



MD 2100 B1 2003.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2100⁽¹³⁾ B1
(51) Int. Cl.⁷: C 07 C 13/04, 67/05

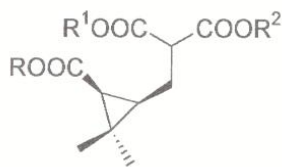
(12) BREVET DE INVENȚIE

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării | |
| (21) Nr. depozit: a 2001 0170 (22) Data depozit: 2001.04.17 | (45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.02.28, BOPI nr. 2/2003 |
| (71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD | |
| (72) Inventator: MACAEV Fliur, MD | |
| (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD | |

(54) Esterii metilici ai acidului (+)-(1S,3R)-2,2-dimetilciclopropan-3-etil-1,3(2',2')-tricarbonic și procedee de obținere a lor

(57) Rezumat:

Invenția se referă la domeniul chimiei organice, și anume la esterii mono- și trimetilici ai acidului (+)-(1S,3R)-2,2-dimetilciclopropan-3-etil-1,3(2',2')-tricarbonic 1a,b cu formula :



1a,b

unde a) R=Me, R¹=R²=H
b) R= R¹=R²= Me

și la procedee de obținere a lor prin ozonoliza esterului metilic al acidului (+)-(1S,3R)-3-[2,2-di(1-trimetilsililoxivinil)etil]-2,2-dimetilciclopropan-1-carboxilic (1a), și metilarea ulterioară cu diazometan (1b).

Revendicări: 3

MD 2100 B1 2003.02.28

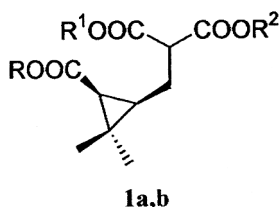
MD 2100 B1 2003.02.28

3

Descriere:

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:



5

unde a) R=Me, R¹=R²=H

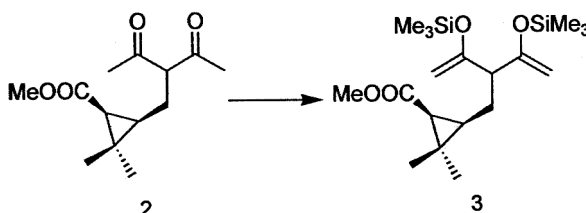
b) R=R¹=R²=Me

și la un procedeu de obținere a acestora.

10

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 procedeuul menționat este destul de anevoios și greu de reproduș.

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



15

unde în calitate de sinton 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.

20

Se propune un procedeu de sinteză a esterilor metilici ai acidului (+)-(1S,3R)-2,2-dimetilciclopropan-3-etil-1,3(2,2')-tricarboxilic (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 SiO₂, a fost obținut esterul trimetilic (1b) cu randamentul de 80%.

25

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

Exemplu de realizare a invenției

30

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 Me₂S, 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% H₂SO₄ 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.

35

C₁₁H₁₆O₆ determinat (%): C – 54,21, H – 6,48

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

Spectrul în IR (CCl₄), ν, (cm⁻¹), 1380, 1383 (C-Me₂), 1725 (CO₂Me), 1710, 2560...3000 (CO₂H).

40

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 reziduul (5,9 g) s-a cromatografiat pe coloană cu silicagel SiO₂ (L 40/100) eluent hexan-etilacetat (4:1). S-au obținut 4,24 g (80%) de compus (1b) – lichid incolor, [α]²⁰_D +5,66° (c=2,12, CHCl₃).

C₁₃H₂₀O₆ determinat (%): C – 57,23, H – 7,38

MD 2100 B1 2003.02.28

4

calculat (%): C – 57,35, H – 7,40.

Spectrul în IR (CCl₄), ν , (cm⁻¹), 1380, 1385 (C-Me₂), 1720, 1730 (CO₂Me).

Spectrul RMN¹H (100 MHz, CDCl₃): 1,15 și 1,21 (ambele s 6H, Me₂), 1,43-1,55 (m. 2H, HC(1), HC(3)), 2,0-2,4 (m. 2H, CH₂), 3,2-3,4(m.1H, CH(CO₂Me)₂), 3,65, 3,67, 3,74 (s. 9H, CO₂Me).

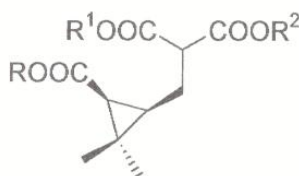
5 Spectrul RMN¹³C (δ , p.p.m.): 171,86, 169,83, 169,63, 52,45, 51,58, 51,20, 41,72, 30,45, 28,77, 28,44, 25,57, 23,14, 14,14.

Spectrul de masă, m/z: 272[m]⁺, 257[M-Me]⁺, 241[M-COMe]⁺, 240[M-MeOH]⁺, 213[M-CO₂Me]⁺, 208[M-2MeOH]⁺, 199[M-CH₂CO₂Me]⁺.

10

(57) Revendicări:

Esterii metilici ai acidului (+)-(1S,3R)-2,2-dimetilciclopropan-3-etil-1,3(2',2')-tricarbonic cu formula :



1a,b

15

unde a) R=Me, R¹=R²=H

b) R= R¹=R²= Me.

2. Procedeu de obținere a compusului 1a, definit în revendicarea 1, prin ozonoliza esterului metilic al acidului (+)-(1S,3R)-3-[2,2-di(1-trimetilsililoxivinil)etil]-2,2-dimetilciclopropan-1-carboxilic cu amestec de ozon-oxigen la -78°C în mediu metanol-diclorometan.

20

3. Procedeu de obținere a compusului 1b, definit în revendicarea 1, prin esterificarea cu diazometan a compusului 1a, definit în revendicarea 1, evaporarea solventului și purificarea ulterioară cu ajutorul cromatografiei pe SiO₂.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. US 3708528 A, 1973.01.02

2. Толстиков Г.А., Галин Ф.З., Макаев Ф.З., Игнатюк В.К., Султанова В.С., Давлетов Р.Г. Журнал органической химии, 1990, том 26, с. 1671

Șef-adjunct

Directie Inventii:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

LOZOVANU Maria