masas de revestimiento para sementeras, además, en formulaciones con medios combustibles, tales como cartuchos de fumigación, botes y espirales fumigables y similares, así como formulaciones para nebulizaciones en frío y caliente.

Estas formulaciones se preparan en la forma usualmente conocida, por ejemplo, por mezcla de las sustancias activas con agentes diluyentes, esto es, disolventes líquidos, gases licuificados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso de empleando agentes tensioactivos, esto es, agentes de emulsión y/o agentes de dispersión y/o medios generadores de espuma. En el caso de emplear agua como agente diluyente se pueden emplear por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales como xileno, tolueno ó las alquilnaftalinas, los aromatos clorados o los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro metilénico, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo, los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y esterés, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetílico, así como agua; como agentes de carga o excipientes gaseosos licuificados se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y presión normal, por ejemplo, gases de propulsión para aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono; como excipientes sólidos los minerales naturales molturados, tales como

caolíneas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita, o tierra de infusorios y minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes sólidos para granulados: minerales naturales partidos o fraccionados tales como calcita, marmol, piedra pomez, sepiolita. dolomita así como granulados sintéticos de molturados inorgánicos y orgánicos así como granulados de materiales orgánicos tales como serrines, cáscaras de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como agentes de emulsión y/o generadores de espuma: los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo, alquil-aril-poliglicol-éter, sulfonatos alquílicos, sulfatos alquílicos, sulfonatos arílicos así como hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión: por ejemplo, lignina, residuos de lixiviación sulfítica y celulosa metilica.

En las formulaciones también se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetilica, polimeros naturales y sintéticos, pulverulentos, granulados o en forma de latex, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato polivinílico.

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como colorantes alizarínicos, azo-metalftalocianínicos y nutrientes en huellas, tales como sales del hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Las formulaciones contienen por lo general entre un 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90 %.

El empleo de las sustancias activas según la presente invención se efectúa en forma de sus formulaciones usuales en el comercio y/o en formas de aplicación preparadas de estas formulaciones.

El contenido en sustancia activa en las formas de aplicación preparadas de las formulaciones comerciales puede variar entre amplios límites. La concentración de la sustancia activa en las formas de aplicación puede encontrarse desde un 0,0000001 hasta 100 % en peso, preferentemente entre 0,01 hasta 10 % en peso.

La aplicación se efectúa en la forma usual adaptada a las formas de aplicación.

En su empleo contra las plagas de la higiene y de los alimentos se destacan las sustancias activas por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla así como por una estabilidad alcalina sobre sustratos encalados.

Los ejemplos a continuación explican los procedimientos de la presente invención sin indicar ninguna limitación con respecto a su aplicación universal. Siempre que se indiquen datos espectroscópicos estos se refieren en los espectros IR a los máximos de absorción característicos, en los espectros RMN se refieren adicionalmente a tetrametilsilano como standard interno.

Significan:

s = singlet, d = dublet, t = triplet, m = multiplet

br = ancho y do = doble

Ejemplo 1

Obtención de 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona.

La solución de 10,0 g de tetrafluorborato de 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanon-dimetilimonio en 200 cc de agua se calienta durante 30 minutos a 40 - 60°C. Se separa un aceite que se extrae con cloruro metilénico. El secado de la fase cloruro metilénica con sulfato sódico y concentrado suministra 6,1 g (90 %) de 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona.

Ejemplo 2

Obtención de 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona

56,0 g (0,45 moles) de 1,1-diclorobutadieno-1,3 en 400 cc de cloruro metilénico se mezclan consecutivamente con 74,0 g (0,54 moles) de cloruro de zinc anhidro y gota a gota con 60,0 g (0,45 moles) de 1-cloro-1-dimetilamino-2-metilpropeno-1 en 300 cc de cloruro metilénico bajo agitación. Se calienta así la solución de reacción de inicialmente 18° a 35 hasta 40°C. Después de agitar durante 2 horas bajo reflujo se enfría a 20°C y después de reposar durante la noche (15 horas) se gotean a 15 a 20°C 1200 cc de NaOH 1-n bajo agitación. Se agregan 300 cc de cloruro metilénico, se acidifica con 10 % de ácido clorhídrico acuoso y las fases se separan. La fase orgánica se lava con agua hasta reacción neutra, se clarifica sobre sulfato sódico anhidro y se evapora. Se obtienen 85,1 g de aceite marrón-amarillo que se destilan fraccionadamente.

Rendimiento: 73,5 g (84,5 %) de aceite incoloro del p.eb.₁₂ 100-104°C

n_D^{20} 1,4912

IR (CCl₄) 1790 cm⁻¹ (CO)

RMN (CDCl₃) δ 1,13 s (3H), 1,29 s (3H), 2,80 - 3,30 m (3H) y 5,90 - 6,10 ppm s (1H)

C ₈ H ₁₀ Cl ₂ O	Calculado: C	49,76	H	5,22	Cl	36,73
(193,1)	Hallado:	49,8		5,33		36,1

Ejemplo 3

Obtención de 4-bromo-2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona

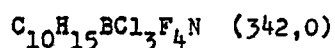
La solución de 1,95 g (0,01 moles) de 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona en 2 cc de ácido acético glacial se mezcla a 20°C gota a gota con una solución de 1,6 g (0,01 moles) de bromo en 4,5 cc de ácido acético glacial de manera que la solución de reacción esté descoloreada antes de la adición del bromo. Después

de seguir agitando durante 3 horas a 20°C se vierte la mezcla de reacción sobre hielo. El aceite separado se recoge en cloruro metilénico, se lava con agua hasta la reacción neutra, se clarifica sobre sulfato sódico anhidro y la fase orgánica se concentra por evaporación. Se obtienen 2,72 g de aceite teñido de amarillo que según el espectro RMN ya no contienen ningún producto de partida. En su lugar se presentan señales que señalan la presencia de las dos 4-bromo-2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanonas estereoisómeras.

Ejemplo 4

10 Obtención de tetrafluorborato de 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanon-dimetilimonio.

A la suspensión de 10,2 g (0,052 moles) de tetrafluorborato de plata en 70 cc de cloruro metilénico y 11,0 g (0,07 moles) de 1,1,2-triclorovinilbutadieno se gotean bajo agitación en el transcurso de una hora a -60°C 7,0 g (0,054 moles) de 1-cloro-1-dimetil-amino-2-metil-propeno-1 en 15 cc de cloruro metilénico. Se deja calentar a 20 - 25° y después de reposar (15 horas) se separa el cloruro de plata por filtración. La evaporación del filtrado en vacío deja 21,07 g de producto de cicloadición que recristalizado 2 veces en cloroformo/éter da 10,3 g de cristales incoloros del p.f. 129 - 131°C.



Calculado: C 35,08 H 4,42 N 4,09

Hallado: 35,1 4,31 4,14

RMN (CD₂CN): δ = 1,40 s (3H), 1,63 s (3H), 3,45 m (6H) y 3,5 - 4,0 ppm m (3H).

Ejemplo 5

Obtención de ácido 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico.

Una mezcla obtenida según el ejemplo 2 de 0,01 moles de 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona de las 4-bromo-2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanonas isómeras se agita a 20°C con 15 cc de NaOH 2-n durante la noche (15 horas). Los productos neutros se extraen con éter, la fase acuosa alcalina se acidifica con 10 % de ácido clorhídrico acuoso y los ácidos se extraen con éter. El lavado del extracto etérico con solución saturada de sal común y ulterior clarificación sobre sulfato sódico (anhidro) suministra después de evaporar la fase orgánica 1,35 g (65 %) (referido a la 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona empleada) el ácido 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico que, según el espectro RMN es una mezcla 22 : 78 de los cis-trans-isómeros. La cristalización fraccionada en n-hexano suministra ácido 2,2-dimetil-3-trans-(β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico estéricamente unitario del p.f. 87 hasta 89°C.

IR (CCl₄) 1705 cm⁻¹ (CO)

RMN (CDCl₃) δ 1,20 s (3H), 1,32 s (3H), 1,55 d (1H, I = 5,5 Hz) 2,25 dod (1H, I = 8 Hz y 5,5 Hz) y 5,63 ppm d (1H, I = 8 Hz)

El ácido 2,2-dimetil-3-cis-(β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico estéricamente unitario se obtiene después de separar el ácido trans dominante de una cantidad mayor de ácido en bruto por cristalización fraccionada en pentano. P.f. 92 a 94°C.

Ejemplo 6

Obtención de éster de etilo de ácido 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico.

1,35 g (0,01 moles) de 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona se mezcla en 5 cc de tetraclorocarbano, que contiene un 5 % de ácido bromhídrico, a 25°C gota a gota con una solución

de 1,6 g (0,01 moles) de bromo en 5 cc de tetraclorocarbono, en cada caso hasta descoloreación. Se sigue agitando durante 2 horas, el ácido bromhídrico formado se retira conduciendo a través una corriente de nitrógeno seco y la solución de reacción se concentra por evaporación.

5 El residuo se recoge en 15 cc de éter absoluto y se gotea bajo enfriamiento con hielo a una suspensión de 0,9 g de etilato sódico en 10 cc de éter absoluto. Se sigue agitando durante 2 horas y la temperatura de la mezcla de reacción se deja subir a 20 hasta 25°C. La solución de reacción alcalina se neutraliza con ácido clorhídrico etanólico y

10 a continuación se vierte sobre hielo. Se extrae con éter, la fase etérica se clarifica sobre sulfato sódico anhidro y se concentra por evaporación. Después de destilación fraccionada se obtienen 1,4 g (61 %) de éster etílico incoloro del p. eb. 0,2 - 0,3 75 hasta 80°C que según el espectro RMN (CDCl₃) es idéntico a un preparado obtenido

15 de ácido 2,2-dimetil-3-(β, β-diclorovinil)-ciclohexancarboxílico a través del cloruro del ácido.

Ejemplo 7a

Obtención de la 2,2-dimetil-3-(α, β, β-triclorovinil)-ciclobutanona.

A la mezcla de 53,0 g (0,336 moles) de 1,1,2-triclorobutadien-1,3, 55,0 g (0,405 moles) de cloruro de zinc anhidro y

20 250 cc de cloruro metilénico seco se gotea una solución de 150 cc de cloruro metilénico seco y 45,0 g (0,336 moles) de 1-cloro-1-dimetil-amino-2-metil-propeno-1; se calienta aquí la solución de inicialmente 20° a 35°C. Se agita durante 5 horas bajo reflujo, se deja enfriar

25 a 20°C y a 20°C se gotean bajo agitación 850 cc de NaOH l-n. Después de agregar 800 cc de tetraclorocarbono se separan las fases, la fase orgánica se lava con agua hasta que la reacción sea neutra y se clarifica sobre sulfato sódico anhidro. La evaporación del disolvente suministra 68,1 g (89 %) de 2,2-dimetil-3-(α, β, β-triclorovinil)-ci-

clobutanona como aceite amarillento.

P.eb. $_{12}^{118} - 121$ n_D^{20} 1,512

IR (CCl_4) 1790 cm^{-1} (CO)

RMN ($CDCl_3$) δ 1,17 s (3H), 1,39 s (3H) y 3,30-3,80 ppm m (3H)

5	$C_8H_9Cl_3O$	Calculado	C 42,23	H 3,99	Cl 46,75
	(227,5)	Hallado	42,5	3,92	46,2

Ejemplo 7b

Obtención de 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona.
(Variación del ácido Lewis)

10 En cada caso 0,3 moles de los ácidos Lewis indicados
mas abajo se suspenden en 160 cc de cloruro metilénico y bajo enfria-
miento ($15^\circ C$) y agitación se mezcla en el transcurso de 30 minutos
con la solución de 36,8 g (0,275 moles) de 1-cloro-1-dimetilamino-2-
metil-propeno-1 en 40 cc de cloruro metilénico. Se calienta durante
15 5 horas al reflujo, bajo enfriamiento con hielo se agregan 300 cc de
agua y se agita durante 15 horas a $20^\circ C$. La separación de las fases,
lavado neutro de la fase orgánica con agua, secado sobre sulfato sódico
y concentración por evaporación en vacío suministra la cetona en
bruto que, en cada caso, se destila fraccionadamente.

20 Se obtienen los rendimientos indicados a continuación:

<u>Acido Lewis</u>	<u>Rendimiento en cetona</u>
Cloruro de zinc	91,5 %
Cloruro de aluminio	66 %
Cloruro de estaño-II	61 %
25 Cloruro de titanio-IV	71 %
Cloruro de estaño-IV	73 %

Ejemplo 8

Obtención de 2,2,2-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona
 58,0 g (0,336 moles) de 1,1,2-tricloro-3-metil-butadieno-1,3 y 55,0 g (0,405 moles) de cloruro de zinc anhidro en 250 cc
 5 de cloruro metilénico seco se calientan con 45,0 g (0,336 moles) de
 1-cloro-1-dimetilamino-2-metil-propeno-1 en 150 cc de cloruro metilénico
 seco durante 4 horas bajo reflujo y a continuación se elabora
 conforme al ejemplo 1. La destilación fraccionada da 47,0 g (58 %) de
 2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona cristalina
 10 del p.f. 42 hasta 44°C (en n-hexano).

IR (CCl₄) 1790 cm⁻¹ (CO)

RMN (CDCl₃) δ 1,21 s (3H), 1,39 s (3H), 1,45 s (3H), 2,70 d
 (1H, I = 17 Hz) y 3,97 ppm d (1H, I = 17 Hz)

C₉H₁₁Cl₃O Calculado: C 44,76 H 4,59 Cl 44,03
 15 Hallado 44,6 4,58 43,7

Según el procedimiento descrito se obtienen las siguientes ciclobutanonas:

Ejemplo n ^o	Compuesto	Caract. físicas	
20	9 2,2-dietil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona	n _D 20	1,4963
	10 2-etil-2-metil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona	n _D 20	1,4922
	11 2,2-dietil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona	n _D 20	1,5153
25	12 2-etil-2-metil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona	n _D 20	1,5141
	13 4-(α , β , β -triclorovinil)-espiro [3,5]nonanona-2	n _D 20	1,5379

Ejemplo nº	Compuesto	Caract. físicas
14	4-(β, β -diclorovinil)-espiro [3,5]nonanona-2	p.f. 59 - 60°C
15	2,2,3-trimetil-3-(β, β -dicloro- vinil)-ciclobutanona	p.eb. 15 118-121°C
16	2,2-dimetil-3-(β -clorovinil)- ciclobutanona	n_D 20 1,4757
17	2,2,4-trimetil-3-(β -etoxi- carbonilvinil)-ciclobutanona	p.eb. 0,075 86-98°C
10	Además se pueden obtener las siguientes ciclobuta- nonas:	
	2,2-dimetil-3-(α -metil- β, β -diclorovinil)-ciclobutanona	
	2,2-dietil-3-(α, β -diclorovinil)-ciclobutanona	
	2,2-dimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciclobutanona	
15	2,2-dimetil-3-(α, β -diclorovinil)-ciclobutanona	
	2,2-dimetil-3-(β, β -dibromovinil)-ciclobutanona	
	2,2-dimetil-3-(α -fluor- β, β -diclorovinil)-ciclobutanona	
	2,2-dimetil-3-(β -clorovinil)-ciclobutanona	
	2,2,3-trimetil-3-(α, β, β -trifluorvinil)-ciclobutanona	
20	2,2-dimetil-3-(β, β -difluorvinil)-ciclobutanona	
	2-etil-2,3-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclobutanona	
	2,2-dietil-3-(β, β -dibromovinil)-ciclobutanona	
	2-etil-2-metil-3-(β, β -dibromovinil)-ciclobutanona	
	2-etil-2-metil-3-(α -fluor- β, β -diclorovinil)-ciclobutanona	
25	2,2-dimetil-3-(α -etil- β, β -diclorovinil)-ciclobutanona	
	2-etil-2,3-dimetil-3-(β, β -diclorovinil)-ciclobutanona	
	4-(β, β -diclorovinil)-espiro[3,5]nonanona-2	
	2,2-dimetil-3-(α, β -dibromovinil)-ciclobutanona	

- 4-(β, β -dibromovinil)-espiro[3,5]nonanona-2
 2,2-dimetil-3-(β -bromo- β -clorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-4-etil-3-(β, β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2,4-trimetil-3-(α, β -dibromovinil)-ciclobutanona
 5 2,2-dimetil-4-n-butil-3-(β, β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2-metil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclobutanona

Ejemplo 18

Obtención de 4-bromo-2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclobutanona.

- 10 Una solución de 42,5 g (0,186 moles) de 2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclobutanona, 31,1 g (0,194 moles) de bromo y 150 cc de un 1 % de ácido bromhídrico en tetraclorocarbono se deja reposar durante 15 horas a 20 hasta 25°C. A continuación se expulsa el ácido bromhídrico formado con nitrógeno, la solución se lava
 15 con agua hasta que la reacción sea neutra, se clarifica sobre sulfato sódico anhidro y se concentra por evaporación. Se obtienen 56,7 g (cuantitativo) de 4-bromo-2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclobutanona cristalina que, según el espectro RMN solo contiene una de las dos bromocetonas isómeras. P.f. 76 hasta 77°C (en n-hexano).
 20 IR (CCl₄) 1800 cm⁻¹ (CO)
 RMN (CDCl₃) δ 1,25 s (3H), 1,50 s (3H), 3,74 d (1H, I = 8,5 Hz) y 5,46 ppm d (1H, I = 8,5 Hz)
 C₈H₈BrCl₃O Calculado: C 31,36 H 2,63 Br 26,1 Cl 34,7
 (306,4) Hallado: 31,3 2,70 25,7 34,3

25 Ejemplo 19

Obtención de 4-bromo-2,2,4-trimetil-3-(β, β -diclorovinil)-ciclobutanona.

2,08 g (0,01 moles) de 2,2,4-trimetil-3-(β, β -diclo-

rovinil)-ciclobutanona (mezcla de isómeros) se hacen reaccionar en 8 cc de ácido acético glacial con 1,6 g (0,01 moles) de bromo según el ejemplo 1. Después de la elaboración se obtienen 2,65 g de un aceite amarillento cuyo espectro RMN (CDCl_3) muestra las siguientes

5 señales:

δ 1,20 s (3H), 1,34 s (3H), 1,39 s (3H), 1,48 s (3H), 1,78 s (3H), 1,92 s (3H), 3,08 d (1H, I = 8,5 Hz), 3,68 d (1H, I = 9 Hz), 6,00 d (1H, I 9 Hz) y 6,26 ppm d (1H, I = 8,5 Hz).

De la comparación de las intensidades de las señales en δ 1,92/1,78, 3,08/3,68 y 6,26/6,00 ppm se calcula una mezcla de isómeros de las 4-bromo-2,2,4-trimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanonas de aproximadamente 3 : 2.

Ejemplo 20

15 Obtención de 4-bromo-2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona.

Una solución de 33,6 g (0,14 moles) de 2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona en 120 cc de tetracloro-carbono, que contiene un 1 % de ácido bromhídrico, se mezcla con 23,0 g (0,144 moles) de bromo a 20°C. Después de reposar durante 20 ho-
20 ras a 20° se ha descoloreado la solución. Se elabora como descrito en el ejemplo 1 y se aislan 40,2 g (89 %) de 4-bromo-2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanina cristalina casi unitaria. P.f. 81 hasta 82°C (en n-hexano). Según la demostración en el espectro RMN en el producto en bruto solo se encuentra una de las bromo-
25 cetonas isómeras.

IR (CCl_4) 1800 cm^{-1} (CO)

RMN (CDCl_3) δ 1,31 s (3 H), 1,47 s (6H) y 5,82 ppm s (1H)

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrCl}_3\text{O}$	Calculado:	C 33,73	H 3,15	Br 24,9	Cl 33,2
(320,5)	Hallado	34,0	3,22	24,4	32,9

Según el procedimiento descrito se obtienen las siguientes α -bromociclobutanonas:

Ejemplo nº	Compuesto	Caract. físicas
21	4-bromo-2,2-dietil-3-(α , β , β -triclolorovinil)-ciclobutanona	IR (CCl ₄) 1790 cm ⁻¹
22	4-bromo-2-etil-2-metil-3-(α , β , β -triclolorovinil)-ciclobutanona	IR (CCl ₄) 1790 cm ⁻¹
23	3-bromo-2-(α , β , β -triclolorovinil)-espiro[3,5]nonanona-4	P.f. 76 - 77°C

Además, se pueden obtener las siguientes α -halógenociclobutanonas:

- 2,2-dimetil-3-(α -metil- β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dietil-3-(α , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α , β , β -trifluorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α , β -diclorovinil)-iclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β , β -dibromovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α -fluor- β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β -clorovinil)-ciclobutanona
 2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -trifluorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β , β -difluorovinil)-ciclobutanona
 2-etil-2-metil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2-etil-2,3-dimetil-3-(α , β , β -triclolorovinil)-ciclobutanona,
 2,2-dietil-3-(β , β -dibromovinil)-ciclobutanona
 2-etil-2-metil-3-(β , β -dibromovinil)-ciclobutanona
 2-etil-2-metil-3-(α -fluor- β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α -etil- β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2-etil-2,3-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α , β -dibromovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β -bromo- β -clorovinil)-ciclobutanona

- 2,2-dimetil-4-etil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2,4-trimetil-3-(α , β -dibromovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-4-n-butil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2-metil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona
 5 2,2-di-n-propil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona
 2-hexil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2-metil-2-butil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(α -cieno- β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-n-butil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 10 2,2-dimetil-3-(β -cloro- β -metoxicarbonilvinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β , β -dicianvinil)-ciclobutanona
 2,3-dimetil-3-(β , β -dibromovinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β , β -dibromovinil)-4-n-butil-ciclobutanona
 2,2-di-n-butil-3-metil-3-(α -cloro- β -cianovinil)-ciclobutanona
 15 2,2-dimetil-3-(α -metilsulfonilvinil)-ciclobutanona
 2,2-dietyl-3-(β , β -diclorovinil)-4-ciclohexil-ciclobutanona
 2-metil-2-fenil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona,
 2,2-dimetil-3-(β -cloro- β -fenilvinil)-ciclobutanona
 2,2-dimetil-3-(β , β -bis-(trifluormetil)-vinil)-ciclobutanona
 20 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovonil)-4-bencil-ciclobutanona
 2-ciclohexil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona
 sustituidas en la posición 4 por bromo.

Además las ciclobutanonas espirocíclicas bromadas en la posición 3:

- 25 4-(β , β -diclorovinil)-espiro[3,5]nonanona
 4-(β , β -dibromovinil)-espiro[5,3]nonanona-2
 4-(β , β -diclorovinil)-espiro[4,3]octaanona-2
 4-(β , β -diclorovinil)-3-metil-espiro[5,3]nonanona-2
 4-(α , β -diclorovinil)-espiro[5,3]nonanona-2
 30 4-(α , β , β -trifluorvinil)-espiro[5,3]nonanona-2

Ejemplo 24

Obtención de 4-cloro-2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclobutanona.

5 En la solución de 55,9 g (0,246 moles) de 2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclobutanona en 200 cc de tetraclorocarbonyo se introducen a 20° bajo agitación en total 17 cc de cloro previamente condensado (\sim 0,3 moles). Después de dejar reposar (15 horas) se retira el ácido clorhídrico y el cloro sin reaccionar mediante conducción a través de nitrógeno por la solución de reacción y a
10 continuación se extrae con agua, 5 % de solución de tiosulfato sódico y nuevamente con agua. El secado de la fase orgánica sobre sulfato sódico y concentración da 63,95 g de producto cristalino que se cristaliza en 100 cc de n-hexano. P.f. 77 - 78°C.

	$C_8H_8Cl_4O$	Calculado: C 36,68	H 3,08	Cl 54,14
15	(262,0)	HALLADO: 36,5	2,87	53,8

IR (CCl_4): 1810 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$): δ 1,25 s (3H), 1,48 s (3H), 3,65 y 5,36 ppm AB-cuartet (I = 8,5 Hz, 2H).

Ejemplo 25

20 Obtención de ácido 2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico.

58,6 g (0,26 moles) de 2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclobutanona en bruto se dejan reposar en 330 cc de tetraclorocarbonyo, que contiene 1 % de ácido bromhídrico, con 41,5 g
25 (0,26 moles) de bromo durante 15 horas a 20°C. De la solución descolorada se expulsa el ácido bromhídrico formado y la solución se mezcla bajo agitación a 20°C en el transcurso de 2 horas con 570 cc de NaOH 1,3-n. Después de 6 horas se separa la fase orgánica. La acidificación de la fase alcalina acuosa con ácido clorhídrico concentrado

bajo enfriamiento da, después de agitar con éter, lavar neutro y clarificar la fase etérica sobre sulfato sódico anhidro 56,6 g (89,3 % de ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico cristalino que, según el estrecho RMN, dentro de la exactitud de la medición, solo contiene uno de los dos isómeros.

P.f. 90 a 93°C (en éter de petróleo)

Ejemplo 26

ácido

Obtención de/1,2,2-trimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico

La 4-bromo-2,2,4-trimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona en bruto obtenida según el ejemplo 16 (2,55 g) se suspende en 25 cc de NaOH 2-n y se agita a 20°C durante 6 horas. Se elabora como descrito para el ejemplo 3 y se obtienen 1,93 g (86 %) (referido a 0,01 moles de 2,2,4-trimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona) de ácido 1,2,2-trimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico cristalino como mezcla de isómeros del p.f. 87 hasta 95°C.

Por cristalización fraccionada se obtienen los isómeros unitarios.

Isómero A

RMN (CDCl₃) δ 1,11 s (3H), 1,23 s (3H), 1,30 s (3H), 2,39 d (1H, I = 7,5 Hz), 5,63 d (1H, I = 7,5 Hz) y 9,80 ppm s (1H).

Isómero B

RMN (CDCl₃) δ 1,30 s (6H), 1,45 s (3H), 1,68 d (1H, I = 8,5 Hz), 6,26 s (1H, I = 8,5) y 9,60 ppm s (1H).

Ejemplo 27

Obtención del ácido 2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico.

Una suspensión de 21,16 g (0,066 moles) de 4-bromo-

2-,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona en 150 cc de NaOH 1-n se agita durante 10 horas a 20°C. Se elabora como indicado para el ejemplo 3 y se obtienen 1,58 g de productos neutros (bromocetona sin reaccionar) así como 13,73 g (87 %) de ácido 2,2,3-

5 trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico cristalino del p.f. 152 - 153°C (en benceno/n-hexano).

IR (CCl₄) 1700 cm⁻¹

RMN (CDCl₃) δ 1,30 s (6H), 1,50 s (3H), 1,79 s y 1,95 s (1H) y 9,8 ppm s (1H)

10 C₉H₁₁Cl₃O₂ Calculado: C 41,97 H 4,31 Cl 41,30
(257,6) Hallado 42,2 4,33 41,1

Ejemplo 26

Obtención de ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico.

15 Una suspensión de 30,6 g (0,1 moles) de 4-bromo-2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona en 150 cc de NaOH 2-n se agita a 20 hasta 25°C durante 10 horas. La solución homogénea se extrae con dibutiléter para retirar los productos neutros, se acidifica bajo enfriamiento con 10 % de ácido clorhídrico acuoso,

20 al ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico que se obtiene en forma cristalina se separa por succión y se lava neutro.

Rendimiento: 23,8 g (aprox. 100 %)

IR (CCl₄) 1705 cm⁻¹ (CO)

25 RMN (CDCl₃) δ 0,86 s (1H), 1,16 s (1H), 1,99 d (1H, I = 5,5 Hz) 2,34 d (1H, I = 5,5 Hz) y 12,1 ppm s (1H)

C₈H₉Cl₃O₂ Calculado C 39,46 H 3,73 Cl 43,68
Hallado: 39,3 3,81 43,4

Según el procedimiento descrito se obtienen los si-

güentes ácidos cicloproancarboxílicos:

Ejemplo nº	Compuesto	Caract. físicas
29	Acido 2,2-dietil-3-(α , β , β -tri- clorovinil)-cicloproancarboxílico	p.f. 117 - 118°C
30	Acido 2-etil-2-metil-3-(α , β , β - triclorovinil)-cicloproancarboxílico	p.f. 50 - 77°C
31	Acido 2-(α , β , β -triclorovinil)-espi- ro[2,5]octan-3-carboxílico	p.f. 129 - 131°C

Además se pueden obtener también los siguientes
ácidos cicloproancarboxílicos:

- ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-cicloproancarboxílico
- ácido 2,2-dietil-3-(β , β -diclorovinil)-cicloproancarboxílico
- ácido 2,2,3-trimetil-3-(β , β -diclorovinil)-cicloproancarboxílico
- ácido 2,2-dimetil-3-(β , β -dibromovinil)-cicloproancarboxílico
- ácido 2,2-dimetil-3-(α , β -dibromovinil)-cicloproancarboxílico
- ácido 2,2-dimetil-3-(α -ciano- β , β -diclorovinil)-cicloproancarboxílico
- ácido 1-etil-2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-cicloproancarboxílico
- ácido 2-(β , β -diclorovinil)-espiro[2,5]octan-3-carboxílico
- ácido 2,2-dimetil-3-(β , β -dibromovinil)-cicloproancarboxílico
- ácido 2,2-dimetil-3-(α -cloro- β , β -difluorvinil)-cicloproancarboxílico
- ácido 2-(β , β -diclorovinil)-espiro[2,4]heptan-3-carboxílico
- ácido 2-metil-3-(α , β , β -triclorovinil)-cicloproancarboxílico.

Ejemplo 32

Obtención del ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-cicloproancarboxílico

La suspensión de 40,63 g (0,154 moles) de 4-cloro-2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona en 500 cc de NaOH 1-n (0,5 moles) se agita durante 15 horas a 20 - 25°C. Los productos neutros se retiran por extracción con éter y se acidifica la solución alcalina con ácido clorhídrico bajo enfriamiento. La extracción con éter, lavado neutro con agua, secado sobre sulfato sódico y evaporación en vacío dan 23,1 g (62 %) de cristales incoloros de ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico del p.f. 89 - 91°C.

10 Ejemplo 33

Obtención de éster de etilo de ácido 2,2-dimetil-3-(bromovinil)-ciclopropanocarboxílico

A la solución de 12,4 g (0,1 moles) de 2,2-dimetil-3-vinil-ciclobutanona en 100 cc de tetraclorocarbono se gotea a 10°C 32,0 g (0,2 moles) de bromo en 40 cc de tetraclorocarbono en el transcurso de 2 horas. Se sigue agitando durante 1 hora, el ácido bromhídrico formado se expulsa con nitrógeno, la solución se lava con secutivamente con agua, 1 % de solución acuosa de tiosulfato y agua, se clarifica sobre sulfato sódico anhidro y se concentra en vacío.

20 Rendimiento: 31,83 g IR (CCl_4): 1805 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{O}$	Calculado: Br. 66,2
(363)	Hallado: 65,3

La solución de 31,0 g de 2,2-dimetil-3-(α , β -dibromoetil)-4-bromo-ciclobutanona en 40 cc de etanol absoluto se gotea a 0 - 5°C a la solución de 4,6 g (0,2 moles) de sodio en 70 cc de etanol absoluto y se agita durante 1 hora a 40 - 50°. A la solución enfriada se le agrega para la neutralización de la base en exceso ácido clorhídrico etanólico, el bromuro sódico precipitado se separa por filtración y se concentra. La destilación fraccionada suministra

2 fracciones principales:

A 7,55 g de aceite incoloro del p.eb. $0,2-0,3$ $53 - 58^{\circ}\text{C}$

IR (CCl_4) : 1725 cm^{-1} (éstercarbonilo)

RMN (CDCl_3): señales, entre otras, en $\tau = 4,45$ (2 protones de vinilo), $5,85$ (2 protones de metileno del grupo etilo), $8,70$ (3 protones de metilo), $8,80$ (3 protones de metilo), $8,74$ (3 protones de metilo del grupo etilo).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$ Calculado: C 48,59 H 6,12 Br 32,34

(247,1) Hallado: 48,6 5,83 32,2

(Calculado para éster del ácido 2,2-dimetil-3-(bromovinil)-ciclopropanocarboxílico):

B 5,2 g de aceite incoloro del p.eb. $0,1 - 0,3$ $63 - 70^{\circ}$

Según los datos analíticos (IR, RMN, análisis elemental) mezcla de ésteres de etilo de ácido 2,2-dimetil-3-(bromovinil)-ciclopropanocarboxílico isómeros

Ejemplo 34

Obtención de éster de etilo de ácido 3-(α, β, β -triclorovinil)-espiro[2,5]octan-2-carboxílico

A la solución de 1,07 g (0,0463 moles) de sodio en 20 cc de etanol se gotean en el transcurso de 30 minutos, bajo agitación y enfriamiento a $15 - 20^{\circ}\text{C}$ 16,1 g (0,0463 moles) de 3-bromo-4-(α, β, β -triclorovinil)-espiro[3,5]nonanona-2 en 80 cc de éter. Después de calentar durante una hora bajo reflujo se vierte la mezcla de reacción sobre hielo y se extrae con éter. El lavado de la fase orgánica con solución saturada de bicarbonato sódico y agua, secado sobre sulfato sódico y ulterior concentración suministra 13,3 g de aceite que se destila fraccionadamente. Se obtienen 11,3 g (78 %) de

Según el procedimiento anterior se pueden obtener los siguientes ésteres:

- Ester de etilo de ácido 2,2-dimetil-3-(β , β -dibromovinil)-ciclopropanocarboxílico
- 5 éster de metilo de ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -trifluorvinil)-ciclopropanocarboxílico
- éster de etilo de ácido 2,2-diethyl-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico
- 10 éster de etilo de ácido 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico
- éster de etilo de ácido 2,2,3-trimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico
- éster de etilo de ácido 1,2,2-trimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico
- 15 éster de metilo de ácido 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico
- éster de etilo de ácido 2-(β , β -diclorovinil)-espiro[2,5]octan-3-carboxílico
- éster de n-propilo de ácido 2-metil-2-etil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico.
- 20

Ejemplo 36

Obtención de éster de m-fenoxibencilo de ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico

- 25 La solución de 12,2 g (0,05 moles) de ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico en 50 cc de benceno seco se calienta durante 1 1/2 horas bajo reflujo. En vacío a la trompa de agua se retiran el cloruro tionílico en exceso y los productos de reacción gaseosos. El residuo resultante se mezcla consecutivamente con 20 cc de benceno seco, 15 cc de piridina seca y

8,0 g (0,04 moles) de alcohol m-fenoxi-bencílico. Después de reposar durante 15 horas a 20°C se vierte la mezcla de reacción, bajo adición de 100 cc de benceno, sobre hielo, la fase bencénica se separa y se lava consecutivamente con ácido clorhídrico diluido, agua, Na₂CO₃ 2-n y agua. El secado sobre sulfato sódico y evaporación suministran 16,5 g de aceite incoloro que para separarle del alcohol m-fenoxibencílico sin reaccionar se disuelve en 100 cc de n-hexano y se filtra a través de 50 g de gel de sílice. La destilación en el tubo esférico da 14,7 g de éster m-fenoxilbencílico del ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico como aceite incoloro del p.eb. 0,01 190 hasta 195°C. En el análisis cromatográfico de capa delgada demuestra el éster ser unitario.

IR (CCl₄) 1735 cm⁻¹ (CO)

RMN (CDCl₃) δ 1,18 s (3H), 1,27 s (3H), 2,07 d (1H, I = 6 Hz), 2,44 d (1H, I = 6 Hz), 5,12 s (2H) y 6,90 - 7,50 ppm m (9H).

C ₂₁ H ₁₉ Cl ₃ O ₃	Calculado:	C 59,1	H 4,46	Cl 25,0
(425,5)	Hallado:	59,2	4,70	25,1

La fase acuosa resultante en la elaboración se acidifica con ácido clorhídrico diluido y por extracción con éste se recuperan 1,45 g de ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico.

Ejemplo 37

Obtención de éster de etilo de ácido 2,2-dimetil-3-(α -bromo- β , β -diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico

1,95 g (0,01 moles) de 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona en 5 cc de tetraclorocarbono, que contiene un 5 % de ácido bromhídrico, se mezclan gota a gota a 25°C con una solución de 3,2 g (0,02 moles) de bromo en 5 cc de tetraclorocarbono.

Se sigue agitando durante 6 horas, el ácido bromhídrico formado se retira conduciendo a través una corriente de nitrógeno seco y la solución de reacción se concentra. El residuo, cuyo espectro RMN (CDCl_3) en concordancia con la bromación del grupo diclorovinilo por el segundo mol-equivalente no muestra ninguna señal para un pro-
 5 tón de vinilo, se disuelve en 30 cc de éter y se gotea a la solución de 0,7 g (\sim 0,03 moles) de sodio en 30 cc de etanol absoluto a 20 hasta 25°C. Se deja seguir reaccionando durante 1 hora a 60°C y se elabora como descrito en el ejemplo 4. Se obtienen 2,19 g (69 %) de éster de etilo de ácido 2,2-dimetil-3-(α -bromo- β , β -diclorovi-
 10 nil)-ciclopropanocarboxílico del p.eb._{0,3} 85 hasta 90°C.

Calculado: Br 25,3

Hallado 25,0

15 Ejemplo 38

Obtención de éster de m-fenoxibencilo de ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -
 15 β -triclorovinil)-ciclopropanocarboxílico.

A la solución de 0,520 g (0,0226 moles) de sodio en 10 cc de etanol absoluto se agregan bajo nitrógeno 5,0 g (0,025 moles)
 20 de alcohol m-fenoxibencílico y el etanol se separa por destilación en vacío. El residuo se mezcla dos veces, cada una con 50 cc de tolueno absoluto y se evapora en vacío hasta sequedad. A la suspensión del residuo sólido resultante en 30 cc de tolueno absoluto se gotean a 15°C 5,75 g (0,019 moles) de 4-bromo-2,2-dimetil-3-(α , β , β -tri-
 25 clorovinil)-ciclohexanona en 20 cc de tolueno absoluto y se agita durante 6 horas a 20°C. Según el análisis cromatográfico de capa delgada se ha presentado una transformación total. El preparado de reacción se vierte sobre hielo/ácido clorhídrico diluido, la fase orgánica se separa, se lava hasta la reacción neutra y se filtra a través de 100 g de gel de sílice.
 30

Rendimiento: 5,12 g (60 %) de éster de m-fenoxibencilo de ácido 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico, Según análisis cromatográfico de capa delgada y espectro RMN es idéntico al producto obtenido según el ejemplo 12.

5 Ejemplo 39

Obtención de éster de m-fenoxibencilo de ácido 2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico

Según el ejemplo 12 se hacen reaccionar 10,3 g de ácido 2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico (0,04 moles) con 5,8 g (0,048 moles) de cloruro tionílico en 10 50 cc de benceno seco al cloruro del ácido. Al cloruro del ácido en bruto se le agregan consecutivamente 25 cc de benceno, 15 cc de piridina y 8,0 g (0,04 moles) de alcohol m-fenoxibencílico. Después de reposar durante 10 horas a 20°C se elabora según el ejemplo 12 y se obtienen 16,2 g de éster en bruto. La cromatografía en gel de sílice y la destilación fraccionada suministran 13,1 g (74 %) de éster de m-fenoxibencilo de ácido 2,2,3-trimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclopropancarboxílico como aceite incoloro del p.eb. 0,1 - 0,15 200 hasta 210°C.

20 IR (CCl₄) 1730 cm⁻¹ (CO)

RMN (CDCl₃) δ 1,24 s (3H), 1,29 s (3H), 1,45 s (3H), 1,87 s y 1,99 s (1H), 5,10 s (2H) y 6,80 - 7,50 ppm m (9H)

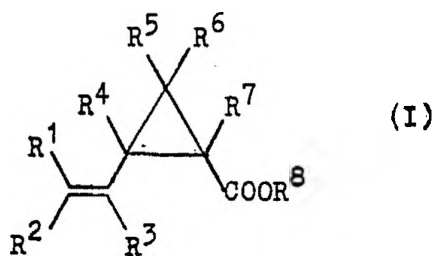
C₂₂H₂₁Cl₃O₃ Calculado: C 60,08 H 4,81 Cl 24,19

Hallado 60,4 4,65 24,0

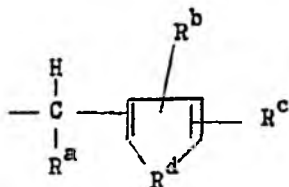
25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico, sustituidos por vinilo, de fórmula general I



5
10
15
donde R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, CN, alquilo o alquenilo, en caso dado sustituido, por halógeno, CN, alcoxi- C_{1-4} ó halógenoalcoxi C_{1-4} , aralquilo, arilo, alcóxicarbencilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, aciloxi ó dialquilaminocarbonilo y R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo o alquenilo, en caso dado sustituido por alcoxi- C_{1-4} ; halógeno, CN, aralquilo o arilo, donde en cada caso los restos R^1 y R^2 , R^2 y R^3 , R^1 y R^4 , R^4 y R^5 , R^4 y R^7 , R^5 y R^6 junto con los átomos de carbono adyacentes pueden formar anillos carbocíclicos de varios miembros con hasta 8 átomos de carbono de anillo y R^8 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un resto de fórmula general:



XIV

20
en la que R^a significa hidrógeno, ciano o etinilo, R^b significa hidrógeno, un resto alquilo inferior, un grupo fenoxi, bencilo o feniltio así como un resto vinilo o buta-1,3-dienilo, en caso

Esta Memoria consta de 72 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 JUN 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GONZALEZ AGUIAR Y PONDU
D. r. Firmado: J. Suarez Diaz

Handwritten mark