

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207797

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/743
(C 07 C 69/743,
25/28)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 20 06 79
(21) (PV 4247-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 06 78
(P 28 27 101.4)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 03 84

(72)

Autor vynálezu

DIEHR HANS-JOACHIM dr. a FUCHS RAINER ALOIS dr., WUPPERTAL
(NSR)

(73)

Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Způsob výroby derivátů chlorstyrylcyklopropankarboxylové kyseliny

1

Vynález se týká nového způsobu výroby částečně známých derivátů chlorstyrylcyklopropankarboxylové kyseliny. Tyto sloučeniny se mohou používat jako meziprodukty pro výrobu insekticidů.

Je již známo, že estery chlorstyrylcyklopropankarboxylové kyseliny, například ethylester 3-(2-chlor-2-fenylvinyl)-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny, se získávají, jestliže se nechá reagovat diethylester fenylmethanfosfonové kyseliny s butyllithiem a pak se postupně přidá tetrachlormethan a ethylester 3-formyl-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny (srov. DOS č. 2 738 150).

Tento postup má však řadu nevýhod. Reakce se provádí při -70°C a vyžaduje tudíž nákladné chlazení. Jako báze je nutné drahé butyllithium a rozpouštědlo, které je inertní vůči butyllithiu, které se musí pečlivě vysoušet. Zpracování je zdlouhavé a spočívá v několikanásobných extrakcích a destilacích rozpouštědel, jakož i v chromatografickém dělicím procesu. Konečně se získávají produkty ve formě směsi isomerů v nedostatečných výtěžcích.

Existuje tudíž značný zájem na pracovním postupu, který by byl pokud možno úplně prost těchto nedostatků a který by poskytoval požadované produkty v dobrých

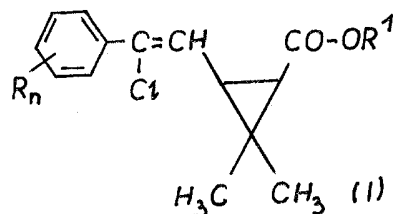
2

výtěžcích a o vysokém stupni čistoty.

Dále je známo, že chlorstyrylderiváty se získávají, když se nechá reagovat ester α -chlorbenzylfosfonové kyseliny s aldehydy v přítomnosti báze [srov. *Chimia* **23** (1974), 656—657, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965), 2777 až 2778].

Jako báze se pro tento účel za dosavadního stavu techniky používá hydrid sodný, který je drahým a obtížně dostupným činidlem. Použití této metody syntézy bylo dosud omezeno jen na několik příkladů.

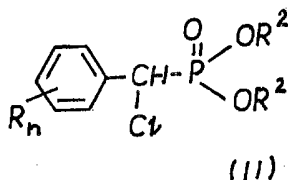
Nyní bylo zjištěno, že deriváty chlorstyrylcyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I,



v němž znamená

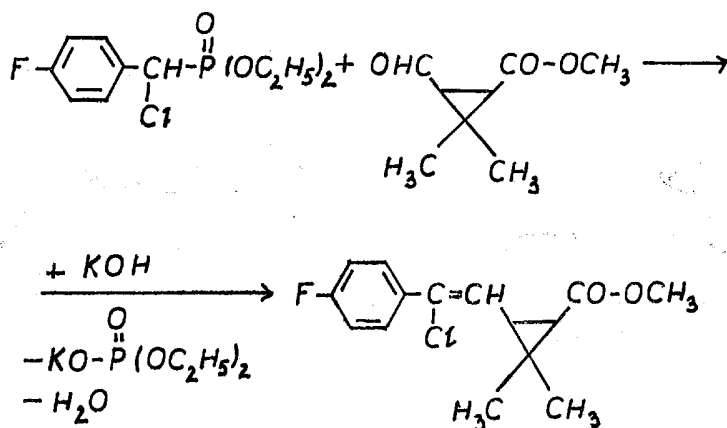
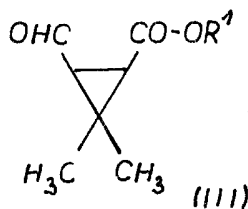
R alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen,
n číslo 0 až 5,

R^1 vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, se získají v dobrých výtěžcích a ve vysokém stupni čistoty reakcí esterů α -chlorbenzylfosfonové kyseliny s aldehydy v přítomnosti bází, jestliže se podle vynálezu nechají reagovat estery α -chlorbenzylfosfonové kyseliny obecného vzorce II,



v němž

R a n mají shora uvedený význam a R^2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu nebo oba zbytky R^2 společně znamenají přímý nebo rozvětvený alkandiylový zbytek až se 6 atomy uhlíku, s deriváty formylcyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce III,



Postupem podle vynálezu se výhodně vyrábějí deriváty chlorstyrylcyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I, v němž znamená

R přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména methylovou skupinu, nebo fluor, chlor nebo brom, n číslo 0 až 2,

R^1 vodík, přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4, zejména s 1 nebo 2 atomy uhlíku.

Estery α -chlorbenzylfosfonové kyseliny

v němž

R^1 má shora uvedený význam, v přítomnosti bází a v přítomnosti ředidel při teplotách -70 až $+150$ $^{\circ}\text{C}$.

S překvapením se mohou podle tohoto nového postupu, který je, pokud jde o náklady, podstatně příznivější a který se dá provádět jednodušeji než známé postupy, získávat deriváty chlorstyrylcyklopropankarboxylové kyseliny podle vynálezu ve srovnání s dosavadním stavem techniky v lepších výtěžcích.

Jako výhody postupu podle vynálezu lze dále uvést například možnost provádění reakce při teplotě místnosti a možnost použití reakčních prostředí obsahujících vodu, možnost používat místo butyllithia nebo hydridu sodného relativně levných bází, dále poměrně jednoduché zpracování a dobré výtěžky.

Použije-li se například diethylesteru α -chlor-4-fluorbenzylfosfonové kyseliny a methylesteru 3-formyl-2,2-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny jako výchozích látek a hydroxidu draselného jako pomocné báze, pak je možno znázornit reakci podle vynálezu tímto reakčním schématem:

Jako příklady těchto sloučenin lze jednotlivě uvést:

dimethylester, diethylester a difenylester

α -chlorbenzylfosfonové kyseliny,

α -chlor-4-methylbenzylfosfonové kyseliny,

α -chlor-4-fluorbenzylfosfonové kyseliny,

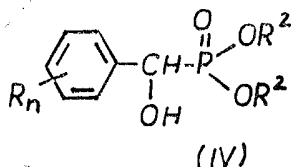
α -chlor-4-chlorbenzylfosfonové kyseliny,

α -chlor-3,4-dichlorbenzylfosfonové kyseliny,

α -chlor-3-brombenzylfosfonové kyseliny a

α -chlor-4-brombenzylfosfonové kyseliny.

Estery α -chlorbenzylfosfonové kyseliny vzorce II jsou částečně známy. Tyto sloučeniny se mohou vyrábět reakcí esterů α -hydroxybenzylfosfonové kyseliny obecného vzorce IV,



v němž

R, n a R² mají shora uvedený význam, s chloračním činidlem, například s thionylchloridem nebo s oxychloridem fosforečným, při teplotách 0 až 100 °C, výhodně při 20 až 80 °C [srov. *Chimia* **28** (1974), 656 až 657, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965), 2777 až 2778].

Estery α -hydroxybenzylfosfonové kyseliny používané k výrobě výchozích látek vzorce II jsou definovány vzorcem IV. V tomto vzorci mají obecné symboly tyto výhodné významy:

R, n, R² znamenají zbytky, které již byly uvedeny jako výhodné při definici zbytků ve vzorci II.

Jako příklady lze jednotlivě uvést:

dimethylester, diethylester a difenylester

α -hydroxybenzylfosfonové kyseliny,

α -hydroxy-4-methylbenzylfosfonové kyseliny,

α -hydroxy-4-fluorbenzylfosfonové kyseliny,

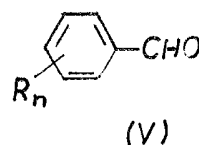
α -hydroxy-4-chlorbenzylfosfonové kyseliny,

α -hydroxy-3,4-dichlorbenzylfosfonové kyseliny,

α -hydroxy-3-brombenzylfosfonové kyseliny a

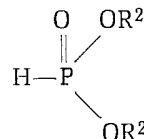
α -hydroxy-4-brombenzylfosfonové kyseliny.

Estery α -hydroxybenzylfosfonové kyseliny vzorce IV jsou částečně známé látky. Tyto sloučeniny se získají podle známých postupů, obecně reakcí aldehydů obecného vzorce V,



v němž

R a n mají shora uvedený význam, s estery fosforité kyseliny obecného vzorce VI,



(VI)

v němž

R² má shora uvedený význam, popřípadě v přítomnosti katalyzátoru, například triethylaminu, při teplotách 0 až 150 °C, výhodně 20 až 100 °C [srov. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. vydání (1963), sv. **12/1**, str. 475 až 483, Georg Thieme Verlag, Stuttgart].

Jako příklady aldehydů vzorce V lze uvést:

benzaldehyd,
4-methylbenzaldehyd,
4-fluorbenzaldehyd,
4-chlorbenzaldehyd,
3,4-dichlorbenzaldehyd,
3-brombenzaldehyd a
4-brombenzaldehyd.

Aldehydy vzorce V jsou známé sloučeniny.

Jako příklady esterů fosforité kyseliny vzorce VI lze uvést:

dimethylester fosforité kyseliny (dimethylfosfit),

diethylester fosforité kyseliny (diethylfosfit),

difenylester fosforité kyseliny (difenyfosfit).

Estery kyseliny fosforité obecného vzorce VI jsou rovněž známé sloučeniny.

Deriváty formylcyklopropankarboxylové

kyseliny, které se dále používají jako výchozí látky, jsou definovány vzorcem III. Výhodně mají obecné symboly v tomto vzorci tento význam:

R¹ znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména s 1 nebo 2 atomy uhlíku.

Jako příklady sloučenin vzorce III lze jednotlivě uvést:

methylester a ethylester 2,2-dimethyl-3-formylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny.

Sloučeniny vzorce III jsou známé nebo se mohou vyrábět podle známých postupů, obecně reakcí známých esterů 1-alkenylcyklopropankarboxylové kyseliny s ozónem (srov. americký patent č. 3 679 667, DOS č. 2 621 433 a francouzský patent č. 2 281 918).

Způsob výroby sloučenin vzorce I podle vynálezu se obecně provádí za použití ředidel. Jako ředidla přicházejí v úvahu prakticky všechna inertní organická rozpouštědla. K těm náleží zejména alifatické a aromatické, popřípadě chlorované uhlovodíky, jako benzín, benzen, toluen, xylen, methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, chlorbenzen a o-dichlorbenzen, ethery, jako diethylether a dibutylether, tetrahydrofuran a dioxan, alkoholy, jako methanol, ethanol, n-propanol a isopropylalkohol, n-butanol, isobutanol a terc.butanol, jakož i dimethylsulfoxid.

Při práci ve dvoufázovém prostředí se používá vedle 50% vodného roztoku hydroxidu sodného s vodou prakticky nemísitelných rozpouštědel, například benzínu, benzenu nebo toluenu.

Jako báze se mohou používat báze obvyklé při olefinizacích. Uvést lze hydroxidy alkalických kovů, například hydroxid sodný a hydroxid draselný, alkoxidy alkalických kovů, například methoxid, ethoxid, n-propoxid, isopropoxid, n-butoxid, isobutoxid, sek.butoxid a terc.butoxid sodný a draselný, hydridy alkalických kovů, například hydrid sodný, jakož i sloučeniny lithia s alkylovými zbytky, jako je například butyllithium.

Jako bázi se výhodně používá hydroxidu sodného a hydroxidu draselného, jakož i methoxidu sodného a ethoxidu sodného.

Reakční teploty se pohybují obecně v rozmezí -70 až +150 °C, výhodně -10 až +50 st. Celsia. Reakce se obecně provádí při atmosférickém tlaku.

Za účelem provádění postupu podle vynálezu se jednotlivé složky obvykle používají v ekvimolárním množství. Pouze báze se obvykle používají ve větším nadbytku: při práci v jednofázovém systému až do 30 % molárních, výhodně až do 15 % molárních; při použití 50% roztoku hydroxidu sodného jako druhé fáze obecně v 5- až 15násobku stechiometricky potřebného množství.

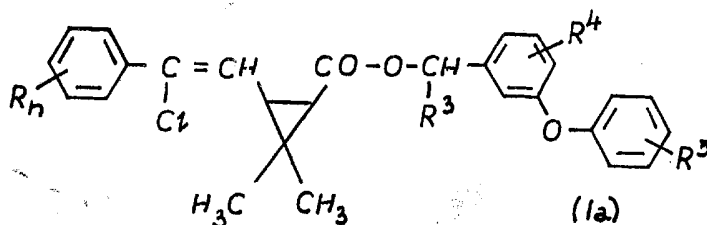
Alkoxidy se vyrábějí popřípadě in situ z alkoholů a alkalických kovů.

Obecně se předloží báze a popřípadě katalyzátor v některém nebo v několika ze shora uvedených ředidel. Potom se přidají, popřípadě rozpouštěny v některém ze shora uvedených rozpouštědel, reakční složky, tj. ester α -chlorbenzylfosfonové kyseliny a derivát formylcyklopropankarboxylové kyseliny, v uvedeném pořadí. K dokončení reakce se reakční směs udržuje za míchání několik hodin při uvedeném rozsahu teplot.

Za účelem zpracování se k reakční směsi přidá voda, reakční směs se okyselí popřípadě kyselinou chlorovodíkovou a provede se extrakce methylenchloridem. Organická fáze se vysuší a rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu. Produkt, který se získá po oddestilování rozpouštědla, se popřípadě čistí vakuovou destilací, nebo pokud není destilovatelný bez rozkladu, tzv. „dodestilováním“, tj. delším zahříváním za sníženého tlaku na mírně zvýšené teploty. K charakterizaci slouží teplota varu nebo index lomu.

Sloučeniny obecného vzorce I, v němž R, n a R¹ mají shora uvedený význam, jsou známy (srov. DOS č. 2 738 150).

Takovéto sloučeniny se mohou používat jako meziprodukty pro výrobu insekticidně účinných sloučenin obecného vzorce Ia,



v němž

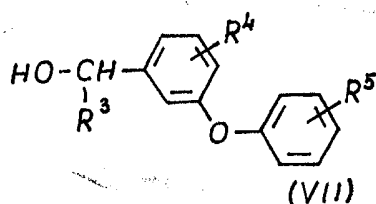
R a n mají shora uvedený význam,

R³ znamená vodík, kyanoskupinu nebo ethinylovou skupinu,

R⁴ a R⁵, které mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné, znamenají vodík nebo halogen (srov. DOS č. 2 738 150).

Sloučeniny obecného vzorce Ia lze vyrábět z odpovídajících meziproduktů vzorce I známým způsobem, například tím, že se alkylester chlorstyrylcyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I zmýdelní reakcí s vodně-alkoholickým hydroxidem sodným při teplotách 20 až 100 °C a následujícím okyselením kyselinou chlorovodíkovou na odpovídající chlorstyrylcyklopropankar-

boxylové kyseliny, z nichž se reakcí s thionylchloridem v benzenu při teplotách 20 až 100 °C vyrobí chloridy karboxylové kyseliny a ty se uvádějí v reakci s fenoxymethylalkoholy obecného vzorce VII,



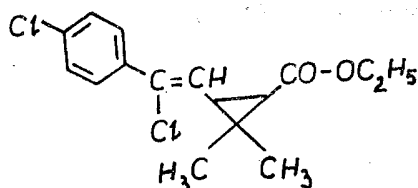
v němž

R^3 , R^4 a R^5 mají shora uvedený význam, popřípadě v přítomnosti činidla poutajícího kyselinu, například pyridinu, a popřípadě v přítomnosti ředidla, například benzenu.

Použití produktů, které lze vyrobit tímto způsobem, jakožto insekticidů je známo (srov. DOS č. 2738 150).

Postup podle vynálezu blíže objasňují příklady provedení.

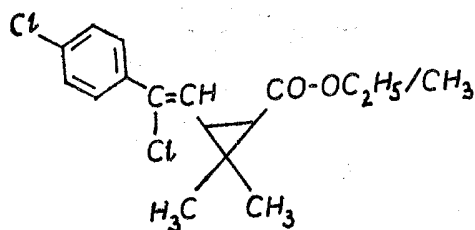
Příklad 1



2,53 g (0,11 mol) sodíku se rozpustí v 50 ml ethanolu postupným přidáváním sodíku. Když se veškerý sodík rozpustí, přidá se 150 ml bezvodého tetrahydrofuranu a při teplotě 0 °C se za míchání přikape 29,7 g (0,1 mol) diethylesteru 4-chlor- α -chlorbenzylfosfonové kyseliny, který je rozpuštěn ve 30 ml bezvodého tetrahydrofuranu. Reakční směs se míchá ještě 2 hodiny při teplotě 0 až 5 °C, načež se přikape 17 g (0,1 mol) ethylesteru cis/trans-2,2-dimethyl-3-formylcyklopropankarboxylové kyseliny, který je rozpuštěn ve 30 ml bezvodého tetrahydrofuranu, za míchání při teplotě 0 °C. Potom se reakční směs míchá ještě 12 hodin při teplotě 20 až 25 °C. K reakční směsi se po-

tom přidá 500 ml vody a směs se dvakrát extrahuje vždy 300 ml methylenchloridu. Organická fáze se oddělí, vysuší se síranem hořečnatým, rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu vodní vývěvy a zbytek se destiluje ve vakuu. Získá se 23,2 g (74,1 %¹ teorie) ethylesteru 2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-/4-chlorfenyl/vinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny [směs isomerů cis, trans a E, Z] ve formě žlutého oleje s teplotou varu 150 až 165 °C/133 Pa.

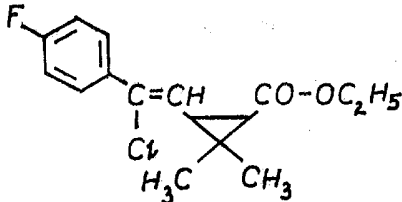
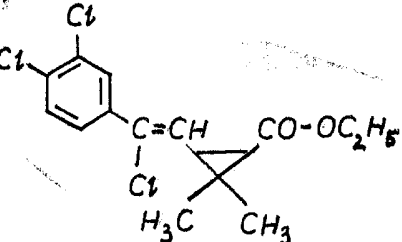
Příklad 2



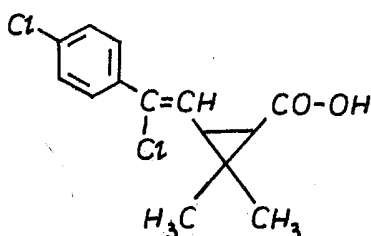
29,7 g (0,1 mol) diethylesteru 4-chlor- α -chlorbenzylfosfonové kyseliny se rozpustí ve 150 ml tetrahydrofuranu a k tomuto roztoku se při teplotě 0 °C za míchání přikape roztok 6,2 g (0,11 mol) hydroxidu draselného v 60 ml methanolu. Reakční směs se míchá dále ještě 2 hodiny při teplotě 0 až 5 °C a poté se za míchání při teplotě 0 °C přikape 17 g (0,1 mol) ethylesteru cis/trans-2,2-dimethyl-3-formylcyklopropankarboxylové kyseliny, který je rozpuštěn ve 30 ml bezvodého tetrahydrofuranu. Reakční směs se poté míchá ještě 12 hodin při teplotě 20 až 25 °C. K reakční směsi se potom přidá 500 ml vody a směs se dvakrát extrahuje 300 ml methylenchloridu. Organická fáze se oddělí, vysuší se síranem hořečnatým, rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu vodní vývěvy a zbytek se destiluje ve vakuu. Získá se 17 g směsi ethylesteru a methylesteru 2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-/4-chlorfenyl/vinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny (směs isomerů cis/trans, E a Z) ve formě žlutého oleje, který vře v rozmezí teplot 145 až 165 °C/133 Pa.

Analogickým způsobem jak je popsán v příkladu 1 nebo 2, se mohou vyrobit tyto sloučeniny:

Příklad č.	Vzorec	Výtěžek (% teorie)	Index lomu teplota varu
3		68,2	140 až 142 °C/267 Pa

Příklad č.	Vzorec	Výtěžek (% teorie)	Index lomu teplota varu
4		58,7	135 až 140 °C/267 Pa
5		62	n_D^{25} : 1,5621

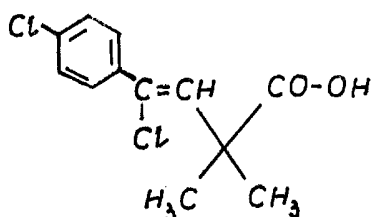
Příklad 6



Ke směsi 100 ml toluenu, 100 ml 50% vodného roztoku hydroxidu sodného a 2 g tetrabutylamoniumbromidu se za míchání při teplotě 20 až 35 °C (za chlazení ledem) pomalu přikape 17 g (0,1 mol) ethylesteru cis-trans-3-formyl-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny a 29,7 g (0,1 mol) diethylesteru α -chlor-4-chlorbenzylfosfonové kyseliny, rozpuštěného ve 20 ml toluenu. Reakční směs se potom míchá 12 hodin při teplotě místnosti, načež se vylije do 600 ml vody, toluenová fáze se oddělí, vodná fáze se okyslí koncentrovaným chlorovodíkem a poté se provádí extrakce, dvakrát vždy 200 ml methylenchloridu.

Methylenchloridová fáze se oddělí, vysuší se síranem hořečnatým, a poté se rozpouštědlo oddestiluje ve vakuu vodní vývěvy. Zbýlý olejovitý odparek se destiluje. Získá se 15,2 g (53,3 % teorie) 3-[2-chlor-2-(4-chlorfenyl)-vinyl]-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny ve formě viskózní pryskyřice s teplotou varu 190 až 195 st. Celsia/133 Pa.

Příklad 7



22,2 g (0,071 mol) ethylesteru 2,2-dimethyl-3-[2-chlor-2-(4-chlorfenyl)vinyl]-cyklopropankarboxylové kyseliny se rozpustí ve 100 ml ethanolu a k tomuto roztoku se pak přidá roztok 5,7 g hydroxidu sodného ve 100 ml vody a směs se zahřívá 4 hodiny za míchání pod zpětným chladičem. Poté se ethanol oddestiluje ve vakuu vodní vývěvy, zbytek se vyjme 300 ml horké vody a provede se jedenkrát extrakce 300 ml methylenchloridu. Vodná fáze se oddělí, okyslí se koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a poté se extrahuje dvakrát vždy 300 ml methylenchloridu. Organická fáze se oddělí a vysuší se síranem hořečnatým, načež se rozpouštědlo oddestiluje ve vakuu vodní vývěvy. Poslední zbytky rozpouštědla se odstraní krátkým dodestilováním při 267 Pa a teplotě lázně 60 °C. Takto se získá 15,5 g (76,6 % teorie) 2,2-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny (směs isomerů cis a trans, E a Z) nejprve ve formě velmi viskózního žlutého oleje, který po nějaké době ztuhne na krystalický produkt a pak taje v rozmezí od 94 do 114 °C.

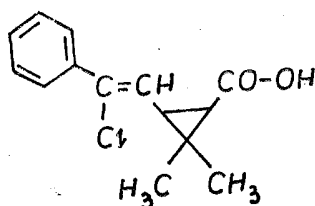
Analogickým postupem, jak je popsán v příkladu 7, se mohou vyrobit tyto sloučeniny:

Příklad č.

Vzorec

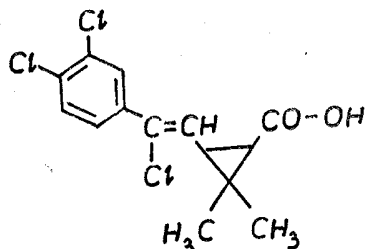
Výtěžek
(% teorie)

8



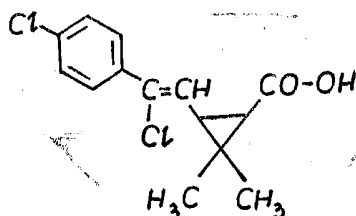
68,3

9



72

Příklad 10

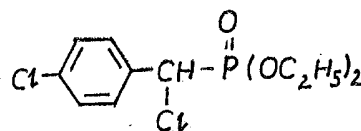


62,6 g (0,2 mol) ethylesteru 2,2-dimethyl-3-[2-chlor-2-(4-chlorfenyl)vinyl]cyklopropankarboxylové kyseliny (směs isomerů) se rozpustí ve 100 ml ethanolu, potom se přidá roztok 10 g hydroxidu sodného ve 100 ml vody a reakční směs se zahřívá 6 hodin za míchání pod zpětným chladičem. Potom se ethanol oddestiluje ve vakuu vodní vývěvy a ke zbytku se přidá 150 ml vody. Reakční směs se potom chladí 12 hodin na teplotu 5 až 10 °C. Poté se vzniklá sraženina odfiltruje a vysuší se. Pevná látka se potom suspenduje v 60 ml methylenchloridu a k suspenzi se přidá 30 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Organická fáze se oddělí, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří ve vakuu vodní vývěvy. Získá se 3,6 g (6,3 % teorie) cis-2,2-dimethyl-3-[2-chlor-(4-chlorfenyl)vinyl]cyklopropankarboxylové kyseliny s cis-konfigurací fenylového a cyklopropanového zbytku na dvojně vazbě ve formě bezbarvých krys-

talů o teplotě tání 140 až 142 °C (z ethanolu). Uvedenou konfiguraci potvrzuje ^1H -NMR- a ^{13}C -NMR-spektrum.

Estery α -chlorbenzylfosfonové kyseliny vzorce II, používané jako výchozí látky, se mohou vyrobit tímto způsobem:

Příklad 1a



Směs 20,2 g (0,0725 mol) diethylesteru 4-chlor- α -hydroxybenzylfosfonové kyseliny, 65 g dichlormethanu a 5,8 g (0,0725 mol) pyridinu se při teplotě 20 až 40 °C za slabého chlazení vodou smísí během asi 1 hodiny s přísadkou 9,2 g (0,0768 mol) thionylchloridu. Reakční směs se potom zahřívá 3 hodiny pod zpětným chladičem a 12 hodin se dále míchá bez dalšího zahřívání. Získaná reakční směs se vylíje asi na 100 g ledové vody, organická fáze se oddělí a vysuší se. Po oddestilování rozpouštědla se zbytek zahustí při 800 Pa a 45 °C. Získá se 21 g (97,7 proc. teorie) diethylesteru 4-chlor- α -chlorbenzylfosfonové kyseliny ve formě žlutého viskózního oleje o čistotě 98,6 % (plynový chromatogram) a indexu lomu $n_D^{24} = 1,5250$.

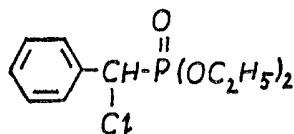
Analogickým způsobem se získají tyto sloučeniny:

Příklad č.

Výtěžek
(% teorie)

Index lomu

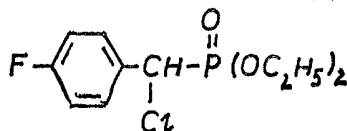
2a



93,7

 $n_D^{23} = 1,5117$

3a

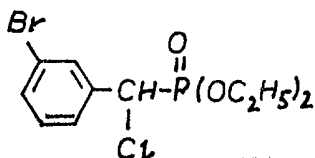


Příklad č.

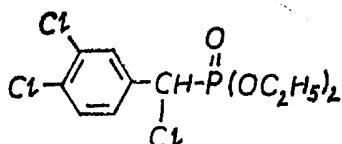
Výtěžek
(% teorie)

Index lomu

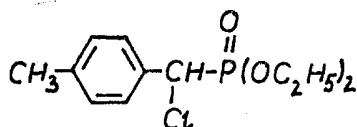
4a



5a

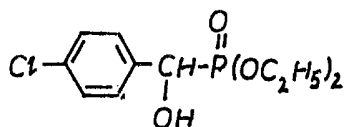


6a



Estery α -hydroxybenzylfosfonové kyseliny vzorce IV, potřebné jako meziprodukty pro výrobu těchto výchozích látek, se mohou vyrobit tímto způsobem:

Příklad 1b



Do směsi 20,7 g (0,15 mol) diethylfosfitu a 1,09 g (0,0109 mol) triethylaminu se bě-

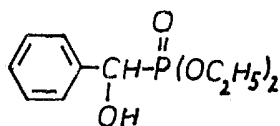
hem 1 hodiny za chlazení vodou zavádí při teplotě 50 až 70 °C 21 g (0,150 mol) p-chlorbenzaldehydu. Reakční směs se potom dále míchá 1 hodinu při 70 °C. Po ochlazení se směs vyjme 40 g toluenu a toluenový roztok se několikrát promývá zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a studenou vodou. Organická vrstva se oddělí a ve vakuu se zbaví rozpouštědla. Pevn zbytek taje při 70 až 72 °C. Výtěžek činí 37 g (88,5 % teorie) diethylesteru 4-chlor- α -hydroxybenzylfosfonové kyseliny.

Analogickým způsobem se mohou vyrobit tyto sloučeniny:

Příklad č.

Výtěžek (% teorie) Teplota tání (°C)

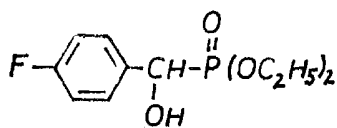
2b



88,1

75

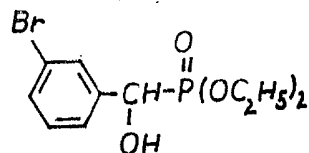
3b



94,4

26

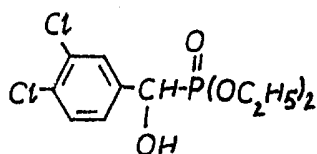
4b



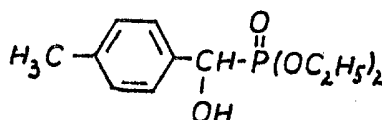
86,3

42

5b

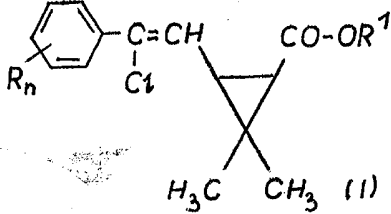


6b



PŘEDMĚT VYNÁLEZU

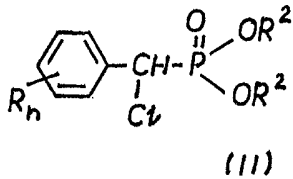
Způsob výroby derivátů chlorstyrylcyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I,



v němž znamená

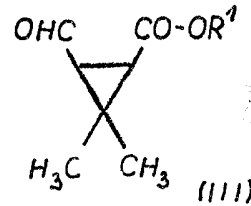
R alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen,
n číslo 0 až 5 a

R¹ vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
reakcí esterů α-chlorbenzylfosfonové kyseliny s aldehydy v přítomnosti báze, vyznačující se tím, že se na ester α-chlorbenzylfosfonové kyseliny obecného vzorce II,



v němž

R a n mají shora uvedený význam a
R² znamená alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu nebo oba zbytky R² společně znamenají přímou nebo rozvětvenou alkandiylovou skupinu až se 6 atomy uhlíku,
působí deriváty formylcyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce III,



v němž

R¹ má shora uvedený význam,
v přítomnosti bází a ředidel při teplotách
-70 až +150 °C.