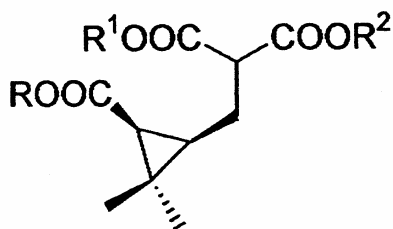


Invenția se referă la chimia organică, și anume la esterii mono- și trimetilici ai acidului (+)-(1S,3R)-3-(2,2-dicarboxietil)-2,2-dimetilciclopropan-1-carboxilic 1a,b cu formula generală:



**1a,b**

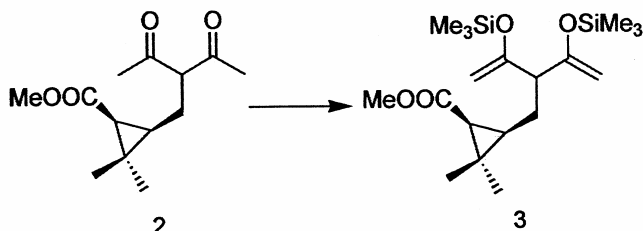
unde a) R=Me, R1=R2=H

b) R=R1=R2=Me

și la un procedeu de obținere a acestora.

Este cunoscut un procedeu de sinteză a acidului (+)-(1S,3R)-3-(2,2-dicarboxietil)-2,2-dimetilciclopropan-1-carboxilic [1], care poate fi utilizat în calitate de sinton la obținerea unor insecticide. Însă procedeul menționat este destul de anevoios și greu de reprodus.

Mai este cunoscut un procedeu de sinteză a esterului metilic al acidului (+)-(1S,3R)-3-[2,2-di(1-trimetilsililoxivinil)etil]-2,2-dimetilciclopropan-1-carboxilic cu formula



unde în calitate de compus inițial se folosește esterul metilic al acidului (+)-(1S,3R)-3-(2,2-diacetyletil)-2,2-dimetilciclopropan-1-carboxilic [2].

Problema pe care o rezolvă invenția dată constă în extinderea numărului de substanțe ce pot fi utilizate în calitate de sintoni la sinteza insecticidelor.

Se propune un procedeu de sinteză a esterilor metilici ai acidului (+)-(1S,3R)-2,2-dimetilciclopropan-3-etil-1,3(2'2')-tricarboxilici (1a,b) prin ozonoliza sililderivatului (3) obținând esterul metilic al acidului (+)-(1S,3R)-3-(2,2-dicarboxietil)-2,2-dimetilciclopropan-1-carboxilic (1a). În urma esterificării ultimului cu diazometan la temperatura camerei și cromatografierii pe SiO<sub>2</sub>, a fost obținut esterul trimetilic (1b) cu randamentul de 80%.

Substanțele notificate sunt lichide. Structura lor a stabilită pe baza rezultatelor analizei elementelor și a metodelor fizico-chimice de analiză.

Exemplu de realizare a invenției

a) Sinteza esterului metilic al acidului (+)-(1S,3R)-3-(2,2-dicarboxietil)-2,2-dimetilciclopropan-1-carboxilic (1a). Prin soluția din 8,0 g (0,02 moli) de compus 3 în amestec cu metanol absolut (75 ml) și diclormetan (30 ml), răcită până la -78°C s-a barbotat un amestec de ozon și oxigen până la înalbastrirea amestecului reactant. După ce s-a purjat cu un curent de azot, s-au adăugat 12 ml Me<sub>2</sub>S, amestecul a fost agitat 2 ore la aceeași temperatură și apoi 16 ore la 20°C. Amestecul reactant s-a diluat cu 200 ml eter, s-a spălat cu soluție saturată de NaCl (100 ml) și cu soluție de 10% KOH (3 x 50 ml). Extractele apoase combinate s-au acidulat la rece cu soluție de 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> până la pH=4 și s-au extras cu eter. Extractul eteric s-a spălat cu soluție saturată de NaCl, s-a uscat cu sulfat de sodiu anhidru, iar dizolvantul s-a distilat la presiune redusă. S-au obținut 5,6 g (89,31%) de substanță (1a) – lichid incolor.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> determinat (%): C – 54,21, H – 6,48

calculat (%): C – 54,09, H – 6,60, O – 39,30.

Spectrul în IR (CCl<sub>4</sub>), ν(cm<sup>-1</sup>), 1380, 1383 (C-Me<sub>2</sub>), 1725 (CO<sub>2</sub>Me), 1710, 2560...3000 (CO<sub>2</sub>H).

b) Sinteza esterului trimetilic (1b).

Soluția din 5,6 g de compus 1a și 50 ml eter a fost tratată cu soluție eterică de diazometan la temperatura camerei (20°C), dizolvantul a fost evaporat, iar rezidul (5,9 g) s-a cromatografiat pe coloană cu silicagel SiO<sub>2</sub> (L 40/100) eluent hexan-etilacetat (4:1). S-au obținut 4,24 g (80%) de compus (1b) – lichid incolor, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>+5,66° (c=2,12, CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> determinat (%): C – 57,23, H – 7,38

calculat (%): C – 57,35, H – 7,40.

Spectrul în IR (CCl<sub>4</sub>),  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>), 1380, 1385 (C-Me<sub>2</sub>), 1720, 1730 (CO<sub>2</sub>Me).

Spectrul RMN<sup>1</sup>H (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,15 și 1,21 (ambele s 6H, Me<sub>2</sub>), 1,43-1,55 (m. 2H, HC(1), HC(3)), 2,0-2,4 (m. 2H, CH<sub>2</sub>), 3,2-3,4(m.1H, CH(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>), 3,65, 3,67, 3,74 (s. 9H, CO<sub>2</sub>Me).

Spectrul RMN<sup>13</sup>C ( $\delta$ , p.p.m.): 171,86, 169,83, 169,63, 52,45, 51,58, 51,20, 41,72, 30,45, 28,77, 28,44, 25,57, 23,14, 14,14.

Spectrul de masă, m/z: 272[m]<sup>+</sup>, 257[M-Me]<sup>+</sup>, 241[M-COMe]<sup>+</sup>, 240[M-MeOH]<sup>+</sup>, 213[M-CO<sub>2</sub>Me]<sup>+</sup>, 208[M-2MeOH]<sup>+</sup>, 199[M-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me]<sup>+</sup>.