

PATENTSCHRIFT 140 247

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	140 247	(44)	20.02.80	Int. Cl. ³ -3 (51)	C 07 C 49/457 C 07 C 45/61
(21)	AP C 07 C / 209 280	(22)	23.11.78		
(31)	14406/77 11076/78	(32)	24.11.77 26.10.78	(33)	CH

(71) siehe (73)

(72) Martin, Pierre, Dr., CH; Bellus, Daniel, Dr., CS

(73) CIBA-GEIGY AG, Basel, CH

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von Dichlorvinylcyclobutanonen

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dichlorvinylcyclobutanonen der allgemeinen Formel (I), worin eines von R₁ und R₂ Methyl und das andere Wasserstoff oder Methyl oder R₁ und R₂ zusammen Alkylen mit 2 bis 4 C-Atomen darstellen, X Chlor und Y Wasserstoff oder X Wasserstoff und Y Chlor bedeuten. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß man eine Verbindung der Formel (II) in Gegenwart einer organischen Base mit einer Verbindung der Formel (III) zu einer Verbindung der Formel (Ia) umsetzt, und diese in Gegenwart eines Katalysators gegebenenfalls zu einer Verbindung der Formel (I) umlagert. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Dichlorvinylcyclobutanone stellen wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln dar. - Formeln I, Ia, II, III -



209 280 - 4-

Berlin, d. 9.3.1979

54 551 18

Verfahren zur Herstellung von Dichlorvinylcyclobutanonen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dichlorvinylcyclobutanonen der nachfolgend genannten allgemeinen Formel (I). Die Dichlorvinylcyclobutanone stellen wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln dar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel VIII bekannt (vgl. z.B. Farkas et al., Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 2230 (1959) und Chem. Listy 52, 688 (1958); GB-PS 1 285 350; BE-PS 850 402; DE-OSen 2 439 177; 2 539 895, 2 544 150, 2 547 510, 2 552 615, 2 554 380, 2 605 398, 2 615 159, 2 615 160, 2 616 528, 2 621 830, 2 621 832, 2 621 833, 2 621 835, 2 623 777, 2 630 981 und 2 639 777; US-PS 3 961 070 und IA-OSen 69872/76 und 47966/76.

Ziel der Erfindung

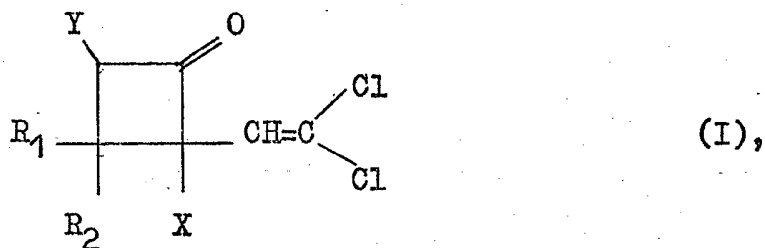
Nach einer neuen, erfinderischen Synthese können über die neuen Ausgangsprodukte der Formeln II und die neuen, durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten, Verbindungen der Formel I Verbindungen der Formel VIII im Vergleich zu bekannten Verfahren auf besonders einfache und wirtschaftliche Weise, in guten bis sehr guten Ausbeuten und mit hohen Anteilen der erwünschten, bei gewissen Anwendungen besonders

wirksamen cis-Form hergestellt werden. Im Gegensatz zu vorbekannten Verfahren sind die Ausgangsprodukte leicht zugänglich, die verwendeten Reagenzien sind vergleichsweise billig und ökologisch günstig, sämtliche Reaktionsschritte können unter relativ milden Bedingungen und ohne großen apparativen Aufwand und sicherheitstechnische Maßnahmen durchgeführt werden. Die Verbindungen der Formel I und Ia weisen die für die Weiterverwendung erforderliche Oxidationsstufe auf, so daß weder Oxidationen noch Reduktionen erforderlich sind. Die einzelnen Verfahrensschritte können auch ohne Isolierung des jeweiligen Zwischenproduktes unmittelbar nacheinander durchgeführt werden, so daß sich diese Synthese sehr gut für die großtechnische Herstellung von Verbindungen der Formel VIII eignet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Dichlorvinylcyclobutanonen zur Verfügung zu stellen.

Die Dichlorvinylcyclobutanone entsprechen der allgemeinen Formel (I)



worin

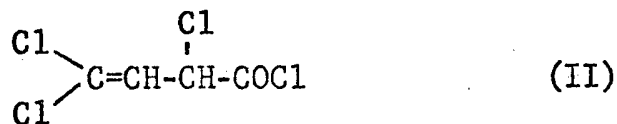
eines von R_1 und R_2 Methyl und das andere Wasserstoff oder Methyl oder

R_1 und R_2 zusammen Alkylen mit 2-4 C-Atomen darstellen,

X Chlor und Y Wasserstoff oder

X Wasserstoff und Y Chlor bedeuten.

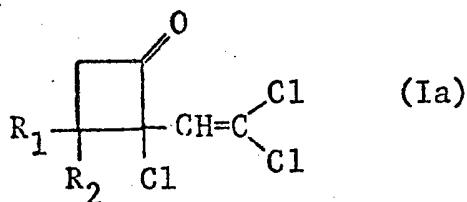
Die neuen Dichlorvinylcyclobutanone der Formel I können nach dem erfindungsgemässen Verfahren dadurch hergestellt werden, dass man eine Verbindung der Formel



in Gegenwart einer organischen Base mit einer Verbindung der Formel



zu einer Verbindung der Formel

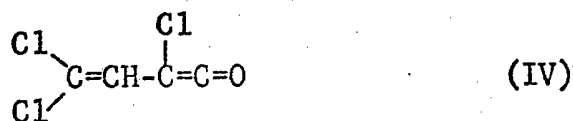


umsetzt, wobei R_1 und R_2 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, und die Verbindung der Formel Ia in Gegenwart eines Katalysators gegebenenfalls zu einer Verbindung der Formel I umlagert, worin X Wasserstoff und Y Chlor bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 zusammen Aethylen darstellen und insbesondere Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 je Methyl darstellen.

Bei der Umsetzung des Säurechlorids der Formel II in Gegenwart der organischen Base wird intermediär ein

Keten der Formel



gebildet. Das Keten der Formel IV ist neu.

Die Umsetzung des Säurechlorids der Formel II mit dem Olefin der Formel III wird zweckmässig in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels vorgenommen. Als solche eignen sich z.B. gegebenenfalls halogenierte aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlor- und Trichlorbenzole, n-Pentan, n-Hexan, n-Octan, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, 1,1,2,2-Tetrachloräthan und Trichloräthylen; cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclopentan oder Cyclohexan; aliphatische oder cycloaliphatische Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon; aliphatische und cyclische Aether, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran und Dioxan, sowie Nitrile von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit insgesamt 1-6 Kohlenstoffatomen, wie Acetonitril, Propionitril, 3-Methoxypropionitril und Butyronitril.

Bevorzugt für diese Verfahrensstufe sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, vor allem Alkane mit 5-8 C-Atomen, Benzol und Toluol, ganz besonders jedoch n-Hexan und Cyclohexan.

Die Umsetzung kann jedoch auch ohne Zusatz eines inerten organischen Lösungsmittels vorgenommen werden, z.B. in überschüssigem Olefin der Formel III.

Geeignete organische Basen sind zum Beispiel tertiäre Amine, vor allem Trialkylamine mit je 1-4, insbesondere 2-4 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen; cyclische Amine, wie Pyridin, Chinolin, N-Alkyl-Pyrrolidine, N-Alkyl-Piperidine, N,N'-Dialkyl-Piperazine und N-Alkyl-Morpholine oder Dialkylaniline mit je 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, wie N-Methylpyrrolidin, N-Aethylpiperidin, N,N'-Dimethylpiperazin, N-Aethylmorpholin und Dimethylanilin, sowie bicyclische Amidine, wie 1,5-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-5-en und 1,5-Diazabicyclo [4.3.0]non-5-en, und bicyclische Aminoverbindungen, wie 1,4-Diazabicyclo [2.2.2]octan.

Bevorzugte Basen sind Trialkylamine mit je 1-4 C-Atomen in den Alkylteilen, besonders Triäthylamin, und Pyridin.

Die organische Base wird in mindestens äquimolarer Menge zum Säurechlorid der Formel II oder aber in einem schwachen Ueberschuss eingesetzt.

Die Olefine der Formel III werden in mindestens äquimolarer Menge, bezogen auf das Säurechlorid der Formel II bzw. das in situ gebildete Keten der Formel IV, verwendet. Im allgemeinen ist es aber zweckmässig, einen Ueberschuss an Olefin zu verwenden, wobei das Olefin, wie schon erwähnt, auch als Lösungsmittel dienen kann.

Die Reaktionstemperaturen können innerhalb weiter Grenzen variieren. Sie liegen im allgemeinen zwischen etwa 0 und 200°C, bevorzugt zwischen etwa 20 und 150°C.

Die Umsetzung kann zweckmässig so vorgenommen werden, dass man die Verbindungen der Formel II und III vorlegt und dann die organische Base zutropft, oder aber indem man

das Olefin der Formel III vorlegt und getrennt, aber gleichzeitig das Säurechlorid und die organische Base zutropft. Schliesslich ist es auch möglich, organische Base und Olefin vorzulegen und dann das Säurechlorid zuzutropfen.

Mit leichtflüchtigen Olefinen der Formel III kann die Umsetzung auch unter Druck vorgenommen werden.

Nach Beendigung der Umsetzung können die Verbindungen der Formel Ia gewünschtenfalls auf übliche Weise isoliert und gegebenenfalls gereinigt werden, beispielsweise durch Filtrieren und Umkristallisieren aus geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie n-Hexan.

Für die Umlagerung der Verbindungen der Formel Ia in Verbindungen der Formel I mit X = Wasserstoff und Y = Chlor können als Katalysatoren Säuren, Basen oder quaternäre Ammoniumhalogenide eingesetzt werden.

Die definitionsgemässe Umlagerung ist völlig unerwartet und weder bei α -monohalogenierten Cyclobutanonen im speziellen, noch bei α -monohalogenierten Ringketonen im allgemeinen bekannt.

Als basische Katalysatoren kommen organische Basen in Betracht, wie primäre, sekundäre und insbesondere tertiäre Amine der Formel



Q_1 Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 oder 6 C-Atomen, Benzyl oder Phenyl und Q_2 und Q_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1-8 C-Atomen bedeuten, beispielsweise Triäthylamin, Tri-n-butylamin, Tri-isopentylamin, Tri-n-octylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, N,N-Dimethyl-benzylamin, N,N-Dimethyl-2-äthylhexylamin, N,N-Diäthylanilin; ferner cyclische Amine, wie Pyridin, Chinolin, Lutidin, N-Alkylmorpholine, wie N-Methylmorpholin, N-Alkylpiperidine, wie N-Methyl- und N-Aethylpiperidin, N-Alkylpyrrolidine, wie N-Methyl- und N-Aethylpyrrolidin; Diamine, wie N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminobutan, N,N'-Dialkylpiperazine, wie N,N'-Dimethylpiperazin; bicyclische Diamine, wie 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]-octan und bicyclische Amidine, wie 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-5-en und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, und schliesslich polymere basische Verbindungen, wie p-Dimethylaminomethylpolystyrol und Phosphine, speziell Trialkylphosphine, wie Tributylphosphin.

Als saure Katalysatoren können z.B. anorganische oder organische Protonensäuren verwendet werden. Beispiele geeigneter anorganischer Protonensäuren sind Halogenwasserstoffsäuren, wie HCl, HBr, HF und HJ, Salpetersäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure.

Als organische Protonensäuren kommen z.B. in Betracht: Sulfinsäuren, wie Benzolsulfinsäure; aliphatische und gegebenenfalls substituierte aromatische Sulfonsäuren, wie Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Naphthalin-1,5-disulfonsäuren; aliphatische Monocarbonsäuren mit vorzugsweise 1-18 C-Atomen, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearin-

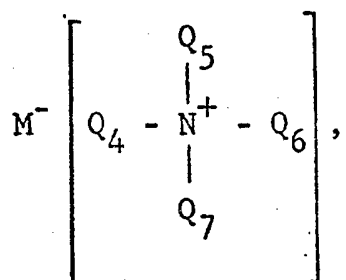
säure; halogenhaltige Monocarbonsäuren, wie Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure und Trifluoressigsäure; aliphatische Dicarbonsäuren mit vorzugsweise 2-12 Kohlenstoffatomen, wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure; gegebenenfalls substituierte aromatische Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Benzoesäure, Toluylsäure, Naphthoesäure, Phthalsäure und Terphthalsäure; aliphatische und aromatische Phosphon- und Phosphinsäuren, wie Methyl-, Benzyl- oder Phenylphosphonsäure oder Dimethyl- und Diäthylphosphonsäure oder Diäthyl- und Benzolphosphinsäure.

Werden Säuren oder Basen im Ueberschuss eingesetzt, so können sie auch als Lösungsmittel dienen.

Ferner können Salze von Protonensäuren, besonders Halogenwasserstoffsäuren, mit Ammoniak oder einer Stickstoff enthaltenden organischen Base sowie quaternäre Ammoniumhalogenide eingesetzt werden. Als Stickstoff enthaltende organische Basen eignen sich aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische primäre, sekundäre und tertiäre Amine sowie heterocyclische Stickstoffbasen. Als Beispiele seien genannt: primäre aliphatische Amine mit bis zu 12 C-Atomen, wie Methylamin, Aethylamin, n-Butylamin, n-Octylamin, n-Dodecylamin, Hexamethylen-diamin, Cyclohexylamin, Benzylamin; sekundäre aliphatische Amine mit bis zu 12 C-Atomen, wie Dimethylamin, Diäthylamin, Di-n-propylamin, Dicyclohexylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin; tertiäre aliphatische Amine, besonders Trialkylamine mit je 1-4 C-Atomen in den Alkylteilen, wie Triäthylamin, Tri-n-butylamin, N-Methylpyrrolidin, N-Methylmorpholin, 1,4-Diazabicyclo [2.2.2]octan; Chinuclidin; gegebenenfalls substituierte primäre, sekundäre und tertiäre aromatische Amine, wie

Anilin, Toluidin, Naphthylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin und N,N-Diäthylanilin; ferner Pyridin, Picolin, Indolin und Chinolin.

Bevorzugt sind Salze der Formel



worin

- M Fluor, Brom oder Jod, insbesondere Chlor,
 Q₄ Wasserstoff, Alkyl mit 1-18 C-Atomen, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder Naphthyl und
 Q₅, Q₆ und Q₇ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1-18 C-Atomen bedeuten,

sowie N-Alkyl-Pyridiniumhalogenide mit 1-18 C-Atomen im Alkyl, besonders die entsprechenden Chloride.

Beispiele derartiger Salze sind: Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Methylaminhydrochlorid, Cyclohexylaminhydrochlorid, Anilinhydrochlorid, Dimethylaminhydrochlorid, Di-isobutylaminhydrochlorid, Triäthylaminhydrochlorid, Triäthylaminhydrobromid, Tri-n-octylaminhydrochlorid, Benzyl-dimethylaminhydrochlorid, Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Tetra-n-propyl-, Tetra-n-butylammoniumchlorid, -bromid und -jodid, Trimethyl-hexadecylammoniumchlorid, Benzyl-dimethylhexadecylammoniumchlorid, Benzyl-dimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyl-trimethyl-, -triäthyl- und -tri-n-butylammoniumchlorid, n-Butyl-tri-n-propylammoniumbromid, Octadecyltrimethylammoniumbromid, Phenyltrimethylammoniumbromid oder -chlorid, Hexadecylpyridiniumbromid

und -chlorid.

Als zusätzliche Co-Katalysatoren kann man Alkalimetallhalogenide, wie Kaliumjodid, Natriumjodid, Lithiumjodid, Kaliumbromid, Natriumbromid, Lithiumbromid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Lithiumchlorid, Kaliumfluorid, Natriumfluorid und Lithiumfluorid verwenden.

Diese Co-Katalysatoren katalysieren die Reaktion auch in Abwesenheit obiger Ammoniumsalze, jedoch sind dann Zusätze offenkettiger oder makrocyclischer Polyäther (Kronenäther) für den raschen Ablauf von Vorteil. Beispiele solcher Kronenäther sind: 15-Crown-5, 18-Crown-6, Dibenzo-18-crown-6, Dicyclohexyl-18-crown-6, 5,6,14,15-Dibenzo-7,13-diaza-1,4-dioxa-cyclopentadeca-5,14-dien.

Die Menge des eingesetzten Katalysators kann innerhalb breiter Grenzen variieren. In manchen Fällen genügt es, wenn der Katalysator in Spuren vorliegt. Im allgemeinen wird jedoch der Katalysator bevorzugt in einer Menge von etwa 0,1 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Verbindung der Formel Ia, eingesetzt.

Die Umlagerung kann sowohl in der Schmelze als auch in einem inerten organischen Lösungsmittel vorgenommen werden. Die Reaktionstemperaturen für die Umlagerung in der Schmelze liegen im allgemeinen etwa zwischen 60 und 200°C, insbesondere etwa 80 und 170°C.

Für die Umlagerung in der Schmelze eignen sich als Katalysatoren vor allem die vorerwähnten organischen Basen, insbesondere Trialkylamine mit je 1-8 C-Atomen in den Alkylteilen; ferner Salze von Halogenwasserstoffsäuren mit Ammoniak oder organischen stickstoffhaltigen Basen,

wie Trialkylaminhydrochloride und -bromide mit je 1-8 C-Atomen in den Alkylteilen, und ganz besonders Tetraalkylammoniumhalogenide, vor allem -chloride, -bromide und -jodide, mit je 1-18 C-Atomen in den Alkylteilen.

Geeignete inerte organische Lösungsmittel sind z.B.:

- gegebenenfalls nitrierte oder halogenierte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, n-Pentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, 1,1,2,2-Tetrachloräthan, Nitromethan, Chlorbenzol, Dichlorbenzole und Trichlorbenzole;
- aliphatische und aromatische Nitrile, wie Alkylnitrile mit 2-5 C-Atomen, z.B. Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Benzonitril;
- 3-Alkoxypropionitrile mit 1 oder 2 C-Atomen im Alkoxyteil, wie 3-Methoxypropionitril und 3-Aethoxypropionitril;
- aliphatische Ketone mit bevorzugt insgesamt 3-8 C-Atomen, wie Aceton, Diäthylketon, Methyl-isopropylketon, Di-isopropylketon, Methyl-tert-butylketon;
- Alkyl- und Alkoxyalkylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit insgesamt 2-6 C-Atomen, wie Ameisensäuremethyl- und -äthylester, Essigsäuremethyl-, -äthyl-, -n-butyl- und -isobutylester sowie 1-Acetoxy-2-methoxyäthan;
- cyclische Aether, wie Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran

und Dioxan;

- Dialkyläther mit je 1-4 C-Atomen in den Alkylteilen, wie Diäthyläther, Di-n-propyläther, Di-isopropyläther;
- niedere aliphatische Alkohole, z.B. solche mit bis zu 6 C-Atomen, wie Methanol, Aethanol, Propanol, Isopropanol, Butanole und Pentanole;
- aliphatische Diole, wie Aethylenglykol und Diäthylenglykol;
- Aethylenglykol- und Diäthylenglykolmono- oder -dialkyläther mit je 1-4 C-Atomen in den Alkylteilen, wie Aethylenglykol-monomethyl- und -monoäthyläther, Diäthylenglykolmonomethyl- und -monoäthyläther, Aethylenglykol-dimethyl-, -diäthyl- und -di-n-butyläther, Diäthylenglykoldiäthyl- und -di-n-butyläther;
- N,N-disubstituierte Amide von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1-3 C-Atomen im Säureteil, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diäthylacetamid, N-Methyl-N-phenylacetamid und N,N-Dimethylmethoxy-acetamid;
- cyclische Amide, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Acetyl-2-pyrrolidon und N-Methyl-ε-caprolactam;
- Amide der Kohlensäure, wie Tetramethylharnstoff und Dimorpholinocarbonyl;
- Amide der phosphorigen Säure, der Phosphorsäure, der Phenylphosphonsäure oder von aliphatischen Phosphonsäuren mit 1-3 C-Atomen im Säureteil, wie Phosphorsäuretriamid, Phosphorsäuretris-(dimethylamid) (Hexametapol),

Phosphorsäuretrimorpholid, Phosphorsäure-tripyrrolinid, Phosphorsäure-bis(dimethylamid)-morpholid, Phosphorsäure-dimethylamid-diäthylamid-morpholid, Phosphorigsäure-tris-(di-methylamid), Tetramethyldiamid der Methanphosphonsäure;

- Amide der Schwefelsäure, von aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren, wie Tetramethylsulfamid, Dimethylamid der Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäureamid;
- schwefelhaltige Lösungsmittel, wie organische Sulfone und Sulfoxide, z.B. Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Für die Umlagerung in Gegenwart eines sauren Katalysators verwendet man mit Vorteil polare Lösungsmittel, insbesondere niedere Alkohole, wie Methanol, Aethanol und Butanole, N,N-Dialkylamide von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1-3 C-Atomen im Säureteil, besonders N,N-Dimethylformamid, oder Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

In aprotischen, stark polaren Lösungsmitteln, wie den vorerwähnten N,N-disubstituierten Amiden von aliphatischen Monocarbonsäuren, cyclischen Amiden, Amiden der Kohlensäure, Amiden der phosphorigen Säure, der Phosphorsäure, der Phenylphosphonsäure oder von aliphatischen Phosphonsäuren, Amiden der Schwefelsäure, von aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren, sowie Dialkylsulfoxiden, wie Dimethylsulfoxid, läuft die Reaktion auch ohne Zusatz von Base oder Säure ab. In diesen Fällen wirkt das Lösungsmittel als Katalysator.

Im allgemeinen werden jedoch bei der Umlagerung in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels als Katalysatoren bevorzugt organische Basen mit einem pKa-Wert von

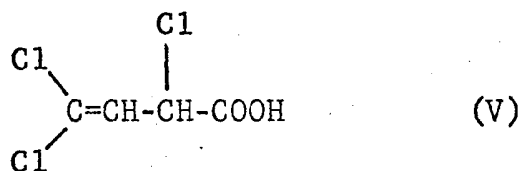
Über 9, insbesondere Trialkylamine mit je 1-8 C-Atomen in den Alkylteilen, wie Triäthylamin, Tri-n-butylamin und Tri-n-octylamin; ferner Halogenwasserstoffsäuren, besonders HCl, und HBr, sowie Tetraalkylammoniumhalogenide, besonders -chloride, -bromide und -jodide mit je 1-18 C-Atomen in den Alkylteilen verwendet.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind aliphatische Alkohole mit 2-4 C-Atomen, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dioxan, Acetonitril, 3-Methoxypropionitril, Äthylen-glykoldiäthyläther und Di-isopropylketon.

Die Reaktionstemperaturen für die Umlagerung in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels liegen im allgemeinen zwischen etwa 60° und 150 °C, bevorzugt zwischen etwa 80 und 130°C.

Nach beendeter Umlagerung können die Verbindungen der Formel I mit X = H und Y = Chlor auf übliche Weise isoliert und allenfalls gereinigt werden, z.B. durch Filtrieren, Destillieren und Umkristallisieren aus geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie n-Hexan.

Die Olefine der Formel III sind bekannt. Das Säurechlorid der Formel II ist neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Das Säurechlorid der Formel II kann dadurch hergestellt werden, dass man eine Verbindung der Formel V



[hergestellt gemäss Monatshefte der Chemie, 98, 2138 (1967)] mit einem Chlorierungsmittel, wie Phosphortri-

chlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Oxalylchlorid, Thionylchlorid, Phosgen, Benzoylchlorid oder Phthaloylchlorid, behandelt.

Das Säurechlorid der Formel II kann auch dadurch hergestellt werden, dass man entweder Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart eines Katalysators und in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels an eine Verbindung der Formel VIa

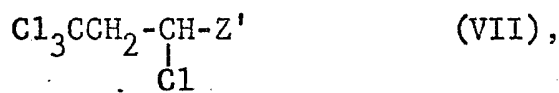


anlagert
oder eine Verbindung der Formel VIb



in Gegenwart eines Katalysators und in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels an 1,1-Dichloräthylen anlagert, wobei

Z -COCl, -COOH, -COOAlkyl mit 1-4 C-Atomen im Alkylteil oder -CN bedeutet,
falls Z eine von -COCl verschiedene Bedeutung hat, das erhaltene Additionsprodukt der Formel VII



worin

Z' -COOH, COOAlkyl mit 1-4 C-Atomen im Alkylteil oder -CN bedeutet,

in das 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäurechlorid überführt und das 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäurechlorid zur Verbindung der Formel II dehydrochloriert.

Die Ausgangsprodukte (Tetrachlorkohlenstoff, 1,1-Dichloräthylen und Verbindungen der Formeln VIa und VIb) sind bekannt. Die Reaktionskomponenten werden in mindestens stöchiometrischer Menge eingesetzt. Bevorzugt verwendet man einen Ueberschuss an Tetrachlorkohlenstoff bzw. Verbindungen der Formel VIb, beispielsweise einen etwa 0,5 bis 2-fachen molaren Ueberschuss, wobei der Tetrachlorkohlenstoff auch als Lösungsmittel dienen kann.

Die Zwischenprodukte der Formel VII sind teilweise bekannt [vgl. J.Chem.Soc. 1887-96(1963), Ann.Chim.Paris, 517-528(1968) sowie israelische Patentschrift 18771 = CA, 63, 13089e(1965)].

Als Katalysatoren für die genannten Anlagerungen können an sich bekannte Verbindungen eingesetzt werden, wie Metalle der Hauptgruppe VIII und der Nebengruppen VIa, VIIa und Ib des Periodischen Systems (gemäss Lehrbuch der anorgan.Chemie, Holleman-Wiberg, W.de Gruyter + Co., Berlin, 1976), z.B. Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Chrom, Molybdän, Mangan und Kupfer. Diese Metalle können in elementarer Form oder in Form von Verbindungen eingesetzt werden. Geeignete derartige Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Halogenide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Nitrate, Acetate, Citrate, Carbonate, Cyanide und Rhodanide, sowie Komplexe mit Liganden, wie Phosphinen, Phosphiten, Benzoin, Benzoyl- und Acetylacetonaten, Nitrilen, Isonitrilen und Kohlenmonoxid.

Als Beispiele seien genannt: Kupfer(II)oxid, Eisen(III)-oxid; Cu(I)-, Cu(II)-, Fe(II)- und Fe(III)bromide und vor allem -chloride sowie die Chloride des Rutheniums, Rhodiums, Palladiums, Kobalts und Nickels; Cu(II)sulfat,

Fe(II)- und Fe(III)sulfat; Cu(II)-nitrat und Eisen(III)-nitrat; Mangan(III)acetat, Kupfer(II)acetat; Kupfer(II)-stearat; Eisen(III)citrat; Cu(I)cyanid; Ruthenium(II)di-chloro-tris-triphenylphosphin, Rhodium-tris(triphenylphosphin)chlorid; Chrom- und Nickelacetylacetonat, Kupfer(II)acetylacetonat, Eisen(III)acetylacetonat, Kobalt(II)- und Kobalt(III)acetylacetonat, Mangan(II)acetylacetonat, Kupfer(II)benzoylacetonat; Eisencarbonyl-cyclopentadienylkomplex; Molybdäncarbonylcyclopentadienylkomplex, Chrom-tricarbonylarylkomplexe, Ruthenium(II)acetatokomplex, Chrom- und Molybdänhexacarbonyl, Nickeltetracarbonyl, Eisenpentacarbonyl, Kobalt- und Mangancarbonyl.

Es können auch Gemische der genannten Metalle mit Metallverbindungen und/oder anderen Zusätzen verwendet werden, wie Kupferpulver in Kombination mit einer der vorerwähnten Kupferverbindungen; Gemische von Kupferpulver mit Lithiumhalogeniden, wie Lithiumchlorid, oder mit Isocyaniden, wie tert-Butylisocyanid; Gemische von Eisenpulver mit Eisen(III)chlorid, gegebenenfalls unter Zusatz von Kohlenmonoxid; Gemische von Eisen(III)chlorid und Benzoin; Gemische von Eisen(II)- oder Eisen(III)-chlorid und Trialkylphosphiten; Gemische von Eisenpentacarbonyl und Jod.

Bevorzugt sind Eisen(II)- und Eisen(III)salze und-komplexe sowie Eisenpulver, vor allem jedoch Kupferpulver, Kupfer(I)- und Kupfer(II)salze und -komplexe, wie Cu(I)-chlorid, Cu(II)chlorid, Cu(I)bromid, Cu(II)bromid, Cu(II)acetylacetonat, Cu(II)benzoylacetonat, Cu(II)-sulfat, Cu(II)nitrat und Cu(I)-cyanid.

Ganz besonders bevorzugt sind Kupferpulver, Kupfer(I)- und Kupfer(II)chlorid bzw. -bromid sowie deren Gemische.

Die genannten Katalysatoren werden im allgemeinen in Mengen von etwas 0,01 bis 10 Mol-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Verbindung der Formel VIa bzw. das 1,1-Dichloräthylen verwendet.

Die genannten Anlagerungen werden in einem organischen Lösungsmittel vorgenommen. Geeignete organische Lösungsmittel sind solche, in denen die Katalysatoren ausreichend löslich sind oder die mit den Katalysatoren Komplexe bilden können, die aber gegenüber den Ausgangsverbindungen inert sind. Beispiele solcher Lösungsmittel sind Alkylnitrile, besonders solche mit 2-5 C-Atomen, wie Acetonitril, Propionitril und Butyronitril; 3-Alkoxypropionitrile mit 1 oder 2 C-Atomen im Alkoxyteil, wie 3-Methoxypropionitril und 3-Aethoxypropionitril; aromatische Nitrile, vor allem Benzonitril; aliphatische Ketone mit bevorzugt insgesamt 3-8 C-Atomen, wie Aceton, Diäthylketon, Methyl-isopropylketon, Diisopropylketon, Methyl-tert-butylketon; Alkyl- und Alkoxyalkylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit insgesamt 2-6 C-Atomen, wie Ameisensäuremethyl- und -äthylester, Essigsäuremethyl-, -äthyl-, -n-butyl- und -isobutylester sowie 1-Acetoxy-2-methoxyäthan; cyclische Aether, wie Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran und Dioxan; Dialkyläther mit je 1-4 C-Atomen in den Alkylteilen, wie Diäthyläther, Di-n-propyläther und Di-isopropyläther; N,N-Dialkylamide von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1-3 C-Atomen im Säureteil, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diäthylacetamid und N,N-Dimethylmethoxyacetamid; Aethylenglykol- und Diäthylenglykoldialkyläther mit je 1-4 C-Atomen in den Alkylteilen, wie Aethylenglykoldimethyl-, -diäthyl- und -di-n-butyläther; Diäthylenglykoldiäthyl- und -di-n-butyläther; Hexamethylphosphorsäuretriamid (Hexametapol).

Bevorzugte Lösungsmittel für die Anlagerung sind Alkyl-nitrile mit 2-5 C-Atomen und 3-Alkoxypropionitrile mit 1 oder 2 C-Atomen im Alkoxyteil, insbesondere Acetonitril und 3-Methoxypropionitril.

Die Reaktionstemperatur ist im allgemeinen nicht kritisch und kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Bevorzugt liegen die Reaktionstemperaturen zwischen etwa 60 und 200°C, insbesondere zwischen etwa 80 und 170°C.

Die Reaktion kann unter Druck oder drucklos durchgeführt werden.

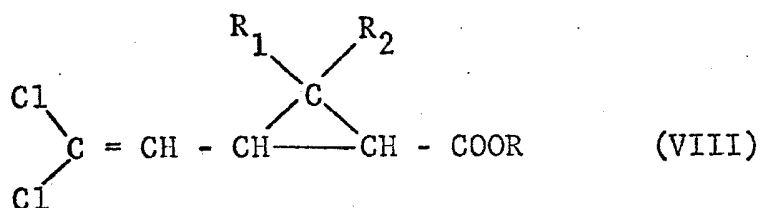
Als Verbindung der Formel VIa verwendet man bevorzugt Acrylsäurechlorid oder Acrylsäure. Das im letzteren Fall entstehende Zwischenprodukt der Formel VII mit $Z = -COOH$ kann auf an sich bekannte Weise durch Behandeln mit geeigneten Chlorierungsmitteln, z.B. solche der vorerwähnten Art, in das 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäurechlorid übergeführt werden.

Verwendet man als Verbindung der Formel VIa oder VIb definitionsgemäße Ester oder Nitrile, so kann das erhaltene Zwischenprodukt der Formel VII auf an sich bekannte Weise in Gegenwart starker Säuren, wie konzentrierte Salzsäure, zur 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäure hydrolysiert werden, worauf man diese, wie oben erwähnt, durch Behandeln mit geeigneten Chlorierungsmitteln in das 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäurechlorid überführt.

Als Verbindung der Formel VIb ist Dichloracetylchlorid bevorzugt.

Die Dehydrochlorierung des erhaltenen 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäurechlorids zum Säurechlorid der Formel II kann auf an sich bekannte Weise, zweckmässig in Gegenwart einer Lewis-Säure, insbesondere in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid oder Aluminium(III)chlorid, bei Temperaturen zwischen etwa 130°C und 180°C, bevorzugt zwischen etwa 140°C und 160°C, vorgenommen werden.

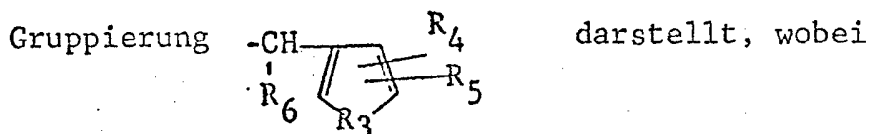
Die Verbindungen der Formel I und II stellen wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln dar. Sie können auch nach einer neuen, insgesamt eigenartigen Synthese in pyrethroidartige Schädlingsbekämpfungsmittel oder Vorläufer davon übergeführt werden. Derartige Verbindungen, beispielsweise solche der Formel



worin

R_1 und R_2 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben,

R Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen oder eine



R_3 -O-, -S- oder -CH=CH-,

R_4 Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Benzyl, Phenoxy oder Phenylmercapto,

R_5 Wasserstoff oder Alkyl mit 1-4 C-Atomen und

R_6 Wasserstoff oder Äthynyl oder, wenn eines von R_1 und R_2 Methyl und das andere Wasserstoff oder Methyl,

R_3 -CH=CH-, R_4 Phenoxy und R_5 Wasserstoff bedeuten, auch Alkyl mit 1-5 C-Atomen darstellen,

können dadurch erhalten werden, daß man eine Verbindung der Formel I mit $X = H$ und $Y = \text{Chlor}$ in Gegenwart einer Base, z.B. einer Verbindung der Formel



worin

M ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten und R die unter Formel VIII angegebene Bedeutung hat,

in eine Verbindung der Formel VIII überführt.

Verbindungen der Formel VIII, worin R Wasserstoff oder Alkyl mit 1-4 C-Atomen darstellt, können auf an sich bekannte Weise in Wirkstoffe der Formel VIII mit $R \neq H$ oder Alkyl mit 1-4 C-Atomen übergeführt werden, oder auch in Verbindungen der Formel VIII, worin R_6 zusätzlich -CN bedeutet, z.B. durch Umsetzung mit entsprechenden Halogeniden oder Alkoholen, gegebenenfalls unter vorheriger Überführung in das Säurechlorid, oder durch Umersterung vgl. z.B. die deutschen Offenlegungsschriften 2 553 991 und 2 614 648.

Verbindungen der Formel VIII mit $R \neq H$ oder Alkyl mit 1-4 C-Atomen eignen sich zur Bekämpfung von verschiedenartigsten tierischen oder pflanzlichen Schädlingen, besonders als Insektizide. Die Eigenschaften, Anwendungsgebiete und Anwendungsformen dieser Wirkstoffe sind in der Literatur beschrieben (vgl. Nature 246, 169-70 (1973); Nature, 248, 710-11 (1974); Proceedings 7th British Insecticide and Fungicide Conference, 721-728 (1973); Proceedings 8th British Insecticide and Fungi-

cide Conference, 373-78 (1975); J. Agr. Food Chem., 23, 115 (1975); US-PS 3 961 070; DE-OSen 2 553 991, 2 439 177, 2 326 077 und 2 614 648).

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

a) 244 g (1 Mol) 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäurechlorid werden mit 0,25 g Eisen(III)chlorid während 1,5 Stunden bei 160 °C gehalten, wobei eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Dann wird die schwarze Reaktionsmasse destilliert (87-94 °C/35 mm Hg). Das Destillat wird über 0,25 ml Eisen(III)chlorid redestilliert. Man erhält 137 g (66 % d.Th.) 2,4,4-Trichlorbut-3-encarbonsäurechlorid; Sdp. 80 - 82 °C/25 mm Hg.
IR-Spektrum (Film) in cm^{-1} : 1800 (CO), 1625 (C=C).
NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3) in ppm: 5,35 (d, J=10Hz, 1H, CH); 6,15 (d, J=10Hz, 1H, CH=C).

b) 205,6 g (1,19 Mol) 2,4,4-Trichlorbut-2-encarbonsäure (hergestellt nach Monatshefte d. Chemie, 98, 2138 (1967)) werden mit 290 ml Thionylchlorid während 5 Stunden auf 85 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wird eingedampft und anschließend destilliert. Man erhält 209,7 g 2,4,4-Trichlorbut-3-encarbonsäurechlorid; Sdp. 75 - 76 °C/20 mm Hg. Die spektroskopischen Daten der erhaltenen Substanz stimmen mit denjenigen des gemäß a) erhaltenen Produktes überein.

Das gemäß a) verwendete 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäurechlorid kann wie folgt hergestellt werden:

452,5 g (5 Mol) Acrylsäurechlorid (technischer Reinheitsgrad), 1,5 Liter Tetrachlorkohlenstoff, 1,5 Li-

ter Acetonitril und 30 g Kupfer(I)chlorid werden während 24 Stunden bei 115°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird klarfiltriert und am Wasserstrahlvakuum eingedampft. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält 922 g (76 % d.Th.) 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäurechlorid; Sdp. 78-80°C/11 mm Hg.

IR-Spektrum (CHCl_3) in cm^{-1} : 1780 (CO).

NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3) in ppm: 3,16-3,94 (m, 2H, CH_2); 4,84-4,96 (m, 1H, CH).

226 g (1 Mol) 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäure [hergestellt gemäss CA, 63, 13089e (1965)], 600 g Thionylchlorid und 1 ml N,N-Dimethylformamid werden während 2 Stunden auf 50°C und während 2 Stunden auf 75°C erwärmt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids wird der Rückstand destilliert. Man erhält 227,6 g (93 % d.Th.) 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäurechlorid; Sdp. 90-91°C/15 mm Hg.

145,9 g (1,5 Mol) 1,1-Dichloräthylen, 147,4 g (1 Mol) Dichloracetylchlorid, 200 ml Acetonitril und 3 g Kupfer(I)chlorid werden während 8 Stunden auf 130°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird eingedampft und der Rückstand wird fraktioniert destilliert. Man erhält 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäurechlorid als farblose Flüssigkeit; Sdp. 78-80°C/11 mm Hg.

Beispiel 2

166,4 g (0,8 Mol) 2,4,4-Trichlorbut-3-encarbonsäurechlorid in 1,6 Liter n-Hexan werden mit Isobutylen gesättigt. Unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stroms von Isobutylen werden bei Raumtemperatur (20-25°C) während 7 Stunden 80,8 g (0,8 Mol) Triäthylamin zugetropft. Nach einer Stunde Nachrühren wird filtriert. Das Filtrat wird zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält 2-Chlor-2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclobutanon vom Sdp. 54°C/0,1 mm Hg als farblose Flüssigkeit.

IR-Spektrum (CHCl_3) in cm^{-1} : 1800 (CO), 1620 (C=C).

NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3) in ppm: 1,38 (s, 3H, CH_3); 1,53 (s, 3H, CH_3); 2,77-3,29 (m, 2H, CH_2); 6,17 (s, 1s, $\text{C}=\underline{\text{CH}}$).

Elementaranalyse für $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}$ (Molgewicht 227,52):

berechnet	C 42,23%	H 3,99%	Cl 46,75%
gefunden	C 41,98%	H 3,85%	Cl 47,02%

Beispiel 3

15,6 g (86,5 μMol) des gemäss Beispiel 2 hergestellten 2-Chlor-2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclobutanons und 5 g Tetrabutylammoniumchlorid werden zusammen während 4 Stunden bei 90°C gerührt. Die abgekühlte Schmelze wird in n-Hexan aufgenommen und klarfiltriert. Das eingedampfte Filtrat wird auf Kieselgel chromatographiert (Eluierung mit Cyclohexan/Toluol im Volumenverhältnis 1:1). Man er-

hält 2-(2',2'-Dichlorvinyl)-3,3-dimethyl-4-chlorcyclobutanon als farbloses Öl.

IR-Spektrum (CDCl_3) in cm^{-1} : 1780 (CO), 1670 (C=C).

NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100 MHz) in ppm: 1,10 (s, 3H, CH_3); 1,60 (s, 3H, CH_3); 3,98 (dd, $J=8\text{Hz}$ und 2Hz , 1H, H-C_2); 4,73 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H, H-C_4); 5,80 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H, CH=CCl_2).

Das obige 2-(2',2'-Dichlorvinyl)-3,3-dimethyl-4-chlorcyclobutanon kann wie folgt in Verbindungen der Formel VIII übergeführt werden:

4,55 g (20 mmol) 2-(2',2'-Dichlorvinyl)-3,3-dimethyl-4-chlorcyclobutanon werden mit einer Lösung von 0,88 g (22 mmol) festem Natriumhydroxid in 40 ml Wasser versetzt und bei Raumtemperatur während 25 Stunden gerührt. Die nun klare Lösung wird mit Diäthyläther gewaschen, mit halbkonzentrierter Salzsäure sauer gestellt und mit Diäthyläther extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus n-Hexan kristallisiert. Man erhält die bekannte cis-2-(2',2'-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure; Smp. $86-87^\circ\text{C}$.

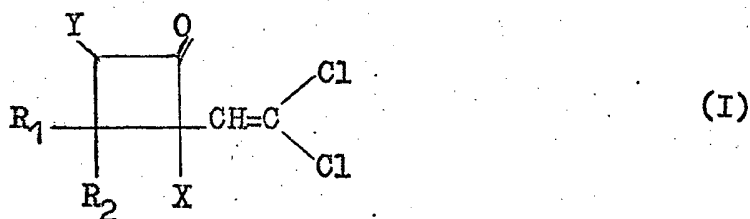
10 g (0,047 Mol) cis-2-(2',2'-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure werden in 100 ml Benzol mit 12,1 ml (0,141 Mol) Oxalylchlorid 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Eindampfen der Reaktionslösung wird der braune Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 9,1 g einer klaren Flüssigkeit; Sdp. $50^\circ\text{C}/0,04\text{ mm Hg}$. 3,0 g dieser klaren Flüssigkeit werden in 30 ml Toluol gelöst und mit 2 ml Pyridin versetzt. Bei Raum-

temperatur werden dazu 2,9 g α -Cyano-m-phenoxybenzylalkohol in 20 ml Toluol getropft, und das Reaktionsgemisch wird anschliessend während 16 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird zuerst mit Wasser, dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschliessend mit Sole gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird über Kieselgel chromatographiert (Eluierung mit Diäthyläther/n-Hexan 1:2). Man erhält reinen cis-2-(2',2'-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure- α -cyan-m-phenoxybenzylester als Diastereoisomerengemisch.

NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3) in ppm: 1,20-1,43 (m, 6H, 2x CH_2); 1,67-2,35 (m, 2H 2x CH); 6,25 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CCl}_2$); 6,40 und 6,45 (je 1s, je 0,5H, $\text{CH}=\text{CN}$); 6,98-7,65 (m, 9H).

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Dichlorvinylcyclobutanonen der allgemeinen Formel (I)



worin

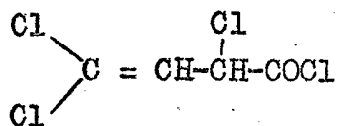
eines von R_1 und R_2 Methyl und das andere Wasserstoff oder Methyl oder

R_1 und R_2 zusammen Alkylen mit 2-4 C-Atomen darstellen,

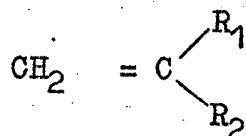
X Chlor und Y Wasserstoff oder

X Wasserstoff und Y Chlor bedeuten,

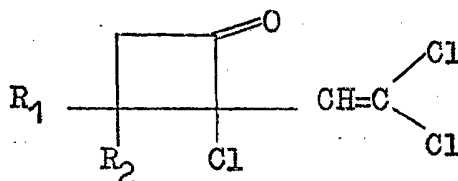
gekennzeichnet dadurch, daß man eine Verbindung der Formel



in Gegenwart einer organischen Base besonders Pyridin oder ein Trialkylamin mit je 1-4 C-Atomen in den Alkylteilen, insbesondere Triäthylamin, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, besonders n-Hexan oder Cyclohexan mit einer Verbindung der Formel



zu einer Verbindung der Formel



umsetzt, wobei R₁ und R₂ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, und diese Verbindung in Gegenwart eines Katalysators besonders einer Halogenwasserstoffsäure oder einer organischen Base, insbesondere Trialkylamin mit 1-8 C-Atomen in den Alkylteilen oder Tetraalkylammoniumhalogenid mit 1-18 C-Atomen in den Alkylteilen gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, bei einer Temperatur zwischen 80 und 130 °C gegebenenfalls zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) umlagert, worin X Wasserstoff und Y Chlor bedeutet.