



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209901
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 49/39

(22) Přihlášeno 06 04 78
(21) [PV 2257-78]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 06 04 77
(P 27 15 336.2)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 03 80
(45) Vydáno 15 06 84

(72)
Autor vynálezu HEINE HANS-GEORG dr. a HARTMANN WILLY dr., KREFELD (NSR)
(73)
Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Způsob výroby čtyřčlenných cyklických ketonů

1

Předmětem vynálezu je jednoduchý způsob výroby čtyřčlenných cyklických ketonů cykloadicí α -chlorenaminů, vyrobených in situ, na olefiny a následující hydrolýzou.

Je známo vyrábět čtyřčlenné cyklické ketony z ketenů a olefinů nebo alkinů (srov. D. Seebach, Houben—Weyl, Methoden der Organischen Chemie. Vol. 4/4, G. Thieme, Stuttgart 1971).

Tento postup je proveditelný v četných variantách (srov. například shora cit. literaturu, str. 185), je však omezen v následujících bodech:

1) Schopnost ketenů k cykloadici, například na olefiny, je silně závislá na substituci olefinu. Tak reagují enaminy a enol-ethery s dimethylketenem o mnohokrát rychleji než nesubstituované olefiny: olefiny halogenované na dvojné vazbě nejsou prakticky schopné cykloadice.

2) Keteny dimerizují snadno. Tento proces může úspěšně konkurovat s žádanou cykloadicí.

3) Keteny tvoří v přítomnosti kyslíku velmi snadno peroxidy, jejichž přítomnost v surových reakčních směsích může být podnětem k nekontrolovatelným vedlejším reakcím.

2

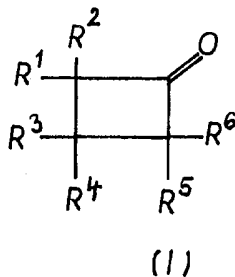
Dále je známo [J. Am. Chem. Soc. **94**, 2870 (1972); Angew. Chem. **86**, 272 (1974); Angew. Chem. **87**, 552 (1975)] vyrábět čtyřčlenné cyklické ketony z α -chlorenaminů, tetrafluorboritanu stříbrného nebo chloridu zinečnatého a olefinů nebo alkinů a následující hydrolýzou. Tímto postupem se odstraňují některé ze shora uvedených nevýhod adice ketenů na olefiny a alkyne (cykloadimerisace, tvorba peroxidu). Přesto má i tato cykloadice nedostatky: Tak jsou α -chlorenaminy, které jsou potřebné jako výchozí látky, nákladné a v důsledku své citlivosti vůči hydrolýze se často izolují jen za velkých ztrát. α -Chlorenaminy se jak známo [Angew. Chem. **81**, 468 (1969)] získávají dehydrohalogenací amidchloridů, které se získávají reakcí N,N-disubstituovaných amidů karboxylové kyseliny a halogenidů anorganických kyselin. Posléze uvedené sloučeniny mají sklon k snadné dimerisaci, katalyzované termicky a bázemi [Angew. Chem. **72**, 836 (1960), DAS 1 080 760], když v α -poloze není alespoň jeden, obecně však dva substituenty. Variace substituentů je tudíž omezena: tak například je 1-chlor-1-dialkylaminoethylen, který je ekvivalentní ketenu, dosud neznámou látkou.

S překvapením reagují α -chlorenaminy na rozdíl od nejreaktivnějších ketenů s desak-

tivovanými olefiny za mírných reakčních podmínek úplně na odpovídající cykloadukty. Tak se aduje 1-chlor-1-dimethylamino-2-methylprop-1-en již při 20 až 30 °C v methylenchloridu a v přítomnosti chloridu zinečnatého hladce během několika hodin na 1,1-dichlorbutadien. Hydrolýza cykloaduktu poskytuje až 80 % 2,2-dimethyl-3-(β,β -dichlorvinyl)cyklobutanonu, jehož bromací a následujícím působením vodného roztoku hydroxidu sodného se získá esenciální permethrinová kyselina [2,2-dimethyl-3-(β,β -dichlorvinyl)cyklopropankarboxylová kyselina] v kvantitativním výtěžku, která je vhodná pro přípravu četných insekticidů typu Pyrethrum. Tyto reakční stupně jsou předmětem naší vlastní starší nezveřejněné přihlášky vynálezu P 26 38 356.2. Provádějí se však jednotlivě a příslušné meziprodukty se izolují. To však není především pro technickou proveditelnosti ideální.

Existuje tudíž zájem na technicky snadno proveditelném postupu přeměny N,N-substituovaných amidů karboxylové kyseliny přes příslušné amidchloridy a jejich dehydrohalogenaci za vzniku α -chlorenaminů a další reakci s olefiny na čtyřčlenné cyklické ketony.

Nyní byl nalezen způsob přípravy čtyřčlenných cyklických ketonů obecného vzorce I,

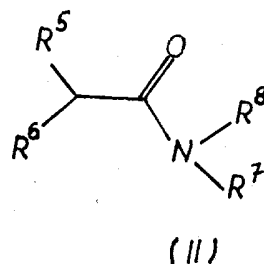


v němž

R^1 znamená vodík,

R^2 až R^4 znamenají stejné nebo rozdílné zbytky ze skupiny tvořené vodíkem, alkylovou skupinou s 1 až 8 atomy uhlíku, alkenylovou skupinou s 2 až 8 atomy uhlíku, nebo popřípadě halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku substituovanou fenyllovou nebo benzylovou skupinou,

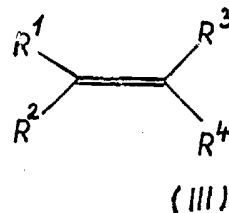
R^5 a R^6 jsou stejné nebo rozdílné zbytky ze skupiny tvořené vodíkem nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž oba zbytky R^5 a R^6 mohou znamenat také společně skupinu $-(CH_2)_n-$, kde n znamená číslo 3 až 6, který se vyznačuje tím, že se N,N-disubstituovaný karboxamid obecného vzorce II,



v němž

R^5 a R^6 mají shora uvedený význam,

R^7 a R^8 mohou být stejné nebo rozdílné a znamenají alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, benzylovou skupinu, dále R^7 a R^8 společně s atomem dusíku, na který jsou vázány, tvoří 5- nebo 6-členný kruh obsahující dusík, který může obsahovat ještě další heteroatomy, uvádí v reakci s halogenidem anorganické kyseliny, výhodně s fosgenem, popřípadě v ředidle při teplotách od -10 °C do 100 °C za vzniku příslušného amidhalogenidu a na ten se potom působí terciárním aminem, jakož i olefinem obecného vzorce III,



v němž

R^1 až R^4 mají shora uvedený význam, a Lewisovou kyselinou a potom se provede hydrolýza přidáním vody nebo vodné kyseliny nebo báze při teplotě 20 až 100 °C.

Při postupu podle vynálezu se směs produktů získaná působením N,N-disubstituovaného karboxamidu na halogenid anorganické kyseliny a následujícím působením terc.aminu uvádí v reakci s olefinem v přítomnosti Lewisovy kyseliny. I když Lewisovy kyseliny reagují s aminhydrochloridy a zčásti exotermně s terc.aminy — ta Lewisova kyselina, která je potřebná pro reakci s α -chlorenaminem, vznikajícím in situ, je s ním tedy vázána —, daří se přesto cykloadice, a to v neočekávaně vysokých výtěžcích.

Tato zjištění jsou překvapující a poskytují za použití snadno dostupných a levných výchozích látek nové možnosti využití cykloadice s reaktivními α -chlorenaminy pro výrobu čtyřčlenných cyklických ketonů i v technickém měřítku.

Postup podle vynálezu se dá popsat jako sled čtyř dílčích stupňů, které se mohou provádět bez izolace meziproductů, které přitom vznikají.

Dílčí stupeň A

V dílčím stupni A se karboxamid obecného vzorce II, popřípadě v ředidle, jako například v diethyletheru, chloroformu, toluenu, methylenchloridu, chlorbenzenu, tetrahydrofuranu, dibutyletheru, benzenu, 1,2-dichlorethanu, 1,1,2,2-tetrachlorethanu, tetrachlormethanu, acetonitrilu, cyklohexanu nebo petroletheru, uvádí v reakci při teplotách od -10°C do 100°C , výhodně od -10°C do 40°C , s halogenidy anorganických kyselin způsobem, který je o sobě znám z literatury (srov. literaturu citovanou shora).

Vhodnými halogenidy anorganických kyselin jsou například thionylchlorid, fosgen, chlorid fosforečný, thionylbromid, chlorid fosforitý. Zvláště výhodný je fosgen.

Tak například se provádí reakce tak, že se karboxamid a popřípadě ředidlo předloží do nádoby opatřené míchadlem a přivádí se halogenid anorganické kyseliny, výhodně fosgen nebo thionylchlorid, za chlazení nebo při mírně zvýšené teplotě po částech. Halogenid anorganické kyseliny se přitom výhodně používá v molárním množství vztaheno na karboxamid. Někdy se používá 1,1 až 1,3 molekulivalentu halogenidu kyseliny.

V některých případech vzniká v závislosti na rozpouštědle a použitém amidu karboxylové kyseliny obecného vzorce II při přidání nebo po přidání halogenidu anorganické kyseliny krystalická adiční sloučenina.

Když je přidávání halogenidu anorganické kyseliny ukončeno, může se provádět dílčí stupeň B. Často je však účelné nejprve ještě nějaký čas míchat reakční směs při teplotě místnosti a popřípadě odstranit nezreagovaný halogenid anorganické kyseliny, například destilací, popřípadě za sníženého tlaku.

Při další variantě postupu se halogenid anorganické kyseliny předloží ve vhodném ředidle a za chlazení nebo při mírně zvýšené teplotě se po částech přivádí karboxamid. Také při této variantě postupu se dodržuje shora uvedený molární poměr.

Jako výchozí látky pro postup podle vynálezu je použitelná řada karboxamidů obecného vzorce II. Jako příklady lze uvést:

karboxamidy, které se odvozují od následujících karboxylových kyselin: od kyseliny isomáselné, octové, propionové, isovalerové, máselné, karponové, laurové, stearové, isovalerové, chloroctové, fenylacetové, α -ethylmáselné, α -methylmáselné, adipové, od monoethylesteru kyseliny adipové, od kyseliny β,β -dimethylmáselné, cyklohexan-karboxylové, cyklohexyloctové, cyklobutyl-

octové, cyklopentankarboxylové, cyklobutankarboxylové, ω -chlorokapronové.

Jako aminové složky těchto karboxamidů jsou vhodné kromě jiných:

dimethylamin, diethylamin, dibutylamin, methylethylamin, diisobutylamin, dicyklohexylamin, piperidin, pyrrolidin, morfolin, methylbenzylamin, dibenzylamin.

Výhodně se jako amidů obecného vzorce II používá dimethylamidů, zejména dimethylamidu isomáselné kyseliny.

Dílčí stupeň B

V dílčím stupni B se karboxamid obecného vzorce II, zreagovaný s halogenidem anorganické kyseliny podle dílčího stupně A, dehydrohalogenuje popřípadě v některém ze shora uvedených ředidel, při teplotách od -30°C do 100°C , výhodně od -20°C do 40°C , působením bazického činidla, například terc.aminu, a popřípadě v přítomnosti Lewisovy kyseliny.

Tak například se provádí dehydrohalogenace tak, že se reakční směs získaná podle dílčího stupně A uvádí v reakci v téže reakční nádobě za chlazení nebo při teplotě místnosti (20°C) po částech s terc.aminem. Amin se přitom používá v alespoň stechiometrickém množství, účelně v mírném nadbytku. Když je přídavek aminu ukončen, provede se se získanou reakční směsí dílčí stupeň C.

Může však být také účelné míchat reakční směs ještě nějakou dobu za podmínek dehydrohalogenace, popřípadě při mírně zvýšené teplotě, a teprve potom postupovat podle dílčího stupně C.

Další varianta postupu spočívá v tom, že se reakční produkt získaný podle dílčího předpisu A uvádí v reakci nejprve za chlazení s 1 až 1,3 mol ekvivalentu Lewisovy kyseliny a teprve potom se po částech přidá terc.amin.

Další varianta postupu spočívá v tom, že se před provedením dílčího stupně C oddělí z reakční směsi získané při reakci podle dílčího předpisu B vzniklý hydrochlorid.

Jako Lewisovy kyseliny se dají používat například: chlorid zinečnatý, chlorid titaničitý, chlorid hlinitý, bromid zinečnatý, chlorid železitý, chlorid cínatý, chlorid ciničitý.

Jako terc.aminy, které se mohou používat k dehydrohalogenaci, se dají použít anorganické nebo organické báze. Výhodně se používá terc.organických aminů, například trimethylaminu, triethylaminu, dimethylaminu, pyridinu, chinolinu, tributylaminu, dicyklohexylmethylaminu, dimethylbenzylaminu.

Dílčí stupeň C

Při dílčím stupni C se reakční směs zís-

kaná podle dílčího stupně B uvádí v reakci s olefinem obecného vzorce III. Pro tento účel je zapotřebí převést produkt dehydrohalogenace, který je přítomen v reakční směsi, na reaktivní formu. To lze provést reakcí dehydrohalogenačního produktu, například s tetrafluoroboritanem stříbrným. Používat se mohou také další soli, jako například hexafluorofosforečnan stříbrný, chloristan stříbrný, hexafluoroarseničnan stříbrný. Zvláště výhodné však jsou shora uvedené Lewisovy kyseliny, zejména chlorid zinečnatý.

Reakce dehydrohalogenačního produktu podle dílčího stupně B s olefinem obecného vzorce III se může provádět tak, že se olefin, popřípadě v rozpouštědle, předloží společně s Lewisovou kyselinou a přikape se reakční roztok z dílčího stupně B. Při tom může docházet k pozitivnímu tepelnému zabarvení reakce. Může se však postupovat také tak, že se k reakčnímu roztoku z dílčího stupně B přidá Lewisova kyselina a přikape se olefin, popřípadě v rozpouštědle. Také zde může docházet k tepelnému zabarvení reakce. Další varianta spočívá v tom, že se reakční složky (dehydrohalogenační produkt podle dílčího předpisu B, Lewisova kyselina, olefiny), popřípadě v rozpouštědle, uvedou do vzájemného styku a směs se míchá. Opět může docházet k tepelnému zabarvení reakce. Používá-li se Lewisovy kyseliny již v dílčím stupni B, pak odpadá její přidávání v dílčím stupni C.

Někdy může být výhodné provádět dehydrohalogenaci podle dílčího stupně B již v přítomnosti olefinu a Lewisovy kyseliny.

Cykloadice dehydrohalogenačního produktu přítomného v reakční směsi z dílčího stupně B na olefin v přítomnosti Lewisovy kyseliny je stechiometricky probíhající reakcí. Příklad od případu je však možno doporučit menší nebo větší množství olefinu, než je množství stechiometrické (asi 20 %).

Reakční teplota se může volit v širokém rozmezí. Tak se dá reakce provádět jak při -10°C , tak i při $+80^{\circ}\text{C}$. V mnoha případech se ukázalo, že k cykloadici dochází již v technicky snadno zvoleném rozmezí teplota od 20 do 40°C , tj. při teplotě místnosti nebo při teplotě o málo vyšší. Pro úplnou konversi je postačující reakční doba od $1/2$ do 24 hodin.

Vhodnými olefiny obecného vzorce III jsou například ethylen, cyklohexen, cyklopenten, cyklobuten, propen, 1-decen, vinylenkarbonát, vinylacetát, isopren, 3,3-dimethylcyklopropen, methylvinylether, cyklo-okten, 1,3-pentadien, 4-methyl-1,3-pentadien, 2,5-dimethyl-2,4-hexadien, cyklo-dodecen, N-vinylpyrrolidon, ethylester sorbové kyseliny, 1,5-hexadien, 2,2-dimethyldioxol, dicyklopentadien, inden, 3,3-dimethylbuten, methylencyklopropan, methylencyklobutan, styren, methylencyklohexan, 1,5-cyklooktadien, dále

1-chlor-1,3-butadien,
2-chlor-1,3-butadien,
1,1-difluor-1,3-butadien,
1,1,2-trifluor-1,3-butadien,
1,1,2-trichlor-1,3-butadien,
1,1-dichlor-1,3-butadien,
1,1-dichlor-2-fluor-1,3-butadien,
1,1-dichlor-2-methyl-1,3-butadien,
1,1-dichlor-2-ethyl-1,3-butadien,
1,1-dichlor-3-methyl-1,3-butadien,
1,1,2-trifluor-3-methyl-1,3-butadien,
1,1,2-trichlor-3-methyl-1,3-butadien,
1,1-dikyan-1,3-butadien,
1,1-dikyan-2-methyl-1,3-butadien,
1,1-difluor-2-chlor-1,3-butadien,
1,1,2-trichlor-3-kyan-1,3-butadien,
1,1-dichlor-2-brom-1,3-butadien,
2-chlor-3-methyl-1,3-butadien,
1,2-dichlor-1,3-butadien,
1,2-dibrom-1,3-butadien,
1,1-dibrom-1,3-butadien,
1,1-dibrom-2-fluor-1,3-butadien,
1,1-dibrom-2-chlor-1,3-butadien,
1,1-dichlor-1,3-pentadien,
1,1-dichlor-1,3-hexadien,
1,1,2-trichlor-1,3-pentadien,
1,1-dichlor-3-methyl-1,3-pentadien,
1,1,2-trichlor-3-methyl-1,3-pentadien,
1,1-dichlor-1,3-heptadien,
1,1,2-trichlor-1,3-heptadien,
1,1-dichlor-1,3-oktadien,
1,1-dichlor-1,3-nonadien,
1,1-dibrom-1,3-pentadien,
1,1-acetoxy-2-chlor-1,3-butadien,
1,1-bis-trifluormethyl-1,3-butadien,
2-methansulfonyl-1,3-butadien,
1,1-dibrom-2-fluor-1,3-pentadien,
1,1-dichlor-2-fluor-1,3-pentadien,
1,3-dibrom-2-methyl-1,3-pentadien,
1-(β,β -dichlorvinyl)-1-cyklohexen,
1-vinyl-2-chlor-1-cyklohexen,
1-(β,β -dichlorvinyl)-1-cyklopenten.

Dílčí stupeň D

V dílčím stupni D se reakční směs z dílčího stupně C hydrolyzuje přidáním vody, vodné báze nebo kyseliny. Přitom se intramediálně vzniklá cyklobutanonimoniová sůl převádí, popřípadě zahříváním roztoku, na teploty mezi 20 a 100°C , výhodně 40 až 60 stupňů Celsia, na cyklobutanon obecného vzorce I, který se vždy buď přímo, nebo po destilaci s vodní párou oddělí extrakcí organickým rozpouštědlem, jako například toluenem, dibutyletherem, chlorbenzenem, methylenchloridem.

Frakční destilací, popřípadě za sníženého tlaku, nebo/a krystalizací se může získat v analyticky čisté formě za účelem charakterizování. V mnoha případech odpadá čištění a pro další reakce lze používat surový cyklobutanon.

Cyklobutanony obecného vzorce I, snadno a mnohostranně dostupné postupem podle vynálezu, jsou z části cennými mezi-

stupni pro různé prostředky k ochraně rostlin. Tak se dají halogenovat například 2,2-dimethyl-3-halogenvinylsubstituované cyklobutanony v α -poloze ke karbonylové skupině a poté se převádějí přímo na biologicky účinné insekticidy pyrethrumového typu, jako je například permethrin [m-fenoxibenzyloxyester 2,2-dimethyl-3-(β,β -dichlorvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny] srov. naší vlastní dosud nezveřejněnou přihlášku vynálezu P 2 638 356.2).

Následující příklady objasňují postup podle vynálezu co do jeho univerzální použitelnosti, aniž ho nějakým způsobem omezují.

Příklad 1

Výroba amidchloridu dimethylamidu isomásečné kyseliny

Do nádoby opatřené míchadlem, zpětným chladičem, kapací nálevkou a trubicou pro přívod plynu se přidá roztok 345,0 g (3,0 mol) dimethylamidu isomásečné kyseliny ve 2000 ml methylenchloridu a za chlazení se při 0 °C přivádí 330,0 g (3,3 mol) fosgenu za míchání. Roztok se nechá zahřát na 20 až 25 °C a po stání přes noc (15 hodin) se oddestiluje nezreagovaný fosgen společně s asi 1/3 methylenchloridu použitého jako rozpouštědla. Zbytek se zředí přidáním methylenchloridu na 2100 ml.

Příklad 2

Výroba 2,2-dimethyl-3-(α,β,β -trichlorvinyl)-cyklobutanonu

K 350 ml roztoku amidchloridu dimethylamidu isomásečné kyseliny, připraveného podle příkladu 1, v methylenchloridu se za chlazení a míchání při 20 °C přikape 50,0 gramů (0,5 mol) triethylaminu ve 100 ml methylenchloridu a směs se zahřívá poté 1 hodinu k varu pod zpětným chladičem. Potom se při 10 °C přidá 75,0 g (0,55 mol) chloridu zinečnatého a během 60 minut se do reakčního roztoku přikape 79,0 g (0,5 mol) 1,1,2-trichlorbutadienu. Po 5 hodinách zahřívání k varu pod zpětným chladičem se přidá 400 ml vody a směs se míchá přes noc (15 hodin). Oddělením fází, vysušením organické fáze síranem sodným a frakční destilací se získá 10,5 g 1,1,2-trichlorbutadienu, 11,5 g dimethylaminu isomásečné kyseliny a 66,8 g (59 %, vztaženo na použitý dimethylamid isomásečné kyseliny) ketonu o bodu varu 112 až 117 °C/13 322 Pa. $n_D^{20} = 1,509$.

Příklad 3

Výroba 2,2-dimethyl-3-(α,β,β -trichlorvinyl)-cyklobutanonu

Ke 350 ml roztoku amidchloridu dime-

thylamidu isomásečné kyseliny, který byl připraven podle příkladu 1, v methylenchloridu se přikape za chlazení při teplotě 20 °C 50,0 g (0,5 mol) triethylaminu ve 100 ml methylenchloridu a potom se reakční směs zahřívá 1 hodinu k varu pod zpětným chladičem. Potom se přidá 79,0 g (0,5 mol) 1,1,2-trichlorbutadienu a potom po částech za chlazení při teplotě 10 °C 75,0 g (0,55 mol) chloridu zinečnatého. Po 5 hodinách zahřívání k varu pod zpětným chladičem se reakční směs zpracuje postupem podle příkladu 2 a získá se 6,3 g 1,1,2-trichlorbutadienu, 7,6 g dimethylamidu isomásečné kyseliny a 70,7 g (62 %, vztaženo na použitý dimethylamid isomásečné kyseliny) ketonu o bodu varu 117 až 122 stupňů Celsia/1866 až 2000 Pa. $n_D^{20} = 1,509$.

Příklad 4

Výroba 2,2-dimethyl-3-(α,β,β -trichlorvinyl)-cyklobutanonu

Ke 350 ml roztoku amidchloridu dimethylamidu isomásečné kyseliny, který byl připraven podle příkladu 1, v methylenchloridu se přidá za chlazení a za míchání při teplotě 0 °C 75,0 g (0,55 mol) chloridu zinečnatého a potom se přikape 50,0 g (0,5 mol) triethylaminu ve 100 ml methylenchloridu. Po zahřátí na teplotu 20 až 25 °C se reakční směs zahřívá 1 hodinu k varu pod zpětným chladičem a potom se přikape 79,0 g (0,5 mol) 1,1,2-trichlorbutadienu při teplotě 20 °C. Po pětihodinovém zahřívání k varu pod zpětným chladičem se reakční směs zpracuje podle příkladu 2 a získá se 7,2 g 1,1,2-trichlorbutadienu, 6,3 g dimethylamidu isomásečné kyseliny a 62,3 g (55 %, vztaženo na použitý dimethylamid isomásečné kyseliny) ketonu o bodu varu 114 až 118 °C/1600 Pa: $n_D^{20} = 1,510$.

Příklad 5

Výroba 2,2-dimethyl-3-vinylcyklobutanonu

Ke 350 ml podle příkladu 1 připraveného roztoku amidchloridu dimethylamidu isomásečné kyseliny v methylenchloridu se přidá za chlazení a za míchání při 0 °C 75,0 g (0,55 mol) chloridu zinečnatého a potom se zavádí 54,0 g (1,0 mol) předtím zkondenzovaného butadienu. Potom se přikape 50,0 g (0,5 mol) triethylaminu ve 100 ml methylenchloridu za míchání a směs se nechá zahřát na teplotu 20 až 25 °C. Po stání přes noc (15 hodin) se reakční směs zahřívá 2 hodiny k varu pod zpětným chladičem, přidá se 200 ml vody a směs se míchá 8 hodin. Zpracováním podle příkladu 2 se získá 27,1 g (44 %, vztaženo na použitý dimethylamid isomásečné kyseliny) ketonu o bodu varu 89 až 91 °C/13 332 Pa. $n_D^{20} = 1,4454$.

Příklad 6

Výroba 2,2-dimethyl-3-(β -chlorvinyl)cyclobutanonu

K 350 ml podle příkladu 1 připraveného roztoku amidchloridu dimethylamidu isomásečné kyseliny v methylenchloridu se přidá za míchání a za chlazení při teplotě 0 °C 44,25 g (0,5 mol) 1-chlorbutadienu (směs isomerů) a potom 50,0 g (0,5 mol) triethylaminu ve 100 ml methylenchloridu. Po zahřátí na 20 °C se přidá po částech za chlazení 75,0 g (0,55 mol) chloridu zinečnatého a směs se potom zahřívá 6 hodin k varu pod zpětným chladičem. Po přidání 250 ml vody a po obvyklém zpracování se získá 54,2 g (68 %, vztaženo na použitý dimethylamid isomásečné kyseliny) o bodu varu 81 až 85 °C/1466 až 1600 Pa: $n_D^{20} = 1,4759$.

Příklad 7

Výroba 2,2-dimethyl-3-isopropenylcyclobutanonu

K 350 ml podle příkladu 1 připraveného roztoku amidchloridu dimethylamidu isomásečné kyseliny v methylenchloridu se přidá za chlazení a za míchání 34,0 g (0,5 mol) isoprenu a potom při teplotě 0 až 10 stupňů Celsia 75,0 g (0,55 mol) chloridu zinečnatého. Potom se přikape při stejné teplotě 50,0 g (0,5 mol) triethylaminu, směs se zahřívá po zahřátí na 20 až 25 °C k varu pod zpětným chladičem a zpracuje se podle příkladu 2. Získá se 40,4 g (58 %, vztaženo na použitý dimethylamid isomásečné kyseliny) ketonu o bodu varu 109 až 110 °C/13 332 Pa. $n_D^{20} = 1,4518$ (až asi do 10 % znečištěného 2,2,3-trimethyl-3-vinylcyclobutanonem).

Příklad 8

Výroba 2,2-dimethyl-3-(β,β -dichlorvinyl)cyclobutanonu

K roztoku 57,5 g (0,5 mol) dimethylamidu isomásečné kyseliny ve 300 ml methylenchloridu se při 0 °C za míchání přidá 50,0 g (0,5 mol) fosgenu. Roztok se nechá zahřát asi na 20 až 25 °C, oddestiluje se asi 100 ml methylenchloridu společně s nezreagovaným fosgenem a potom se za míchání přikape za současného chlazení 50,0 gramu (0,5 mol) triethylaminu asi v 100 ml methylenchloridu. Po 1-hodinovém zahřívání směs ochladí a při teplotě 10 až 20 °C se přidá 75,0 g (0,55 mol) chloridu zinečnatého.

Potom se přikape 61,5 g (0,5 mol) 1,1-dichlorbutadienu v 80 ml methylenchloridu tak, aby roztok mírně vřel. Směs se zahřívá 5 hodin k varu pod zpětným chladičem, při 20 °C se přidá 400 ml vody a mí-

chá se přes noc (15 hodin). Oddělením fází, promytím a vysušením organické fáze se získá po frakční destilaci 56,7 g (59 %, vztaženo na použitý dimethylamid isomásečné kyseliny, popřípadě 71 %, vztaženo na zreagovaný 1,1-dichlorbutadien) 2,2-dimethyl-3-(β,β -dichlorvinyl)cyclobutanonu o bodu varu 106 až 110 °C/1733 až 1866 Pa. $n_D^{20} = 1,4928$.

Příklad 9

Výroba 2,2-dimethylcyclobutanonu

Ke 350 ml podle příkladu 1 připraveného roztoku amidchloridu dimethylamidu isomásečné kyseliny se přikape za míchání při 15 °C 50,0 g (0,5 mol) triethylaminu ve 100 ml methylenchloridu. Směs se vaří 1 hodinu pod zpětným chladičem, potom se ochladí a přidá se 75,0 g (0,55 mol) chloridu zinečnatého. Za míchání se zavádí při -10 °C ethylen, který se vede nejprve vysoušecí věží s obsahem chloridu vápenatého, do reakčního roztoku a reakční roztok se nechá zahřát na 20 až 25 °C. Za dalšího zavádění ethyleny se reakční roztok zahřívá 4 hodiny k varu pod zpětným chladičem, při teplotě 20 °C se přidá 250 ml vody a potom se míchá 15 hodin. Nasycením vodné fáze chloridem sodným, důkladnou extrakcí methylenchloridem, vysušením organické fáze síranem sodným a odpařením rozpouštědla se získá 80,0 g surového ketonu, který se podrobuje frakční destilaci. Výtěžek: 33,0 g (67,2 % teorie). Bod varu 56 až 59 °C/13 322 Pa. $n_D^{20} = 1,4156$.

Příklad 10

Výroba 3-(β,β -dichlorvinyl)spiro[3,5]nonan-1-onu

Do roztoku 77,5 g (0,5 mol) dimethylamidu cyklohexankarboxylové kyseliny a 300 ml chlorbenzenu se zavádí při teplotě 20 °C 55,0 g (0,55 mol) fosgenu. Po 5 hodinách míchání při teplotě 30 až 40 °C se odpaří nezreagovaný fosgen za sníženého tlaku a potom se přikape 55,0 g (0,55 mol) triethylaminu při teplotě 20 °C. Směs se zahřívá 1 hodinu na 40 až 50 °C, potom se ochladí, při teplotě 20 °C se přidá 75,0 g (0,55 mol) chloridu zinečnatého a potom se přikape 61,5 g (0,5 mol) 1,1-dichlorbutadienu v 50 ml chlorbenzenu. Po 6 hodinách zahřívání na 40 až 50 °C se reakční směs zpracuje, jak popsáno v příkladu 8. Frakční destilací se získá 69,6 g krystalů o bodu tání 58 až 60 °C (z n-hexanu).

Příklad 11

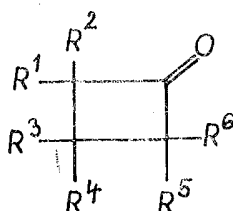
Výroba 2,2-diethyl-3-(β,β -dichlorvinyl)cyclobutanonu

Do roztoku 31,0 g (0,31 mol) fosgenu ve 130 ml methylenchloridu se přikape za míchání během 45 minut při teplotě 10 až 20 stupňů Celsia 36,6 g (0,25 mol) dimethylamidu diethyloctové kyseliny v 70 ml methylenchloridu a po 15 hodinách se odstraní nezreagovaný fosgen za sníženého tlaku. Za chlazení se po částech přidá 30,0 g (0,30 mol) triethylaminu ve 100 ml methylenchloridu a potom se reakční směs zahřívá 2 hodiny k varu pod zpětným chladičem.

Potom se za chlazení přidá 47,5 g (0,25 mol) chloridu titaničitého, pak se přikape 33,0 g (0,25 mol) 1,1-dichlorbutadienu do roztoku a zahřívá se 4 hodin k varu pod zpětným chladičem. Po přidání 150 ml vody a po obvyklém zpracování se získá 7,2 g nezreagovaného 1,1-dichlorbutadienu a 30,3 g 2,2-diethyl-3-(β,β -dichlorvinyl)cyclobutanonu (54 %, vztaženo na použitý dimethylamid diethyloctové kyseliny o bodu varu 130 až 1333 °C/2000 Pa. $n_D^{20} = 1,4969$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby čtyřčlenných cyklických ketonů obecného vzorce I,



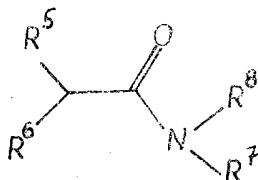
(I)

v němž

R^1 znamená vodík,

R^2 až R^4 znamenají stejné nebo rozdílné zbytky ze skupiny tvořené vodíkem, alkylovou skupinou s 1 až 8 atomy uhlíku, alkenylovou skupinou s 2 až 8 atomy uhlíku, nebo popřípadě halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 3 atomy uhlíku substituovanou fenylovou nebo benzylovou skupinou,

R^5 a R^6 jsou stejné nebo rozdílné zbytky ze skupiny tvořené vodíkem nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž oba zbytky R^5 a R^6 mohou znamenat také společně skupinu $-(CH_2)_n-$, kde n znamená číslo 3 až 6, vyznačující se tím, že se N,N-disubstituovaný karboxamid obecného vzorce II,



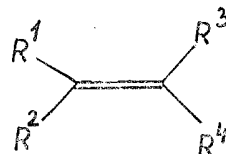
(II)

v němž

R^5 a R^6 mají shora uvedený význam,

R^7 a R^8 mohou být stejné nebo rozdílné a znamenají alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3

až 6 atomy uhlíku, benzylovou skupinu, dále R^7 a R^8 společně s atomem dusíku, na který jsou vázány, tvoří 5- nebo 6-členný kruh obsahující dusík, který může obsahovat ještě další heteroatomy, uvádí v reakci s halogenidem anorganické kyseliny, výhodně s fosgenem, popřípadě v ředidle při teplotách od -10 °C do 100 °C za vzniku příslušného amidhalogenidu a na ten se potom působí terciárním aminem, jakož i olefinem obecného vzorce III,



(III)

v němž

R^1 až R^4 mají shora uvedený význam, a Lewisovou kyselinou a potom se provede hydrolýza přidáním vody nebo vodné kyseliny nebo báze při teplotě 20 až 100 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se karboxamid obecného vzorce II uvádí v reakci s halogenidem anorganické kyseliny, poté se provede dehydrohalogenace působením terc.aminu, přidá se Lewisova kyselina, směs se nechá reagovat s olefinem obecného vzorce III a potom se provede hydrolýza.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se karboxamid obecného vzorce II uvádí v reakci s halogenidem anorganické kyseliny, přidá se Lewisova kyselina, potom se přidá terc.amin a potom olefin obecného vzorce III, směs se nechá reagovat a potom se hydrolyzuje.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se dimethylamid isomásečné kyseliny uvádí v reakci s fosgenem za vzniku příslušného amidhalogenidu a na ten se potom působí triethylaminem, jakož i olefinem obecného vzorce III, v němž R^1 až R^3 mají shora uvedený význam, a chloridem zinečnatým nebo chloridem titaničitým a potom se provede hydrolýza.