

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199523
(11) (B2)



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 30 03 78

(21) (PV 2048-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 31 03 77
(4071/77) a od 24 11 77 (14404/77)
Švýcarsko

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 15 06 83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 49/39

(72)

Autor vynálezu

MARTIN PIERRE dr., RHEINFELDEN, GREUTER HANS dr., EIKEN,
STEINER EGINHARD dr., FÜLLINS DORF a BELLUS DANIEL dr.,
RIEHEN [Švýcarsko]

(73)

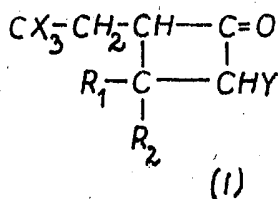
Majitel patentu

CIBA-GEIGY AG, BASILEJ [Švýcarsko]

(54) Způsob výroby 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogen- cyklobutan-1-onů

1

Předložený vynález se týká způsobu výroby 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogen-cyklobutan-1-onů obecného vzorce I



v němž

jeden ze zbytků R₁ a R₂ znamená methylovou skupinu a druhý znamená vodík nebo methylovou skupinu nebo R₁ a R₂ společně znamenají alkylenovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku a

X a Y znamenají vždy chlor nebo brom, přičemž však v případě, že X znamená brom, musí Y znamenat vždy rovněž brom.

Předložený vynález se týká dále nových, postupem podle vynálezu vyrobitelných 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogen-cyklobutan-1-onů obecného vzorce I, jakož i nových meziproduktů použitelných pro jejich přípravu.

Je již známo, že α-halogen-cykloalkanony přecházejí při zahřívání v přítomnosti bází, jako hydroxidů alkalických kovů a alkoxi-

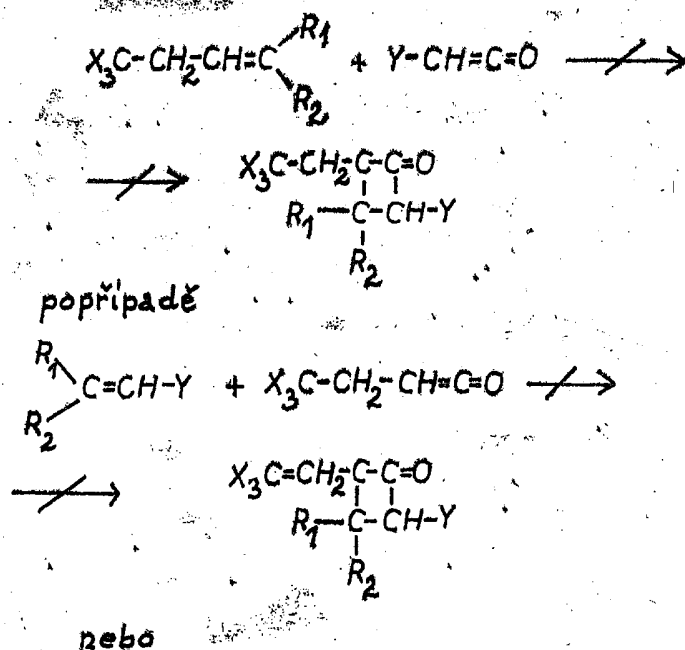
2

dů alkalických kovů za zúžení kruhu na cykloalkankarboxylové kyseliny se stejným počtem atomů uhlíku popřípadě na jejich estery (Favorského reakce). Tato reakce představuje základ pro technicky důležité způsob výroby derivátů cyklopropankarboxylové kyseliny a jejich insekticidně účinných esterů, tj. pyrethroidů, z α-halogen-cyklobutanonů. Použití tohoto technicky snadno proveditelného postupu k přípravě pyrethroidů, které se odvozují od 2-(2',2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny, však dosud nebylo možné, vzhledem k tomu, že odpovídající α-halogen-cyklobutanony vhodné k výrobě takovýchto derivátů cyklopropankarboxylové kyseliny nebyly k dispozici.

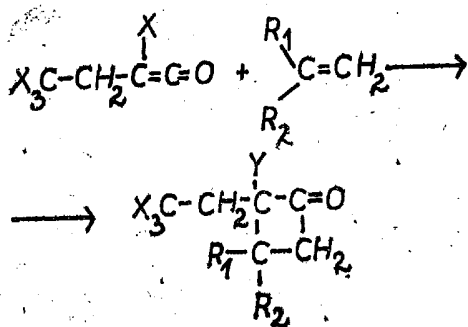
Nyní bylo navrženo vyrábět α-halogen-cyklobutanony reakcí halogenketenu s olefinem. Takovéto postupy jsou popsány například v německém zveřejňovacím spise 2 539 048, britském patentu 1 194 604, jakož i v J. Am. Chem. Soc. 87, 5257 až 5259 [1965] a v Tetrahedron Letters č. 1, 135 až 139 [1966]. Tento princip syntézy nebyl dosud k výrobě α-halogenbutanonů použit. Tyto α-halogenbutanony jsou vhodné k výrobě 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylových kyselin a jejich insekticidně účinných esterů. Z toho bylo možno v první řadě

usuzovat na to, že možnosti syntézy zakládající se na této metodě, tj.

a) reakce halogenovaného olefinu s halogenketenem podle rovnice



b) reakce nehalogenovaného olefinu s halogenketenem podle rovnice:



příčemž

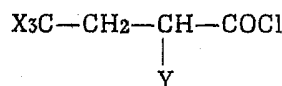
v obou rovnicích mají symboly R_1 , R_2 , X a Y význam uvedený pod vzorcem I, nevedou k 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-onům vzorce I, které jsou potřebné jako meziprodukty, vzhledem k tomu, že reakce podle a) neprobíhá vzhledem k deaktivaci olefinu, která je spojena se substitucí halogenem, a reakce b) skýtá 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-2-halogencyklobutan-1-on, který nelze působením hydroxidu alkalického kovu popřípadě alkoxidu alkalického kovu převést na 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylovou kyselinu popřípadě její ester.

Úkolem předloženého vynálezu bylo tudíž vypracovat postup přípravy 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-onů vzorce I, který by vycházel ze snadno dostupných výchozích látek a který by byl snadno proveditelný.

Úkolem předloženého vynálezu bylo dále dát k dispozici dosud neznámé 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-ony, které zahříváním se silnými bázemi, jako

jsou hydroxidy alkalických kovů a alkoxidy alkalických kovů, za současného zúžení kruhu a za současného odštěpení 2 mol halogenovodíku poskytují příslušné deriváty 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny, jakož i snadno dostupné meziprodukty použitelné pro výrobu α -halogencyklobutanonů vzorce I.

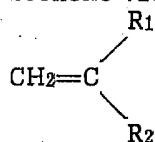
Nyní bylo zjištěno, že 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-ony vzorce I je možno vyrobit jednoduchým způsobem, jestliže se nechá reagovat chlorid 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny obecného vzorce II



(II),

v němž

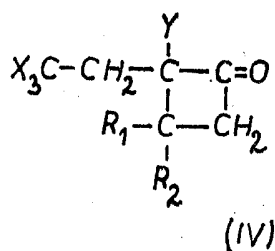
X a Y mají význam uvedený pod vzorcem I, v přítomnosti organické báze s olefinem obecného vzorce III



(III),

v němž

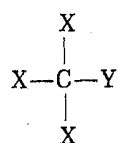
R_1 a R_2 mají význam uvedený pod vzorcem I, za vzniku 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-2-halogencyklobutan-1-onu obecného vzorce IV



v němž

R₁, R₂, X a Y mají význam uvedený pod vzorcem I, a ten se potom v přítomnosti katalyzátoru přesmykne na 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-4-halogencyklobutan-1-on.

Chloridy 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny vzorce II jsou novými sloučeninami. Mohou se vyrábět o sobě známým způsobem tím, že se tetrahalogenmethan vzorce V



(V),

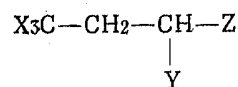
v němž

X a Y mají význam uvedený pod vzorcem I, aduje na sloučeninu vzorce VI



v němž

Z znamená chlorkarboxylovou skupinu, karboxylovou skupinu, alkoxykarboxylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové skupině nebo kyanoskupinu, a získaná sloučenina vzorce VII

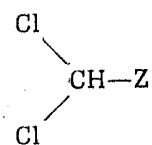


(VII)

v němž

X a Y mají shora uvedený význam a Z znamená karboxylovou skupinu, alkoxykarboxylovou skupinu nebo kyanoskupinu, se převede na sloučeninu vzorce VII, v němž Z znamená chlorkarboxylovou skupinu.

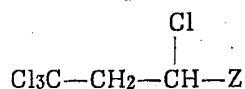
Další možnost přípravy chloridů 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny vzorce II spočívá v tom, že se na sloučeniny vzorce VIa



(VIa),

v němž

Z má význam uvedený pod vzorcem VI, aduje na 1,1-dichlorethylen a získané sloučeniny obecného vzorce VIIa



(VIIa),

v němž

Z znamená karboxylovou skupinu, alkoxykarboxylovou skupinu nebo kyanoskupinu, se převedou na sloučeniny vzorce VIIa, v němž Z znamená chlorkarboxylovou skupinu.

Při adici tetrahalogenmethanu vzorce V na derivát akrylové kyseliny vzorce VI, jakož i při adici derivátu dichloroctové kyseliny vzorce VIa na 1,1-dichlorethylen lze používat tetrahalogenmethan vzorce V popřípadě derivát dichloroctové kyseliny vzorce VIa ve stechiometrickém množství. Výhodně se však používá nadbytku tetrahalogenmethanu vzorce V popřípadě derivátu dichloroctové kyseliny vzorce VIa, například asi 0,5 až 2-násobku molárního nadbytku, přičemž tetrahalogenmethan vzorce V může sloužit také jako rozpouštědlo.

Adice tetrahalogenmethanu vzorce V na sloučeninu vzorce VI jakož i adice sloučeniny vzorce VIa na 1,1-dichlorethylen se provádí v přítomnosti katalyzátorů. Jako katalyzátory jsou vhodné kovy VIII. hlavní skupiny a vedlejších skupin VIa, VIIa a Ib periodického systému prvků, například železo, kobalt, nikl, ruthenium, rhodium, paládium, chrom, molybden, mangan a měď. Tyto kovy se hodí v elementární formě nebo ve formě sloučenin. Vhodnými sloučeninami těchto kovů jsou například kysličníky, halogenidy, sírany, siřičitany, siřičky, dusičnany, octany, citráty, karbonáty, kyanidy a rhodanidy, jakož i komplexy s ligandami, jako jsou fosfiny, fosfity, benzoin, benzoyl a acetylacetonáty, nitrily, isonitrily a kysličník uhelnatý.

Jako příklady sloučenin shora uvedených kovů, které se hodí jako katalyzátory, lze uvést:

kysličník měďnatý, kysličník železitý, bromidy a především chloridy měďné, měďnaté, železnaté a železité, jakož i chloridy ruthenina, rhodia, paládia, kobaltu a niklu; síran měďnatý, síran železnatý a síran železitý;

dusičnan měďnatý a dusičnan železitý;

octan manganitý, octan měďnatý;

stearan měďnatý, citran železitý;

kyanid měďný, ruthenium(II)dichlor-tris-trifenylofosfin, rhodium-tris(trifenylofosfin)-chlorid, acetylacetonát chromu a niklu, acetylacetonát měďnatý, acetylacetonát železitý, acetylacetonát kobaltnatý a kobaltitý, acetylacetonát manganitý, benzoylacetonát měďnatý;

karbonylcyklopentadienylový komplex železa;

karbonylcyklopentadienylový komplex molybdenu;

trikarbonylarylový komplex chromu, acetatový komplex dvojmočného ruthenia,

chrom- a molybdenhexakarbonyl, nikltetra-karbonyl, železopentakarbonyl, karbonyl kobaltu a karbonyl manganu.

Mohou se používat také směsi uvedených kovů se sloučeninami kovů a/nebo dalšími přísadami, jako měděný prášek v kombinaci s některou ze shora uvedených sloučenin mědi; směsi práškové mědi s lithiuhalogenidy, jako je chlorid lithný, nebo s isokyanatany, jako s terc.butylisokyanátem; směsi práškového železa s chloridem železitým, popřípadě za přídavku kyslíčnicku uhelnatého; směsi chloridu železitého a benzoinu; směsi chloridu železnatého nebo železitého a trialkylfosfitů; směsi pentakarbonylu železa a jodu.

Výhodné jsou železnaté a železité soli a železité a železnaté komplexy jakož i práškové železo, především však prášková měď, soli mědné a mědnaté a odpovídající komplexy, jako chlorid mědný, chlorid mědnatý, bromid mědný, bromid mědnatý, acetylacetonát mědnatý, benzoylacetonát mědnatý, síran mědnatý, dusičnan mědnatý a kyanid mědný.

Zvláště výhodná je prášková měď, chlorid mědný a chlorid mědnatý, popřípadě bromid mědný a mědnatý jakož i jejich směsi.

Uvedené katalyzátory se obecně používají v množství od asi 0,01 do 10 molárních %, výhodně 0,1 až 5 molárních %, vztaheno na sloučeninu vzorce III popřípadě 1,1-dichlorethylen.

Adiční reakce se provádějí v organickém rozpouštědle. Vhodnými organickými rozpouštědly jsou taková, ve kterých jsou katalyzátory dostatečně rozpustné nebo mohou tvořit s katalyzátory komplexy, která však jsou vůči výchozím látkám inertní. Příklady takových rozpouštědel jsou alkylnitrily, zvláště takové se 2 až 5 atomy uhlíku, jako je acetonitril, propionitril a butyronitril; 3-alkoxypropionitrily s 1 nebo 2 atomy uhlíku v alkoxylové části, jako je 3-methoxypropionitril a 3-ethoxypropionitril; aromatické nitrily, především benzonitril; alifatické ketony výhodně s celkem 3 až 8 atomy uhlíku, jako je aceton, diethylketon, methylisopropylketon, diisopropylketon, methyl-terc.-butylketon, alkyl- a alkoxyalkylestery alifatických monokarboxylových kyselin s celkem 2 až 6 atomy uhlíku, jako je methyl- a ethylester kyseliny mravenčí, methyl-, ethyl-, n-butyl- a isobutylester kyseliny octové jakož i 1-acetoxy-2-methoxyethan; cyklické ethery, jako je tetrahydrofuran, tetrahydropyran a dioxan; dialkylethery vždy s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech, jako je diethylether, di-n-propylether a diisopropylether; N,N-dialkylamidy alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 3 atomy uhlíku v kyselinové části, jako je N,N-dimethylformamid, N,N-dimethylacetamid, N,N-diethylacetamid a N,N-dimethylmethoxyacetamid; dialkylethery ethylenglykolu a diethylenglykolu vždy s 1 až 4 atomy

uhlíku v alkylových částech, jako je ethylenglykoldimethyl-, -diethyl- a -di-n-butylether; diethylenglykoldiethyl- a -di-n-butylether; hexamethyltriamid kyseliny fosforečné (hexametapol).

Výhodnými rozpouštědly jsou alkylnitrily se 2 až 5 atomy uhlíku a 3-alkoxypropionitrily s 1 nebo 2 atomy uhlíku v alkoxylové části, zejména acetonitril a 3-methoxypropionitril.

Reakční teplota není obecně kritickou podmínkou a může se měnit v širokých mezích. Výhodně se reakční teploty pohybují mezi asi 60 a 200 °C, zejména mezi asi 80 a 170 °C.

Jako sloučeniny vzorce VI popřípadě VIA se výhodně používá chloridu akrylové kyseliny popřípadě dichloracetylchloridu. Tím se získají žádané chloridy 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny přímo v čisté formě a ve vysokých výtěžcích. Dalšími výhodnými sloučeninami vzorců VI popřípadě VIA jsou akrylová kyselina popřípadě dichloroctová kyselina. Přitom získané, volné 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny se mohou poté snadno o sobě zřímým způsobem reakcí s chloridy anorganických kyselin, jako s chloridem fosforitým, chloridem fosforečným, oxychloridem fosforečným, fosgenem a thionylchloridem, převádět na odpovídající chloridy kyseliny.

Estery nebo nitrily 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny vzorce VII (Z = alkoxykarbonyl nebo kyanoskupina), získané při použití sloučenin vzorce VI popřípadě VIA, v nichž Z znamená alkoxykarbonylovou skupinu nebo kyanoskupinu, se nejdříve v přítomnosti silných kyselin, jako koncentrované kyseliny chlorovodíkové, hydrolyzují na odpovídající volnou 2,4,4,4-tetrahalogenmásečnou kyselinu, která se potom shora uvedeným způsobem převede na příslušný chlorid kyseliny.

Reakce chloridů 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny vzorce II s olefiny vzorce III se výhodně provádí v přítomnosti inertního, organického rozpouštědla. Jako takové se hodí například popřípadě halogenované aromatické nebo alifatické uhlovodíky, jako je benzen, toluen, xylen, chlorbenzen, dichlor- a trichlorbenzeny, n-pentan, n-hexan, n-oktan, methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, 1,1,2,2-tetrachlorethan a trichlorethylen. Dalšími vhodnými rozpouštědly jsou cykloalifatické uhlovodíky, jako cyklopentan nebo cyklohexan, cykloalifatické ketony, jako cyklopentanon a cyklohexanon, jakož i alifatické ketony, alifatické a cyklické ethery, alkylnitrily a 3-alkoxypropionitrily s 1 nebo 2 atomy uhlíku v alkoxykupině, zejména acetonitril a 3-methoxypropionitril.

Zvláště vhodnými rozpouštědly jsou alifatické a aromatické uhlovodíky, především alkany s 5 až 8 atomy uhlíku, benzen a toluen a zejména n-hexan a cyklohexan.

Jako rozpouštědlo však může sloužit také nadbytečný olefin vzorce III.

Vhodnými organickými bázemi, v jejichž přítomnosti se provádí reakce chloridu 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny vzorce II s olefinem vzorce III, jsou například terciární aminy, především trialkylaminy vždy s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména se 2 až 4 atomy uhlíku v alkylových skupinách, cyklické aminy, jako je pyridin, chinolin, N-alkylpyrrolidiny, N-alkylpiperidiny, N,N-dialkylpiperaziny a N-alkylmorfoliny nebo dialkylaniliny vždy s 1 nebo 2 atomy uhlíku v alkylových skupinách, jako je N-methylpyrrolidin, N-ethylpiperidin, N,N'-dimethylpiperazin, N-ethylmorfolin a N,N-dimethylanilin, jakož i bicyklické amidiny, jako je 1,5-diazabicyklo[5,4,0]undec-5-en a 1,5-diazabicyklo[4,3,0]non-5-en, a bicyklické diaminy jako je 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan.

Reakce chloridů 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny vzorce II s olefiny vzorce III se výhodně provádí v přítomnosti trialkylaminů vždy s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových skupinách. Zvláště vhodnými bázemi jsou triethylamin a pyridin.

Organická báze se používá v alespoň ekvimolárním množství nebo v nepatrném nadbytku vztaženo na chlorid 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny vzorce II.

Olefiny vzorce III se rovněž používají v alespoň ekvimolárním množství vztaženo na chlorid 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny vzorce II. Obecně je však výhodné používat nadbytek olefinu, přičemž tento olefin, jak již bylo uvedeno, může sloužit také jako rozpouštědlo. Při používání snadno těkavých olefinů se může reakce provádět za tlaku.

Jako olefiny vzorce III přicházejí v úvahu zejména takové, ve kterých jeden ze zbytků R₁ a R₂ znamená methylovou skupinu a druhý z těchto zbytků znamená vodík nebo methylovou skupinu nebo R₁ a R₂ společně znamenají alkylenovou skupinu se 2 až 3 atomy uhlíku, tj. isobutylen, propen, methylenocyklopropan a methylenocyklobutan. Zvláště výhodnými jsou isobutylen a methylenocyklopropan.

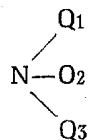
Reakční teploty se mohou měnit v širokých mezích. Obecně se pohybují mezi 0 a 200 °C, výhodně mezi 20 a 160 °C.

2-(2',2',2'-Trihalogenethyl)-2-halogencyklobutan-1-ony vzorce IV jsou rovněž novými sloučeninami. Jako katalyzátory pro přesmyk zprvu získaných 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-2-halogencyklobutan-1-onů vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-cyklobutan-1-ony vzorce I se mohou používat kyseliny, báze nebo kvartérní amoniumhalogenidy.

Přesmyk 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-2-halogencyklobutan-1-onů vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-ony vzorce I podle vynálezu je neočekávaný a při průběhu v α-poloze monohalogenovaných cyklobutanonů neznámý. Zvláště překvapující je skutečnost, že při přesmyku v přítomnosti bazického katalyzátoru nedo-

chází k eliminaci sloučeniny HX na trihalogenethylové skupině. Přesmyk probíhá ve výtečném, často kvantitativním výtěžku.

Přesmyk podle vynálezu 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-2-halogencyklobutan-1-onů vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-ony vzorce I se provádí výhodně v přítomnosti bazických katalyzátorů. Jako bazické katalyzátory přicházejí v úvahu organické báze, jako primární, sekundární a zejména terciární aminy vzorce



v němž

Q₁ znamená alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 6 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu a

Q₂ a Q₃ znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku.

Vhodnými bazickými katalyzátory jsou například

triethylamin,
tri-n-butylamin,
triisopentylamin,
tri-n-oktylamin,
N,N-dimethylcyklohexylamin,
N,N-dimethylbenzylamin,
N,N-dimethyl-2-ethylhexylamin,
N,N-diethylanilin,
jakož i dále cyklické aminy, jako
pyridin,
chinolin,
lutidin,
N-alkylmorfoliny, jako
N-methylmorfoliny,
N-alkylpiperidiny, jako
N-methyl- a N-ethylpiperidin,
N-alkylpyrrolidiny, jako
N-methyl- a N-ethylpyrrolidin,
diaminy, jako
N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin,
N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-diaminobutan,
N,N'-dialkylpiperaziny,
jako N,N'-dimethylpiperazin,
bicyklické aminy, jako
1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan a bicyklické
amidiny jako
1,5-diazabicyklo[5,4,0]undec-5-en a
1,5-diazabicyklo[4,3,0]non-5-en a
polymerní bazické sloučeniny, jako
p-dimethylaminomethylpolystyren.

Dále jsou jako bazické katalyzátory pro přesmyk 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-2-halogencyklobutan-1-ony vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-ony vzorce I podle vynálezu vhodného fosfiny, zejména trialkylfosfiny, například tributylfosfin.

Jako kyselé katalyzátory se mohou pro přesmyk 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-2-halo-

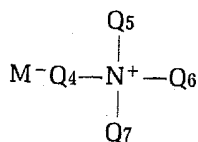
gencyklobutan-1-onů vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalogethyle)-4-halogenocyklobutan-1-ony vzorce I používat anorganické nebo organické protonové kyseliny. Vhodnými anorganickými protonovými kyselinami jsou například kyseliny halogenovodíkové, jako kyselina chlorovodíková, kyselina bromovodíková, kyselina fluorovodíková a kyselina jodovodíková, kyselina dusičná, kyselina fosforečná a kyselina sírová. Výhodnou anorganickou protonovou kyselinou je kyselina halogenovodíková.

Používají-li se kyseliny nebo báze v nadbytku, pak mohou sloužit také jako rozpouštědla.

Dále se mohou používat soli protonových kyselin, zejména kyselin halogenovodíkových, s amoniakem nebo s organickou bází obsahující dusík, jakož i kvartérní amoniumhalogenidy, kvartérní fosfoniumhalogenidy a sulfoniumhalogenidy. Jako organické báze obsahující dusík se hodí alifatické, cykloalifatické, aralifatické a aromatické primární, sekundární a terciární aminy, jakož i heterocyklické dusíkaté báze. Jako příklady lze uvést: primární alifatické aminy s až 12 atomy uhlíku, jako methylamin, ethylamin, n-butylamin, n-oktylamin, n-dodecylamin, hexamethylendiamin, cyklohexylamin, benzylamin; sekundární alifatické aminy s až 12 atomy uhlíku, jako dimethylamin, diethylamin, di-n-propylamin, dicyklohexylamin, pyrrolidin, piperidin, piperazin, morfolin; terciární alifatické aminy, zvláště trialkylaminy vždy s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech, jako triethylamin, tri-n-butylamin, N-methylpyrrolidin, N-methylmorfolin, 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan, chinuklidin; popřípadě substituované primární, sekundární a terciární aromatické aminy, jako anilin, toluidin, naftylamin, N-methylanilin, difenylamin a N,N-diethylanilin; dále pyridin, pikolin, indolin a chinolin.

Jako kvartérní fosfoniumhalogenidy přichází v úvahu například: hexadecyltributylfosfoniumbromid, methyl- a ethyl-trifenyfosfoniumbromid; jako sulfoniumhalogenidy přicházejí v úvahu například trimethylsulfoniumjodid.

Výhodné jsou soli vzorce



v němž

M znamená fluor, brom nebo jod, zejména chlor,

Q₄ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo naftyllovou skupinu a

Q₅, Q₆ a Q₇ znamenají nezávisle na sobě vodík, nebo alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, jakož i N-alkylpyridiniumha-

logenidy s 1 až 18 atomy uhlíku v alkylu, zvláště příslušné chloridy.

Jako příklady takových solí lze uvést:

chlorid amonný,
bromid amonný,
hydrochlorid methylaminu,
cyklohexylaminhydrochlorid,
anilinhydrochlorid,
dimethylaminhydrochlorid,
di-isobutylaminhydrochlorid,
triethylaminhydrochlorid,
triethylaminhydrobromid,
tri-n-oktylaminhydrochlorid,
benzyltrimethylaminhydrochlorid,
tetramethyl-,
tetraethyl-,
tetra-n-propyl-,
tetra-n-butylamoniumchlorid,
-bromid a -jodid,
trimethylhexadecylamoniumchlorid,
benzyltrimethylhexadecylamoniumchlorid,
benzyltrimethyltetradecylamoniumchlorid,
benzyltrimethyl-,
-triethyl- a -tri-n-butylamoniumchlorid,
n-butyl-tri-n-propylamoniumbromid,
oktadecyltrimethylamoniumbromid,
fenyltrimethylamoniumbromid nebo
-chlorid,
hexadecylpyridiniumbromid a
-chlorid.

Jako přídavné kokatalyzátory lze používat halogenidy alkalických kovů, jako je jodid draselný, jodid sodný, jodid lithný, bromid draselný, bromid sodný, bromid lithný, chlorid draselný, chlorid sodný, chlorid lithný, fluorid draselný, fluorid sodný a fluorid lithný.

Tyto kokatalyzátory katalyzují reakci také v nepřítomnosti shora uvedených amoniových solí, avšak potom je výhodná přísada polyetherů s otevřeným řetězcem nebo makrocyclických polyetherů (Crown-etherů) pro rychlý průběh reakce. Jako příklady takovýchto Crown-etherů lze uvést:

15-crown-5,
18-crown-6,
dibenzo-18-crown-6,
dicyklohexyl-18-crown-6,
5,6,14,15-dibenzo-7,13-diaza-1,4-dioxacyklopentadeca-5,14-dien.

Množství použitého katalyzátoru se může měnit v širokých mezích. V mnoha případech postačí, když je katalyzátor přítomen ve stopách. Obecně se však katalyzátor používá výhodně v množství od asi 0,1 do 15 hmotnostních procent, vztaheno na sloučeninu vzorce VI.

Přesmyk je možno provádět jak v tavenině, tak i v inertním organickém rozpouštědle.

Reakční teploty pro přesmyk v tavenině

se pohybují obecně mezi 60 a 150 °C, zejména mezi asi 80 a 130 °C.

Pro přesmyk v tavenině se hodí jako katalyzátory především shora uvedené organické báze, zejména trialkylaminy vždy s 1 až 8 atomy uhlíku v alkylových částech; dále soli halogenvodíkových kyselin s amoniakem nebo s organickými dusíkatými bázi, jako jsou trialkylaminhydrochloridy a -bromidy vždy s 1 až 8 atomy uhlíku v alkylových částech a zcela zvláště tetraalkylamoniumhalogenidy, především -chloridy, -bromidy a -jodidy, vždy s 1 až 18 atomy uhlíku v alkylových částech.

Vhodnými inertními organickými rozpouštědly jsou například:

popřípadě nitrované nebo halogenované alifatické, cykloalifatické nebo aromatické uhlovodíky, jako n-hexan, n-pentan, cyklohexan, benzen, toluen, xyleny, nitrobenzen, chloroform, tetrachlormethan, trichlorethylen, 1,1,2,2-tetrachlorethan, nitromethan, chlorbenzen, dichlorbenzeny a trichlorbenzeny;

níže alifatické alkoholy, jako například alkoholy s až 6 atomy uhlíku, jako je methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanoly a pentanoly;

alifatické dioly, jako ethylenglykol a diethylenglykol;

ethylenglykolmonoalkylethery a diethylenglykolmonoalkylethery vždy s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech, jako je ethylenglykolmonomethyl- a -monoethyl-ether, diethylenglykolmonomethyl- a -monoethyl-ether;

cyklické amidy, jako N-methyl-2-pyrrolidon, N-acetyl-2-pyrrolidon a N-methyl-ε-kaprolaktam;

amidy kyseliny uhličitě, jako tetramethylmočovina a dimorfolinokarbonyl;

amidy fosforité kyseliny, kyseliny fosforečné, kyseliny fenyfosfonové nebo alifatických fosfonových kyselin s 1 až 3 atomy uhlíku v kyselinové části, jako je triamid kyseliny fosforečné, tris(dimethylamid)kyseliny fosforečné, trimorfolid kyseliny fosforečné, tripyrrolinid kyseliny fosforečné, bis(dimethylamid)morfolid kyseliny fosforečné, tris(dimethylamin) kyseliny fosforité, tetramethyldiamid methansulfonové kyseliny;

amidy kyseliny sírové, alifatických nebo aromatických sulfonových kyselin, jako tetramethylsulfamid, dimethylamid methansulfonové kyseliny nebo amid p-toluensulfonové kyseliny;

rozpouštědla obsahující síru, jako jsou organické sulfony a sulfoxidy, například dimethylsulfoxid a sulfolan;

alifatické a aromatické nitrily, 3-alkoxypropionitrily, alifatické ketony, alkyl- a alkoxyalkyestery alifatických monokarboxylových kyselin, cyklické ethery, dialkylethery, N,N-disubstituované amidy alifatických monokarboxylových kyselin a ethylenglykol- a diethylenglykoldialkylethery dále zmíněného typu pro reakční stupeň 1).

Pro přesmyk v přítomnosti kyselého katalyzátoru se používá s výhodou polárních rozpouštědel, zejména nižších alkoholů, jako methanolu, ethanolu a butanolů, N,N-dialkylamidů alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 3 atomy uhlíku v kyselinové části zvláště N,N-dimethylformamidu nebo dialkylsulfoxidů, jako je dimethylsulfoxid.

V aprotických, silně polárních rozpouštědlech, jako jsou shora zmíněné N,N-disubstituované amidy alifatických monokarboxylových kyselin, cyklické amidy, amidy kyseliny uhličitě, amidy fosforité kyseliny, fosforečné kyseliny, fenyfosfonové kyseliny nebo alifatických fosfonových kyselin, amidy sírové kyseliny nebo alifatických nebo aromatických sulfonových kyselin, jakož i dialkylsulfoxidy, jako je dimethylsulfoxid, probíhá reakce také bez přidavku báze nebo kyseliny. V těchto případech působí rozpouštědlo jako katalyzátor.

Obecně se však při přesmyku při přítomnosti inertního organického rozpouštědla přidává katalyzátor, výhodně organická báze s hodnotou pK_a vyšší než 9, zejména trialkylaminy vždy s 1 až 8 atomy uhlíku v alkylových částech, jako je triethylamin, tri-n-butylamin a tri-n-oktylamin; dále halogenovodíkové kyseliny, zvláště kyselina chlorovodíková a kyselina bromovodíková, jakož i tetraalkylamoniumhalogenidy, zvláště -chloridy, -bromidy a -jodidy, vždy s 1 až 18 atomy uhlíku v alkylových částech.

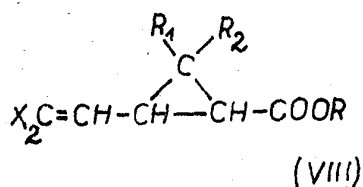
Zvláště výhodnými rozpouštědly jsou alifatické alkoholy s 1 až 4 atomy uhlíku, toluen, xyleny, chlorbenzen, dioxan, acetonitril, 3-methoxypropionitril, ethylenglykoldiethyl-ether a di-isopropylketon.

Reakční teploty pro přesmyk v přítomnosti inertního organického rozpouštědla se pohybují obecně mezi asi 0 a 150 °C, výhodně mezi asi 80 a 130 °C.

Postupem podle vynálezu se dávají k dispozici nové, v poloze 3 substituované, jakožto meziprodukty pro výrobu v poloze 3 substituovaných derivátů 2-(2',2'-halogenvinyl)-cyklopropankarboxylových kyselin vhodné 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-ony vzorce I, vycházejíce ze snadno dostupných výchozích látek, jednoduchou cestou a v dobrém výtěžku. Postup podle vynálezu se hodí zejména pro výrobu v poloze 3 substituovaných 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-4-halogencyklobutan-1-onů vzorce I. Průběh postupu podle vynálezu je mimořádně překvapivý a zcela nepředpokladatelný, protože při reakci chloridu 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny vzorce II popřípadě halogenketenu, který z této sloučeniny vzniká odštěpením chlorovodíku in situ, s olefinem vzorce III vzniká nejdříve 2-(2',2'-trihalogenethyl)-2-halogencyklobutan-1-on vzorce IV, který je nevhodný pro další přeměnu na v poloze 3 substituovaný derivát 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny, a který se potom převádí novým, u cyklobutanonů monohalogenovaných v po-

lože α dosud nepozorovaným přesmykem na 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I, který je vhodný pro další přeměnu na v poloze 3 substituovaný derivát 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny.

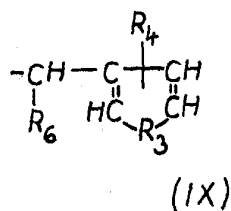
V poloze 3 substituované 2-(2',2'-dihalogenvinyl)-cyklopropankarboxylové kyseliny a jejich insekticidně účinné estery, které jsou vyrobitelné z nových 2-(2',2',2'-trihalogen)-4-chlorcyklobutan-1-onů vzorce I, lze charakterizovat následujícím vzorcem VIII



v němž

X, R₁ a R₂ mají význam uvedený pod vzorcem I a

R znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce IX



v němž

R₃ znamená kyslík, síru nebo vinylenovou skupinu,

R₄ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylovou skupinu, fenoxyskupinu nebo fenylmerkaptoskupinu,

R₅ znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R₆ znamená vodík, kyanoskupinu nebo ethinylovou skupinu nebo, když jeden ze zbytků R₁ a R₂ znamená methylovou skupinu a druhý znamená vodík nebo methylovou skupinu, R₃ znamená vinylenovou skupinu, R₄ znamená fenoxyskupinu a R₅ znamená vodík, pak znamená také alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku.

Deriváty 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce VIII, v němž R znamená skupinu vzorce IX, se hodí k potírání nejrozličnějších živočišných nebo rostlinných škůdců zejména hmyzu. Vlastnosti, aplikační oblasti a formy použití těchto účinných látek jsou popsány v literatuře [srov. např. Nature, 246, 169–170 (1973); Nature, 248, 710–711 (1974); Proceedings 7th British Insecticide and Fungicide Conference, 721–729 (1973); Proceedings 8th British Insecticide and Fungicide Conference, 373–78 (1975); J. Agr. Food Chem. 23, 115 (1973); US patent 3 961 070; DOS 2 553 911. 2 439 177, 2 326 077 a 2 614 648].

Převedení 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-

-halogencyklobutan-1-onů vzorce I na deriváty 2-(2',2'-dihalogenvinyl)-cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce VIII se provádí o sobě známým způsobem zahříváním v přítomnosti vhodnýchází. Vhodnými bázemi jsou například hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, jako je hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid vápenatý a hydroxid barnatý. Jako báze se mohou použít také uhličitany a hydrogenuhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin jako uhličitán vápenatý, uhličitán barnatý, uhličitán draselný, uhličitán sodný, hydrogenuhličitán sodný a hydrogenuhličitán vápenatý. Dále jsou vhodné jako báze alkoxidy obsahující zbytek R podle shora uvedené definice zejména odpovídající alkoxidy sodné a draselné. Použití takových alkoxidů má tu výhodu, že se bezprostředně získají příslušné estery, zatímco při použití hydroxidů alkalických kovů a kovů alkalických zemin se nejdříve získají soli 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny tvořené s těmito bázemi. Tyto soli se mohou však rovněž jednoduchým a o sobě známým způsobem převést na estery, například převedením na příslušný chlorid kyseliny a reakcí s alkoholem odvozeným od zbytku R.

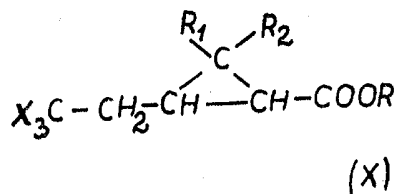
Převedení 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-onu vzorce I na derivát 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce VIII se podle druhu použité báze provádí účelně ve vodném, vodně organickém nebo organickém prostředí. Jestliže se jako báze použije uhličitánu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, pak se reakce provádí ve vodném nebo vodně organickém prostředí. Také reakce v přítomnosti hydroxidů alkalických kovů nebo hydroxidů kovů alkalických zemin a hydrogenuhličitanů alkalických kovů se provádí výhodně ve vodném nebo ve vodně organickém prostředí. Přitom se po okyselení reakční směsi, například přidáním koncentrované kyseliny chlorovodíkové, získají volné 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce VIII (R = H).

Vhodnými rozpouštědly pro reakci 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-onů vzorce I na deriváty 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce VIII ve vodněorganickém nebo organickém prostředí jsou nižší alkoholy například takové s 1 až 6 atomy uhlíku, benzylalkohol, alifatické nebo cyklické ethery, jako diethylether, di-n-propylether, di-isopropylether, tetrahydrofuran a dioxan, jakož i alifatické, cykloalifatické nebo aromatické uhlovodíky, jako n-pentan, n-hexan, cyklohexan, benzen, toluen a xyleny.

Reakce 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-onů vzorce I na deriváty 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce VIII se obecně pro-

vádí při teplotě varu zvoleného reakčního prostředí. Zvláště vhodné jsou reakční teploty mezi 40 a 120 °C.

Při převedení 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-onu vzorce I na deriváty 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce VIII vznikají intermediárně příslušné deriváty 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce X



v němž

R, R₁, R₂ a X mají shora uvedený význam, jako meziprodukty. Tyto produkty se mohou tvořit, jestliže se reakční teplota udržuje pod 40 °C a/nebo používá-li se nadbytku báze. Tyto meziprodukty přecházejí při teplotách nad 40 °C za přídavku další báze za odštěpení sloučeniny HX na odpovídající deriváty 2-(2',2'-dihalogenvinyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce VIII.

Deriváty 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)cyklopropankarboxylové kyseliny vzorce X se mohou vyrábět také ozářením ultrafialovým světlem, popřípadě za přídavku obvyklých sensibilizátorů (například ketonů, jako acetonu, cyklohexanonu, benzofenonu, acetofenonu a vyšších alkylaryketonů, thioxanthonu, atd.), v přítomnosti činidel obsahujících hydroxylové skupiny, které mohou současně sloužit jako rozpouštědla, fotochemicky z 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-onů vzorce I. Činidly, která obsahují hydroxylové skupiny, jsou například alkanoly, jako methanol, ethanol atd. a především voda.

Postup podle vynálezu se blíže objasňuje pomocí následujících příkladů.

Příklad 1

a) Příprava chloridu 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny 452,5 g (5 mol) chloridu akrylové kyseliny

452,5 gramu (5 mol) chloridu akrylové, 1,5 litru tetrachlormethanu, 1,5 litru acetonitrilu a 30 g chloridu měďnatého se udržuje po dobu 24 hodin při 115 °C. Reakční směs se zfiltruje a čirý filtrát se odpaří ve vakuu vodní vývěvy. Zbytek se destiluje. Získá se 922 g (76 % teorie) chloridu 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny o teplotě varu 78 až 80 °C/1,463 kPa.

IČ-spektrum (CHCl₃) v cm⁻¹:
1780 (C = O).

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃) v ppm:
3,16 až 3,94 (m, 2H, CH₂);
4,84 až 4,96 (m, 1H, CH).

Chlorid 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny se může vyrobit následujícím způsobem:

90,5 g (1 mol) chloridu akrylové kyseliny, 0,5 l tetrachlormethanu, 0,2 litru butyronitrilu a 3 g práškové mědi se zahřívá 20 hodin na 115 °C. Reakční směs se zfiltruje a filtrát se odpaří. Zbytek se destiluje. Získá se 167,8 g (69 % teorie) chloridu 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny; teplota varu 80 až 81 °C/1,596 kPa. Spektroskopická data jsou shodná s daty chloridu 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny, který byl vyroben podle odst. 1.

Nahradí-li se při jinak stejném pracovním postupu prášková měď chloridem měďným a butyronitril 3-methoxypropionitrilem, pak se získá chlorid 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny ve výtěžku 71 % teorie.

226 g (1 mol) 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny [která byla připravena podle izraelského patentního spisu 18 771; CA, 63, 13 089e (1965)], 600 g thionylchloridu a 1 ml N,N-dimethylformamidu se zahřívá po dobu 2 hodin na teplotu 59 °C a po dobu 2 hodin na teplotu 75 °C. Po odpaření nadbytečného thionylchloridu se zbytek destiluje. Získá se 227,6 g (93 % teorie) chloridu 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny. Teplota varu 90 až 91 °C/1,995 kPa.

145,9 g (1,5 mol) 1,1-dichlorethylenu, 147,4 g (1 mol) dichloracetylchloridu, 200 ml acetonitrilu s 3 g chloridu měďnatého se zahřívá 8 hodin na 130 °C. Reakční směs se odpaří a zbytek se frakčně destiluje. Získá se chlorid 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny ve formě bezbarvé kapaliny. Teplota varu 78 až 80 °C/1,463 kPa. Spektroskopická data získané látky jsou identická se spektroskopickými daty chloridu 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny, který byl získán podle odst. 1.

b) Příprava 2-chlor-2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethylcyklobutan-1-onu

Do autoklávu se k 122 g (0,5 mol) chloridu 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny v 600 mililitrech cyklohexanu natlačí 280 g isobutylenu. Při 65 °C se během 4 hodin čerpáním přivede roztok 51 g (0,5 mol) triethylaminu v 500 ml cyklohexanu. Potom se reakční směs udržuje ještě 3 hodiny při teplotě 65 °C.

Vyloučený hydrochlorid triethylaminu se odfiltruje a filtrát se odpaří. Přítomné krystaly se odfiltrují. Získá se 79,4 g 2-chlor-2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethylcyklobutan-1-on o teplotě tání 75 až 76 °C (60 % teorie).

IČ-spektrum (CHCl₃) v cm⁻¹:
1805 (C = O).

¹H-NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃) v ppm:
1,42 a 1,45 (vždy 1s, 6H, vždy 1 CH₃);
2,91 až 3,28 (m, 2H, CH₂);
3,37 až 3,76 (m, 2H, CH₂).

^{13}C -NMR-spektrum (CDCl_3) v ppm:

196 (s, CO);
95,3 (s, CH_3);
80,8 (s, C—2);
57,0 (t, CH_2);
56,4 (t, CH_2);
37,9 (s, C—3);
25,1 (q, CH_3);
28,8 (q, CH_3).

Elementární analýza pro $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}$
(263,98):

vypočteno:
36,40 % C, 3,82 % H, 6,02 % O,
53,72 % Cl;

nalezeno:
36,4 % C, 3,9 % H, 6,2 % O,
53,5 % Cl.

c) Výroba 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethyl-4-chlorcyklobutan-1-onu

132 g (0,5 mol) získaného 2-chlor-2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethylcyklobutan-1-onu se rozpustí v 700 ml toluenu, přidá se 1 ml triethylaminu a směs se vaří pod zpětným chladičem. Po 13 hodinách reakční doby se znovu přidá 1 ml triethylaminu a směs se dále vaří 7 hodin. Po ochlazení se reakční směs promyje nejdříve zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a potom vodou, vysuší se a odpaří. Ztuhlý zbytek, který je podle chromatografie na tenké vrstvě jednotným produktem (124 g, 94 % teorie) se překrystaluje z n-hexanu. Získá se 105,8 g 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethyl-4-chlorcyklobutan-1-onu, teplota tání 56 až 57 °C.

IČ-spektrum (CHCl_3) v cm^{-1} :
1800 (C = O).

^1H -NMR-spektrum (100 MHz, CDCl_3) v ppm:

4,77 (d, $J = 2$ Hz, 1H, H na C—4);
3,47 (m, 1H, H na C—2);
2,73 až 3,26 (m, 2H, CH_2);
2,73 až 3,26 (m, 2H, CH_2);
2,63 (s, 3H, CH_3);
1,14 (s, 3H, CH_3).

^{13}C -NMR-spektrum (CDCl_3) v ppm:

197,0 (s, CO);
97,8 (s, CCl_3);
69,4 (d, C—4);
60,6 (d, C—2);
49,5 (t, $\text{CH}_2\text{—CCl}_3$);
36,8 (s, C—3);
27,4 (q, CH_3);
18,6 (q, CH_3).

Elementární analýza pro $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}$
(263,98):

vypočteno:

36,40 % C, 3,82 % H, 6,02 % O,
53,72 % Cl;

nalezeno:

36,6 % C, 3,8 % H, 6,2 % O,
53,6 % Cl.

Shora uvedená sloučenina se může vyrobit také následujícím způsobem:

2,64 g (0,01 mol) 2-chlor-2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethylcyklobutanonu se míchá s 220 mg (0,0008 mol) tetra-n-butylamoniumchloridu při 124 °C během 6,5 hodiny. Získaná tavenina se vyvaří s horkým n-hexanem a zfiltruje se na čirý filtrát. Při ochlazení filtrátu se vyloučí 2,19 g (83 % teorie) -(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethyl-4-chlor-cyklobutan-2-onu, teplota tání 53 až 56 °C.

d) Příprava 2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny

Do 150 ml 10% roztoku hydroxidu sodného se přidá 13,2 g (0,05 mol) 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethyl-4-chlorcyklobutan-1-onu a směs se intenzivně míchá. Po 5 minutách vznikne čirý roztok, který se zahřívá 1 hodinu na 100 °C (teplota lázně). Reakční roztok se promyje diethyletherem, za chlazení se okyselí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a provede se extrakce diethyletherem. Etherická fáze se promyje vodou, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří se. Pevný zbytek (10,35 g) sestává podle NMR-spektra z 80 % hmotnostních cis a 20 % hmotnostních trans-2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny. Krystalizace z n-hexanu skýtá čistou cis-kyselinu. Teplota tání 85 až 87 °C.

IČ-spektrum (CHCl_3) v cm^{-1} :

1710 (CO), 1625 (C=C).

NMR-spektrum (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$) v ppm:

1,30 (s, 6H, 2 $\times$ CH_3);
1,85 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, HC—1);
2,02—2,19 (m, 1H, HC—2);
6,17 (d, $J = 8$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CCl}_2$).

Příklad 2

Do autoklávu o obsahu 6,3 litru se předloží 421 g propylenu, 244 g (1 mol) chloridu 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny a 1,25 litru cyklohexanu. Při 50 °C se čerpadlem přivede během 4 hodin roztok 101 g (1 mol) triethylaminu v 1 litru cyklohexanu a poté se reakční směs udržuje 3 hodiny na teplotě 50 °C. Reakční směs se zfiltruje a získaný filtrát se promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a potom vodou, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek krystaluje z n-hexanu. Získá se 77,2 g 2-chlor-2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3-methylcyklobutan-1-onu, teplota tání 80 až 81 °C.

IČ-spektrum (CHCl_3) v cm^{-1} :
1785 (CO).

^1H -NMR-spektrum (100 MHz, CDCl_3) v ppm:
3,28–3,73 (m, 3H);
2,65–2,95 (m, 2H);
1,43 (d, $J=6,5$ Hz, 3H, CH_3).

^{13}C -NMR-spektrum (CDCl_3) v ppm:
196,5 (s, CO);
95,1 (s, CCl_3);
77,8 (s, C–2);
55,3 (t, $\text{CH}_2\text{—CCl}_3$);
50,9 (t, C–4);
38,1 (d, C–3);
15,8 (q, CH_3).

50 g (0,2 mol) získaného 2-chlor-2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3-methylcyklobutan-1-onu v 500 ml toluenu se smísí s přísávkem 1 ml triethylaminu a směs se míchá 18 hodin při teplotě lázně 120 °C. Reakční směs se po ochlazení zfiltruje a čirý filtrát se nejprve promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a potom vodou, krátce se povarí s aktivním uhlím, znovu se zfiltruje a odpaří se. Destilace zbytku skýtá 38,7 g (77 % teorie) 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3-methyl-4-chlorcyklobutan-1-onu, teplota varu 130 až 131 °C/1,596 kPa.

IČ-spektrum (CHCl_3) v cm^{-1} : 1805 (CO).

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl_3) v ppm:
1,20 (d, $J=7$ Hz, 0,6H, CH_3);
1,46 (d, $J=7$ Hz, 0,45 H, CH_3);
1,66 (d, $J=6,5$ Hz, 1,95 H, CH_3);
2,1–3,5 (m, 4H);
4,55 (dd, $J=8$ a 2 Hz, 0,65 H, CH);
5,00 (dd, $J=9$ a 2,5 Hz, 0,15 H, CH);
5,15 (dd, $J=9$ a 1,5 Hz, 0,2 H, CH).

Podle NMR-spektra a plynového chromatogramu sestává tato sloučenina ze 3 stereoisomerů v hmotnostním poměru 13 : 4 : 3.

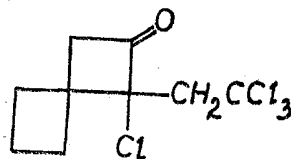
10,5 g získaného 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3-methyl-4-chlorcyklobutan-1-onu se míchá se 100 ml 10% roztoku hydroxidu sodného 50 minut. Potom se vzniklý roztok zahřívá 1 hodinu na 100 °C. Reakční směs se potom promyje diethyletherem a opatrně se okyslí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Poté se provede extrakce diethyletherem. Etherický extrakt se promyje vodou, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří se. Získá se 2-(2',2'-dichlorvinyl)-3-methylcyklopropan-1-karboxylová kyselina. Teplota tání 75 až 78 °C (po překrystalování z n-hexanu).

IČ-spektrum (KBr) v cm^{-1} :
1685 (C = O), 1625 (C = C).

NMR-spektrum (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$) v ppm:
1,25 (D, $J=5,5$ Hz, 3H, CH_3);
1,54–2,18 (m, 3H);
3,96 (d, $J=8$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CCl}_2$).

Příklad 3

Roztok 25,3 g (0,25 mol) triethylaminu v 50 ml n-hexanu se v průběhu 7 hodin přikape za míchání k roztoku 25 g (0,37 mol) methylencyklobutanu a 61,1 g (0,25 mol) chloridu 2,4,4,4-tetrachlormáslé kyseliny v 200 ml n-hexanu, který je udržován za varu pod zpětným chladičem. Po dalších dvou hodinách míchání pod zpětným chladičem se ještě horká reakční směs zbaví filtrací vzniklé amonné soli. Filtrát se zahustí asi na 1/3 původního objemu. Při ochlazení se vyloučí v krystalické formě 1-chlor-1-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,3]heptan-2-on vzorce

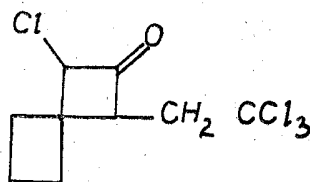


o teplotě tání 93 až 94 °C.

IČ-spektrum (CCl_4) v cm^{-1} :
1790 (C = O).

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl_3) v ppm:
1,70 až 2,80 (m, 6H);
3,15 až 3,60 (m, 4H).

Roztok 27,6 g (0,1 mol) získaného 1-chlor-1-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,3]heptan-2-onu ve 100 ml toluenu se společně s 0,93 gramy (5 mmol) tributylaminu zahřívá po dobu 9 hodin k varu pod zpětným chladičem. Potom se reakční směs odpaří a zbytek se destiluje ve vakuu. Získá se 1-chlor-3-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,3]heptan-2-on vzorce



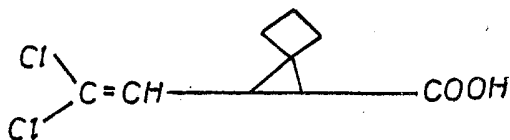
ve formě mírně nažloutlého oleje. Teplota varu 85 až 90 °C/0,7 Pa.
 $n_D^{20} = 1,5242$.

IČ-spektrum (film) v cm^{-1} :
1795 (C = O).

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl_3) v ppm:
1,80 až 3,85 (m, 9H);
4,68, 4,93 (vždy jeden d, společně 1 H).

11,0 g (40 mmol) získaného 1-chlor-3-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,3]heptan-2-onu se míchá společně s 95 ml (asi 240 mmol) 10% roztoku hydroxidu sodného po dobu 6 hodin při 95 °C. Po ochlazení se směs promyje několika podíly diethyletheru, okyslí se kyselinou sírovou a extrahuje se diethyletherem. Etherické extrakty se po vysušení síra-

nem sodným odpaří. Filtrací zbytku z 10-násobného hmotnostního množství silikagelu (eluční činidlo směs n-hexanu a diethyletheru v objemovém poměru 1:1) odstraní nepatrné množství silně polárních nečistot. Po zahuštění filtrátu se získá 2-(2',2'-dichlorvinyl)-spiro[2,3]hexan-1-karboxylová kyselina vzorce



ve formě směsi cis/trans-isomerů 2:1. Teplota tání 121 až 128 °C.

IČ-spektrum (CCl₄) v cm⁻¹:
1705 (C=O).

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃) v ppm:
1,60 až 2,60 (m, 8H);
5,34, 5,97 (vždy 1 d, společně 1H);
11,80 až 11,50 (široký s, 1H).

Příklad 4

Do autoklávu se k 122 g (0,5 mol) chloridu 2,4,4,4-tetrachlormáslé kyseliny v 600 mililitrech cyklohexanu natlačí 280 g isobutylenu. Při 65 °C se během 4 hodin čerpadlem přivede 51 g (0,5 mol) triethylaminu v 500 ml cyklohexanu. Přitom se reakční směs udržuje 3 hodiny při 65 °C a potom se zahřívá 18 hodin na 125 °C. Přitom se celé 3 hodiny přivádí čerpadlem 2,0 g triethylaminu v 50 ml cyklohexanu. Reakční směs se vylije na led, okyselí se kyselinou chlorovodíkovou a provede se extrakce cyklohexanem. Odparek se chromatografuje na 1 kg silikagelu za použití směsi toluenu a cyklohexanu (1:1, objem: objem) jako elučního činidla za účelem odstranění silně polárních nečistot. Filtrát se odpaří a zbytek se nechá vykristalovat z n-hexanu. Získá se 31,8 g 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethyl-4-chlorcyklobutan-1-onu o teplotě tání 56 až 57 °C.

Příklad 5

a) 26,1 g (99 mmol) 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethyl-4-chlorcyklobutanonu se za míchání při teplotě 11 °C přidá ke 260 mililitrům 10% roztoku hydroxidu sodného. Během 2,4 hodiny vystoupí teplota na 28 °C a potom během dalších 2 hodin klesne na 20 °C. Reakční směs se zředí 200 ml vody, promyje se diethyletherem, silně se okyselí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a provede se extrakce diethyletherem. Etherický extrakt se promyje vodou, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří se. Získá se 24,3 g (100 % teorie) světle žlutého zbytku (teplota tání 80 až 81 °C), který se výlučně skládá z cis- a trans-2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny.

ny. Frakční krystalizací nebo sloupcovou chromatografií je možno směs rozdělit na čisté cis- a trans-sloučeniny.

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃/D₂O) v ppm:

2,75—3,33 (m, 2H);
1,50 až 1,97 (m, 2H);
1,32 (s, 2 × CH₃ cis);
1,27 a 1,38 (2 × s, 2 × CH₃ trans).

b) 8,0 g (30,3 mmol) 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethyl-4-chlorcyklobutanonu se ve 400 ml acetonu a 100 ml vody ozařuje přes pyrexové sklo 125 W lampou (Philips HPK) tak dlouho, až již nelze chromatograficky zjistit přítomnost výchozí látky. Reakční směs se odpaří a zbytek se jak popsáno v odstavci a) zpracuje na kyselinu. Získá se 6,95 g (93 % teorie) cis/trans-směsi 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny, jejíž spektroskopická data jsou shodná se spektroskopickými daty směsi, která byla získána podle odstavce a).

c) 24,55 g (0,1 mol) 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny se suspenduje ve 350 ml 10% roztoku hydroxidu sodného a suspenze se míchá při teplotě lázně 100 °C po dobu 4½ hodiny. Reakční roztok se promyje diethyletherem, okyselí se kyselinou chlorovodíkovou. Extrakt se promyje vodou, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří se. Po krystalizaci z n-hexanu se získá 17,55 g (84 % teorie) bezbarvé 2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny.

Příklad 6

Do autoklávu se předloží 145 g (0,5 mol) chloridu 2-brom-4,4,4-trichlormáslé kyseliny, 280 g (5 mol) isobutylenu a 600 ml cyklohexanu. Při 65 °C se po dobu 4 hodin čerpadlem přivádí 51 g (0,5 mol) triethylaminu v 500 ml cyklohexanu. Potom se reakční směs dále míchá 3 hodiny při této teplotě. Reakční směs se zfiltruje, filtrát se odpaří a zbytek se nechá vykristalovat z n-hexanu. Získá se 74,5 g (48 % teorie) 2-brom-2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethylcyklobutanonu ve formě světle béžového prášku. Teplota tání 46 až 49 °C.

IČ-spektrum (CHCl₃) v cm⁻¹:
1885 (CO)

¹H-NMR-spektrum (100 MHz, pyridin-d₅) v ppm:
3,79 (AB, 2H, CH₂);
3,10 (AB, 2H, CH₂);
1,37 a 1,42 (vždy 1s, celkem 6H, vždy CH₃).

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃) v ppm:
196,8 (CO);
95,6 (CCl₃);

74,8 (C—2);
56,5 a 56,3 (vždy CH₂);
38,0 (C—3);
27,4 a 24,7 (vždy CH₃).

20 g (0,065 mol) 2-brom-2-(2',2',2'-trichlor-ethyl)-3,3-dimethylcyklobutanonu a 5 g tetrabutylamoniumbromidu se míchá 30 minut při 80 °C a 10 minut při 100 °C. Ztuhlá tavenina se chromatografuje na silikagelu za použití směsi toluenu a cyklohexanu 1:1 jako elučního činidla. Tímto způsobem se získá 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethyl-4-bromcyklobutanon, který stáním vykrystaluje.

Teplota tání 56 °C.

¹H-NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃) v ppm:

4,99 (d, J = 2 Hz, 1H, H na C—4);
3,58 (X—část ABX, navíc s J = 2 Hz rozštěpeno, 1H, H na C—2);
3,05 (AB—část ABX, 2H, CH₂);
1,22 a 2,67 (vždy 1s, vždy 3H, vždy CH₃).

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃) v ppm:

196,7 (s, CO);
97,7 (s, CCl₃);
60,7 (d, C—2);
59,8 (d, C—4);
50,0 (t, CH₂—CCl₃);
36,4 (s, C—3);
27,6 (q, CH₃);
21,0 (q, CH₃).

K 3,1 g (10,6 mmol) 2-(2',2',2'-trichlor-ethyl)-3,3-dimethyl-4-bromcyklobutanonu se přidá roztok 3,2 g hydroxidu sodného v 70 ml vody a směs se míchá 2 hodiny. Reakční směs se promyje diethyletherem a okyslí se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Tato vodná fáze se extrahuje diethyletherem. Extrakt se promyje vodou, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se nechá vykrystalovat z n-hexanu. Získá se 2,55 g cis-2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny, teplota tání 86 °C.

IČ-spektrum (CHCl₃) v cm⁻¹:
1710 (CO), 1625 (C=C).

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃/D₂O) v ppm:

1,30 (s, 6H, 2 × CH₃);
1,85 (d, J = 8,5 Hz, 1H, HC—1);
2,02 až 2,19 (m, 1H, HC—2);
6,17 (d, J = 8 Hz, 1H, CH=C—Cl₂).

Příklad 7

90,5 g (1 mol) chloridu akrylové kyseliny, 364,8 g (1,1 mol) tetrabrommethanu, 200 mililitrů acetonitrilu a 5,0 g chloridu měďného se zahřívá 6 hodin na 115 °C. Po ochlazení se reakční směs přímo destiluje.

Získá se 136,6 g (33 % teorie) chloridu 2,4,4,4-tetrabrommáslé kyseliny. Teplota varu 135 až 140 °C/1,596 kPa.

350 ml cyklohexanu se nasatí isobutylem při teplotě místnosti (20 až 25 °C). Potom se rozpustí 42,2 g (0,1 mol) chloridu 2,4,4,4-tetrabrommáslé kyseliny v tomto roztoku. Poté se přikape při teplotě místnosti během 2 hodin za míchání a za mírného přivádění proudu isobutylenu 10,1 g (0,1 mol) triethylaminu v 50 ml cyklohexanonu. K získané reakční směsi, která se míchá nejprve 3 hodiny, se přidá voda. Organická vrstva se oddělí, promyje se vodou, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se zfiltruje přes silikagel, (eluční činidlo: směs cyklohexanu a toluenu 1:1, objem: objem). Filtrát se odpaří. Zbytek se nechá vykrystalovat z n-hexanu.

Získá se 2-brom-2-(2',2',2'-tribromethyl)-3,3-dimethylcyklobutanon; teplota tání 61 až 63 °C.

IČ-spektrum (CHCl₃) v cm⁻¹:
1780 (CO).

¹H-NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃) v ppm:

3,97 (AB, 2H, CH₂);
3,13 (AB, 2H, CH₂);
1,51 a 1,61 (vždy 1s, vždy 3H, vždy CH₃).

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃) v ppm:

196,7 (CO);
76,8 (C—2);
60,0 a 56,6 (vždy CH₂);
38,1 (C—3);
31,7 (CBr₃);
27,7 a 25,0 (vždy CH₃).

9,6 g (21,8 mmol) 2-brom-2-(2',2',2'-tribromethyl)-3,3-dimethylcyklobutanonu se míchá s 2,0 g tetrabutylamoniumbromidu 30 minut při 90 °C. Chlazená tavenina se chromatografuje na silikagelu (eluční činidlo: směs toluenu a cyklohexanu 1:1). Získá se 2-(2',2',2'-tribromethyl)-3,3-dimethyl-4-bromcyklobutanon jakožto pomalu krystalizující olej, který se překrystaluje ze směsi diethyletheru a n-hexanu. Teplota tání 91 až 93 °C.

IČ-spektrum (CHCl₃) v cm⁻¹:
1795 (CO).

¹H-NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃) v ppm:

4,96 (d, J = 2 Hz, 1H, H na C—4);
3,12 až 3,67 (ABX, přičemž část X je navíc rozštěpena s J = 2 Hz, 3H, CH₂—CH);
1,18 a 1,67 (vždy 1s, vždy 3H, vždy CH₃).

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃):

196,4 (s, CO);
63,2 (d, C—2);
59,9 (d, C—4);
54,6 (t, CH₂);
38,4 (s, CBr₃);
36,4 (s, C—3);
27,8 a 21,3 (vždy q, vždy CH₃).

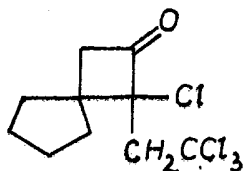
700 mg (1,56 mmol) 2-(2',2',2'-tribromethyl)-3,3-dimethyl-4-bromocyklobutanonu se spolu s roztokem 190 mg hydroxidu sodného v 5 ml vody, ke kterému bylo přidáno 0,5 mililitrů dioxanu, míchá 2 hodiny při teplotě místnosti. Potom se reakční směs míchá 1 hodinu při 80 °C. Čirý roztok se zpracuje obvyklým způsobem na kyselinu. Získá se 410 mg (88 % teorie) cis-2-(2',2'-dibromvinyl)-3,3-dimethylcyklopropylkarboxylové kyseliny.

IČ-spektrum (CHCl₃) v cm⁻¹:
1695 (CO).

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃/D₂O) v ppm:
6,70 (6d, J = 8Hz, 1H, CH—CBr₂);
1,82 až 2,14 (m, 2H);
1,30 a 1,33 (vždy 1s, celkem 6H, vždy CH₃).

Příklad 8

K roztoku 14 g (0,17 mol) methylenicyklopentanu a 26,4 g (0,1 mol) chloridu 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny ve 220 ml cyklohexanu se během 2 hodin za míchání při teplotě 65 °C přikape 10,1 g (0,1 mol) triethylaminu ve 100 ml cyklohexanu. Potom se reakční směs dále míchá 3 hodiny při této teplotě. Reakční směs se promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, potom vodou, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek krystaluje z n-hexanu. Získá se 16,6 g 1-chlor-1-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,4]oktan-2-onu vzorce

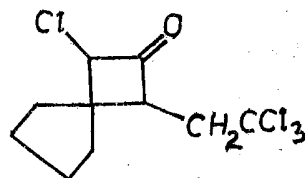


o teplotě tání 70 až 73 °C.

IČ-spektrum (CHCl₃) v cm⁻¹:
1775 (CO).

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃) v ppm:
1,60 až 2,30 (m, 8H);
3,08 (AB, 2H, CH₂);
3,60 (AB, 2H, CH₂).

12,0 g (0,041 mol) 1-chlor-1-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,4]oktan-2-onu se míchá s 3,6 g tetrabutylamoniumpchloridu při teplotě lázně 125 °C. Po 1,5 hodině se reakční směs chromatografuje na silikagelu za použití směsi toluenu a cyklohexanu (1 : 1) jako elučního činidla. Tímto způsobem se získá 9,7 g (81 % teorie) 1-chlor-3-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,4]oktan-2-onu vzorce

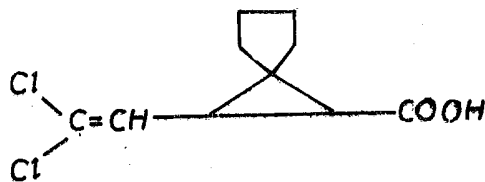


ve formě bezbarvého oleje.

IČ-spektrum (CHCl₃) v cm⁻¹:
1800 (CO)

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃) v ppm:
4,87 (d, J = 2Hz, 1H, CHCl);
3,70 (část X ABX, navíc s rozštěpeným J = 2Hz, 1H, CH);
2,73 až 3,29 (část AB ABX, 2H, CH₂);
1,45 až 2,23 (m, 8H).

4,83 g (16,6 mmol) 1-chlor-3-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,4]oktan-2-onu se přidá k roztoku z 2,0 g hydroxidu sodného ve 40 ml vody a 3 ml dioxanu a směs se míchá 2 hodiny při teplotě místnosti a potom 3 hodiny při teplotě 100 °C. Reakční roztok se promyje diethyletherem a okyselí se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Kyselý roztok se extrahuje diethyletherem. Extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se překrystaluje z n-hexanu. Získá se 3,3 g 2-(2',2'-dichlorvinyl)spiro[2,4]heptan-1-karboxylové kyseliny vzorce



ve formě bílého prášku. Teplota tání 90 až 105 °C.

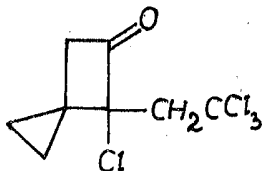
IČ-spektrum (CHCl₃) v cm⁻¹:
1705 (CO), 1620 (C = C).

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃/D₂O) v ppm:
6,15 (d, J = 9Hz, 0,8 H, CH = CCl₂ cis);
5,51 (d, J = 9Hz, 0,2 H, CH = CCl₂ trans);
2,00 až 2,40 (m, 2H);
1,60 až 1,95 (m, 8H).

Příklad 9

Do autoklávu o obsahu 2,5 litru se předloží 33,6 g (0,62 mol) methylenicyklopropanu a 152 g (0,62 mol) chloridu 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny v 620 ml n-pentanu. Při 60 °C se během 6 hodin čerpadlem přivede 62,8 g (0,62 mol) triethylaminu ve 120 mililitrech n-pentanu, a potom se reakční směs udržuje 6 hodin na teplotě 60 °C.

Reakční směs se zfiltruje, odpaří se a zbytek se destiluje ve vakuu. Frakce s rozsahem teploty varu 45 až 80 °C/12 Pa se potom chromatografuje na 250 g silikagelu za použití hexanu obsahujícího 0 až 50 % hmotnostních toluenu jako elučního činidla. Čistě frakce se odpaří, a odparek se destiluje. Získá se 1-chlor-1-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,2]hexan-2-on vzorce

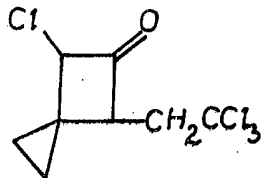


s teplotou varu 70 až 71 °C/10,7 Pa.

IČ-spektrum (CHCl₃) v cm⁻¹:
1776 (CO).

¹H-NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃) v ppm:
0,8 až 1,8 (m, 4H);
2,6 až 3,8 (m, 4H).

Roztok 11,0 g (42 mmol) 1-chlor-1-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,2]hexan-2-onu a 1,17 g (6,3 mmol) tributylaminu v 15 ml toluenu se vaří po dobu 5 hodin pod zpětným chladičem. Po ochlazení se reakční směs zředí n-pentanem. Potom se promyje 2 N roztokem kyseliny sírové a potom nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Zbytek se destiluje ve vakuu. Získá se 1-chlor-3-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,2]hexan-2-on vzorce



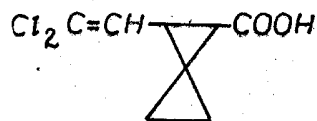
s teplotou varu 60 °C/1,3 Pa.

IČ-spektrum (CCl₄) v cm⁻¹:
1780 (CO).

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃) v ppm:
0,8 až 1,7 (m, 4H);
2,6 až 4,2 (m, 3H);
4,75, 5,15 (vždy jeden d, společně 1 H).

7,1 g (27 mmol) 1-chlor-3-(2',2',2'-trichlorethyl)spiro[3,2]hexan-2-onu se spolu s 54 ml (asi 135 mmol) 10% roztoku hydroxidu sodného zahřívá 2 hodiny k varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se reakční roztok promyje několika podíly diethyletheru, okyselí se kyselinou sírovou a provede se extrakce diethyletherem. Etherické extrakty se odpaří po vysušení síranem sodným. Filtrací na silikagelu (eluční činidlo: diethylether) se odstraní nepatrné množství silně polárních nečistot. Po zahuštění filtrátu se

získá 2-(2',2'-dichlorvinyl)spiro[2,2]pentan-1-karboxylová kyselina vzorce



jako směs cis/trans asi 3 : 1. Teplota tání 77 až 78 °C.

IČ-spektrum (CCl₄) v cm⁻¹:
1675 (CO).

NMR-spektrum (100 MHz, CDCl₃) v ppm:
0,8 až 2,85 (m, 6H);
5,56 a 6,11 (vždy jeden d, společně 1H);
10,8 (široký s, 1H).

Následující příklady popisují výrobu některých insekticidně účinných látek.

Příklad 10

Příprava m-fenoxybenzylesteru 2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny

a) 4,18 g (0,02 mol) 2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny se zahřívá po dobu 3 hodin s 20 ml thionylchloridu na 70 °C. Potom se nadbytečný thionylchlorid odpaří, zbytek se vyjme 100 ml benzenu a znovu se odpaří. Tento odparek [chlorid 2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny] se smísí s přidavkem roztoku 4,0 g (0,02 mol) m-fenoxybenzylalkoholu ve 40 ml absolutního benzenu a směs se zahřívá na 40 °C. Potom se ke směsi přidá během 1 hodiny 2,2 g (0,022 mol) triethylaminu v 10 ml absolutního benzenu přikapáním a reakční směs se dále míchá 1 hodinu při této teplotě. Reakční směs se promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se chromatografuje na silikagelu za použití směsi diethyletheru a n-hexanu jako elučního činidla (objemově 1 : 4). Získá se m-fenoxybenzylester 2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropan-1-karboxylové kyseliny s indexem lomu $n_D^{20} = 1,5628$.

b) 5,28 g (0,02 mol) 2-(2',2',2'-trichlorethyl)-3,3-dimethyl-4-chlorcyklobutan-1-onu, který je rozpuštěn ve 25 ml absolutního dimethoxyethanu, se přikape k roztoku, který sestává z 4,0 g (0,02 mol) m-fenoxybenzylalkoholu, 0,5 g (0,021 mol) hydridu sodného a 40 ml absolutního dimethoxyethanu. Potom se směs míchá 1 hodinu při teplotě 45 °C, k reakční směsi se potom přidá 2,25 g (0,02 mol) terc. butoxidu draselného a směs se vaří 3 hodiny pod zpětným chladičem. Po vylití reakční směsi do vody se směs okyselí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a provede se extrakce benze-

nem. Extrakt se odpaří a odparek se chromatografuje na silikagelu za použití směsi diethyletheru a n-hexanu jako elučního činidla (objemově 1:4). Získá se m-fenoxybenzylester 2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny ve formě viskózního oleje, který má stejné vlastnosti jako látka, která byla získána podle odst. a).

Příklad 11

β -Kyan-m-fenoxybenzylester cis-2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny

a) 10 g [0,047 mol] cis-2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny se ve 100 ml benzenu míchá s 12,1 mililitrem [0,141 mol] oxalylchloridu 24 hodin při teplotě místnosti. Po odpaření reakčního roztoku se hnědý zbytek destiluje za sníženého tlaku. Získá se 9,1 g čiré kapaliny o teplotě varu 50 °C/5,4 Pa. 3,0 g této čiré kapaliny se rozpustí ve 30 ml toluenu a přidají se 2 ml pyridinu. Při teplotě místnosti se přikape 2,9 g α -kyan-m-fenoxybenzylalkoholu ve 20 ml toluenu, a reakční směs se potom dále míchá 16 hodin při teplotě místnosti. K reakční směsi se přidá nejdříve za účelem promývání voda, potom se promyje nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a potom roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří

se. Zbytek se chromatografuje na silikagelu za použití směsi diethyletheru a n-hexanu (1:2) jako elučního činidla. Získá se čistý α -kyan-m-fenoxybenzylester cis-2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny jako směs diastereoisomerů.

NMR-spektrum (60 MHz, CDCl_3) v ppm:

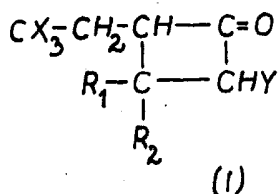
1,20 až 1,43 (m, 6H, CH_3);
1,67 až 2,35 (m, 2H, $2 \times \text{CH}$);
6,25 (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}-\text{CCl}_2$), 6,40 a
6,45 (vždy 1 s, vždy 0,5 H, $\text{CH}-\text{CN}$);
6,98 až 7,65 (m, 9H).

Příklad 12

K roztoku 22,75 g [0,1 mol] surového chloridu 2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny [připraveného podle příkladu 1a)] a 21,5 g [0,1 mol] 3-fenoxy- α -hydroxyethylbenzenu ve 250 ml absolutního toluenu se při teplotě místnosti přikape 7,8 g [0,1 mol] absolutního pyridinu. Reakční směs se míchá 15 hodin při teplotě místnosti (20 až 25 °C), promyje se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, potom vodou, vysuší se (síranem sodným) a odpaří se. Zbytek se chromatografuje na silikagelu za použití směsi n-hexanu a diethyletheru jako elučního činidla (objemově 1:1). Získá se α -methyl-m-fenoxybenzylester 2-(2',2'-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny ve formě bezbarvého oleje s indexem lomu $n_D^{20} = 1,563$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-onů obecného vzorce I

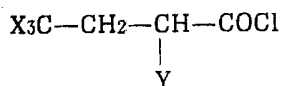


v němž

jeden ze zbytků R_1 a R_2 znamená methylovou skupinu a druhý z těchto zbytků znamená vodík nebo methylovou skupinu nebo R_1 a R_2 společně představují alkylenovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku a

X a Y znamenají vždy chlor nebo brom, přičemž však, když

X znamená brom, Y musí vždy rovněž znamenat brom, vyznačující se tím, že se na chlorid 2,4,4,4-tetrahalogenmásečné kyseliny obecného vzorce II

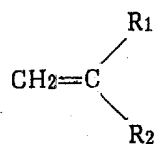


(II),

v němž

X a Y mají význam uvedený pod vzorcem I,

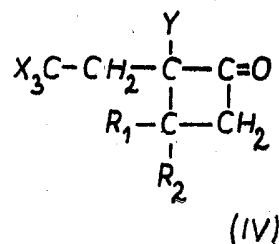
v přítomnosti organické báze působí olefinem obecného vzorce III



(III),

v němž

R_1 a R_2 mají význam uvedený pod vzorcem I, za vzniku 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-2-halogencyklobutan-1-onu obecného vzorce IV



v němž

R₁, R₂, X a Y mají význam uvedený pod vzorcem I,

a tato sloučenina se potom v přítomnosti katalyzátoru přesmykne na 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako chlorid 2,4,4,4-tetrahalogen-másečné kyseliny vzorce II používá chlorid 2,4,4,4-tetrachlormásečné kyseliny.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látka používá olefin vzorce III, v němž jeden ze zbytků R₁ a R₂ znamená methylovou skupinu a druhý znamená vodík nebo methylovou skupinu nebo R₁ a R₂ společně znamenají alkylenovou skupinu se 2 až 3 atomy uhlíku.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako olefinu vzorce III používá isobutylenu.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako olefin vzorce III používá methylenocyklopropan.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce chloridu 2,4,4,4-tetrahalogen-másečné kyseliny vzorce II s olefinem vzorce III provádí v přítomnosti pyridinu nebo trialkylaminu vždy s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových zbytcích a v přítomnosti inertního organického rozpouštědla.

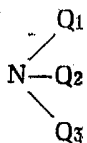
7. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce chloridu 2,4,4,4-tetrahalogen-másečné kyseliny vzorce II s olefinem vzorce III provádí v přítomnosti triethylaminu.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako katalyzátoru pro přesmyk 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-2-halogencyklobutan-1-onu vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I používá anorganické nebo organické protonové kyseliny.

9. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako katalyzátoru pro přesmyk 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-2-halogencyklobutan-1-onu vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I používá halogenovodíkové kyseliny.

10. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako katalyzátoru pro přesmyk 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-2-halogencyklobutan-1-onu vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I používá organické báze.

11. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako katalyzátoru pro přesmyk 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-2-halogencyklobutan-1-on vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I používá aminu obecného vzorce



v němž

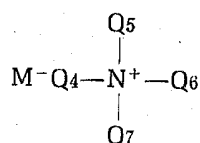
Q₁ znamená alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 6 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu a

Q₂ a Q₃ znamenají nezávisle na sobě vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku.

12. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako katalyzátoru pro přesmyk 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-2-halogencyklobutan-1-onu vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I používá soli protonových kyselin s amoniakem, dusíkatými organickými bázemi nebo kvartérních amoniových solí.

13. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako katalyzátoru pro přesmyk 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-2-halogencyklobutan-1-on vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I používá soli halogenovodíkové kyseliny s alifatickým, cykloalifatickým, aralifatickým nebo aromatickým primárním, sekundárním nebo terciárním aminem nebo s heterocyklickou dusíkatou bází.

14. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako katalyzátoru pro přesmyk 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-2-halogencyklobutan-1-onu vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I používá soli vzorce



v němž

M znamená fluor, brom nebo jod, zejména chlor,

Q₄ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo naftylovou skupinu a

Q₅, Q₆ a Q₇ znamenají nezávisle na sobě vodík, nebo alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy, nebo N-alkylpyridiniumhalogenidu s 1 až 18 atomy uhlíku v alkylové skupině.

15. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se přesmyk 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-2-halogencyklobutan-1-onu vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I provádí při teplotách mezi 80 až 130 °C.

16. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se přesmyk 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-2-halogencyklobutan-1-onu vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalo-genethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I provádí v tavenině při teplotě mezi 80 a 130 °C v přítomnosti trialkylaminu vždy s 1 až 8 atomy uhlíku v alkylových zbytcích nebo tetraalkylamonium-

halogenidu s 1 až 18 atomy uhlíku v alkylových zbytcích.

17. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se přesmyk 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-2-halogencyklobutan-1-onu vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I provádí v přítomnosti inertního rozpouštědla.

18. Způsob podle bodu 1, vyznačující se

tím, že se přesmyk 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-2-halogencyklobutan-1-onu vzorce IV na 2-(2',2',2'-trihalogenethyl)-4-halogencyklobutan-1-on vzorce I provádí v alifatickém alkoholu s 1 až 4 atomy uhlíku, toluenu, xylenu, chlorbenzenu, dioxanu, acetonitrilu, 3-methoxypropionitrilu, ethylenglykolu, diethyletheru nebo diisopropylketonu jako rozpouštědla.