

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

106418

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.09.75 (P. 183065)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.77

Opis patentowy opublikowano: 25.09.1980

Int. Cl.² C07C 49/27
C07C 49/45

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij
B. V., Haga (Holandia)

Sposób wytwarzania cyklobutanonów i cyklobutenonów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cyklobutanonów lub cyklobutenonów zawierających w pozycji α podstawnik chlorowcowy.

Znany jest sposób wytwarzania pochodnych α, α -dwuchlorowcobutanonu polegający na 1,2-cykloaddycji dwuchlorowcoketonów z olefinami. Dwuchlorowcoketony można otrzymać bądź w reakcji halogenku dwuchlorowcoacetylowego z zasadą organiczną zawierającą trzeciorzędowy atom azotu, bądź w reakcji halogenku trójchlorowcoacetylowego z pyłem cynkowym, jak podano w brytyjskim opisie patentowym nr 1 194 604 /także w J.A.C.S., 87 /1965/, 2557—9, Tetrahedron Letter No 1, 135—9 /1966/ i J. Org. Chem. 31 /1966/, 628—9/.

W cyt. bryt. opisie patentowym stwierdza się także, że reakcja ketonów z olefinami zachodzi po usunięciu niepożądanych produktów ubocznych. W przykładach cyt. opisu nr 1 194 604 opisano jednoetapowy sposób polegający na reakcji halogenku dwuchlorowcoacetylowego, trójetyloaminy i związku olefinowego. Najpierw powstaje dwuchlorowcoketon, który in situ reaguje ze związkiem olefinowym dając w wyniku α, α -dwuchlorowco-cyklobutanon. Jednakże w tym jednoetapowym procesie cyklobutanon powstaje z bardzo małą wydajnością, gdyż wchodzi on w reakcję z trójetyloaminą z wytworzeniem czwartorzędowego halogenku amonowego.

Mogłoby się wydawać, że α -jednochlorowcocy-

2

klobutanony powinny się tworzyć podobnie, to znaczy w reakcji jednochlorowcoketonu ze związkiem olefinowym. Okazuje się jednak, że jednochlorowcoketony są związkami bardzo nietrwałymi, ulegającymi łatwo polimeryzacji nawet w stosunkowo niskich temperaturach („Synthesis”, sierpień 1971, 415—422). Wysiłki aby otrzymać jednochlorowcoketon przez dehydrohalogenację chlorku jednochloroacetylowego, przy użyciu trójetyloaminy w obecności chlorku, prowadzą do powstania cis- i trans-4-trójchloroacetylo-2-oksetanonów, inne zaś starania, aby odchlorowcować chlorek dwuchloroacetylu przy użyciu cynku w obecności chlorku, dają jedynie dwuchloroacetylan α, β -dwuchlorowinylowy.

Potwierdzono obecnie, że wyodrębnienie monochloroketonu jest rzeczywiście niemożliwe, ponieważ chlorek dwuchloroacetylu i cynk w eterze etylowym tworzą mieszaninę reakcyjną, która nie zawiera w ogóle monochloroketonu i w której, po usunięciu cynku, nie powstaje wcale cyklobutanon w addycji z 2,3-dwumetylobutenem-2. Nieoczekiwanie okazało się natomiast, że jednochlorowcoketon, wytworzony in situ przez odchlorowcowanie, jest zdolny wejść w reakcję 1,2+2/-cykloaddycji.

Według wynalazku, sposób wytwarzania cyklobutanonów lub cyklobutenonów o wzorze ogólnym 1 lub 2, w których Hal oznacza atom chlorowca o liczbie atomowej nie większej niż 35, a każdy spośród symboli R^1 , R^2 , R^3 i R^4 , które

mogą być jednakowe lub różne, niezależnie oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy lub alkenylo-
wy, ewentualnie podstawiony grupą alkoksy, ben-
zyloksy lub alkoksycarbonylową, albo oznacza gru-
pę alkoksycarbonylową, albo R^1 i R^3 razem lub
 R^2 i R^4 razem tworzą rodnik alkilidenowy, albo
jeden z symboli R^1 i R^3 i jeden z symboli R^2 i R^4
razem z dwoma atomami węgla, do których są
przyłączone, tworzą pierścień węglowy, polega na
tym, że halogenek 2,2-dwuchlorowcoacetylowy o
wzorze 3, w którym każdy Hal oznacza atom chlo-
rowca o liczbie atomowej nie większej niż 35, pod-
daje się reakcji, w obojętnym, polarnym rozpusz-
czalniku aprotanowym, ze związkiem nienasyco-
nym o wzorze 4 lub 5, w których R^1 , R^2 , R^3 i R^4
mają wyżej podane znaczenia, w temperaturze po-
wyższej 5°C , w obecności cynku i/lub cyny.

Sposób według wynalazku jest określany dalej
jako nowy sposób, halogenek 2,2-dwuchlorowco-
acetylowy o wzorze 3 — jako halogenek acylo-
wy, cyklobutanon o wzorze 1 i cyklobutenon o wzo-
rze 2 — jako związek cykliczny, a związek o wzo-
rze 4 i 5 — jako związek nienasycony.

Wytworzony in situ keten przedstawiony jest
wzorem 6, w którym Hal ma wyżej podane zna-
czenie. Nowy sposób korzystnie prowadzi się przy
użyciu cynku, gdyż na ogół związki cykliczne two-
rzą się z wyższą wydajnością przy użyciu cynku
niż cyny.

Symbolne Hal we wzorze ogólnym 3 oznaczają
atomy fluoru, chloru lub bromu w dowolnej kom-
binacji. Bardzo dobre wyniki otrzymano z chlorkiem
dwuchloroacetylu.

Nienasycone związki szeregu etylenowego, jako
niesymetryczne względem wiązania podwójnego,
mogą tworzyć dwa różne cyklobutanony jak rów-
nież alkin, jako asymetryczne względem wiązania
potrójnego, mogą tworzyć dwa różne cyklobu-
tenony, w zależności od „regiospecyficzności” cy-
kloaddycji. Wyjaśnienie pojęcia „regiospecyficz-
ność” można znaleźć w „Methoden der Organischen
Chemie”, Houben-Weyl, wyd. 4 /1971/, tom
IV/4, str. 143.

Związki nienasycone mogą stanowić węglowodory
lub mogą zawierać podstawniki niewęglowodoro-
we, takie jak grupy alkoksylowe, benzyloksylo-
we, ketonowe lub etoksykarbonylowe, jak w przy-
padku eteru izopropylu-3-metylo-2-butenylo-
wego, eteru benzylu-3-metylo-2-butenylo-
wego, 2,3,5-trójmetylo-2,4-heksadienu etylo-
wego i 6-metylo-5-hepten-2-onu. Podstawione związki nienasycone
tworzą zazwyczaj związki cykliczne ze stosunko-
wo niską wydajnością, np. poniżej 20% w sto-
sunku do użytego halogenku acylu. Natomiast nie
podstawione związki nienasycone tworzą związki
cykliczne zazwyczaj z wyższą wydajnością, są więc
bardziej korzystne. Szczególnie korzystne są alke-
ny, które tworzą cyklobutanony z wydajnością
wynoszącą od 50 do 75%. Alkeny mogą mieć bu-
dowę o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym i wy-
stępować w odmianie cis lub trans.

Przykładami alkenów są eten, propen, 1-buten,
cis-2-buten, trans-2-buten, izobuten, 2-penten, 2-
heksen, 3-heksen, 2-hepten, 3-hepten, 2-metylo-2-
buten, 3-metylo-2-penten, 3-metylo-3-heksen, 2,4-

-dwumetylo-3-heksen, 2,3,4-trójmetylo-2-penten, 1-
okten, 2-okten, 3-okten, 1-nonen, 1-decen, 1-dode-
cen, 1-tetradecen, 1-pentadecen, 1-heksadecen, 1-
eikozen i 1-dokozen. Bardzo dobre wyniki otrzy-
mano stosując 2,3-dwumetylo-2-buten i 2-metylo-
2-penten.

Stwierdzono, że 2,3-dwumetylo-2,4-heksadien re-
aguje „stereospecyficznie” z monochloroketenem,
dając trans-2-chloro-4,4-dwumetylo-3-/2-metylo-1-
propenylo/cyklobutanon i trans-2-chloro-3,3-dwu-
metylo-4-/2-metylo-1-propenylo/cyklobutanon, przy
czym reakcja przebiega z bardzo wysoką selek-
tywnością. Wyjaśnienie pojęcia „stereospecyficz-
ność” znaleźć można w „Methoden der Organischen
Chemie”, Houben-Weyl, wyd. 4 /1971/, tom IV/4,
str. 143. Poniżej zostanie wykazane, jak ważne
znaczenie ma „stereospecyficzność”.

Związki nienasycone o strukturze allenu tworzą
alkilidenocyklobutanony. Przykładami związków
nienasyconych o strukturze allenu są allen, 1,2-bu-
tadien, 2,3-pentadien, 2,4-dwumetylo-2,3-pentadien,
3,5-dwumetylo-3,4-heptadien, 5-metylo-1,2-heksadien,
2,6-dwumetylo-4,5-nonadien, 3-nonylo-1,2-dodeka-
dien, 1,2-pentadekadien, allenylbenzen i czterofe-
nyloallen.

Gdy związek nienasycony szeregu etylenowego
jest związkiem cyklicznym, wówczas tworzą się
związki dwupierścieniowe zawierające pierścień
cyklobutanonu. Wyjściowy związek cykliczny mo-
że stanowić związek, na przykład pięcio-, sześcio-,
siedmio-, lub ośmioczłonowy, który może być pod-
stawiony lub nie podstawiony i zawierać dwa wią-
zania podwójne węgiel-węgiel. Jeden z członów
pierścienia może stanowić atom tlenu. Przykładami
podstawników są atomy chlorowca przyłączo-
ne do atomów węgla nie połączonych wiązaniem
podwójnym, w przypadku gdy w cząsteczce wy-
stępuje tylko jedno wiązanie podwójne węgiel-
węgiel, oraz grupy alkilowe. Przykładami cyklicz-
nych związków nienasyconych są cykloheksen,
cyklohepten, cyklookten, 1,2-dwumetylocyklopenten,
2-metylocykloheksen i 3-metylocykloheksen.

Przykładami alkinów są propyn, 1-butyń, 2-bu-
tyń, 1-pentyń, 2-pentyń, 1-heksyn, 1-heptyń, 1-do-
decyn, 2-metylo-1-pentyń, fenyloetyń i 3-fenylo-1-
propyn.

Stwierdzono, że reakcja powinna być prowadzo-
na w obojętnym, polarnym rozpuszczalniku apro-
tycznym, w celu zapobieżenia lub jak największe-
go ograniczenia przebiegu reakcji ubocznych. Od-
powiednimi do tego celu rozpuszczalnikami są eter-
y, szczególnie etery dwualkilowe oraz alkanony,
szczególnie ketony, w których jeden z atomów
węgla związanych z grupą karbonylową jest atome-
m czwartorzędowym.

Reakcję według wynalazku można prowadzić
również w mieszaninie obojętnych, polarnych roz-
puszczalników aprotanowych, takiej jak miesza-
na eteru dwumetylowego i metylo-III-rzęd. buty-
loketonu. Można również użyć niewielkie ilości
obojętnych rozpuszczalników takich jak toluen lub
ksylen.

Przykładami eterów dwualkilowych są eter dwu-
etylowy, eter dwu-n-propylowy, eter n-propylowo-
izopropylowy, eter dwuizopropylowy i eter dwu-n-

-butylowy. Najwyższe wydajności związków cyklicznych otrzymuje się podczas stosowania eteru dwuetylowego jako rozpuszczalnika. Można stosować dowolne stężenie halogenku acylowego w eterze dwualkilowym lecz korzystne stężenie wynosi poniżej 1 mola w litrze eteru dwualkilowego, ponieważ przy wyższych stężeniach zmniejsza się wydajność otrzymywania związków cyklicznych. Zaleca się stosowanie roztworów o stężeniach wynoszących od 0,1 do 0,6 mola/litr.

Związek nienasycony i halogenek acylowy mogą być rozpuszczone w eterze dwualkilowym w dowolnym stosunku molowym, lecz wydajność otrzymywania związków cyklicznych wzrasta wraz ze wzrostem stosunku molowego związku nienasyconego do halogenku acylowego. I tak, na przykład, przy stosunku molowym 4 wydajność wynosi powyżej 90%. Korzystne stosunki molowe mieszczą się w zakresie od 2 do 20, a szczególnie od 2 do 10.

Jako rozpuszczalniki najkorzystniejsze okazały się ketony, a szczególnie alkanony, ponieważ już przy stężeniu w nich halogenku acylowego znacznie poniżej 1 mola/litr otrzymuje się wysokie wydajności związków cyklicznych. Odnosi się to szczególnie do tych alkanonów, których cząsteczka ma szkielet węglowy zawierający co najmniej dwa rozgałęzienia i nie więcej niż jeden z dwóch atomów węgla związanych z grupą karbonylową jest czwartorzędowy. Szczególnie korzystne są ketony dwuizobutyłowy i metylo-III-rzęd.butylowy. W ketonie część halogenku acylowego ulega przemianie na związki cykliczne, część polimeryzuje a reszta pozostaje nie zmieniona. Stanowi to korzyść ze stosowania ketonów, gdyż nie osiąga się tego stosując etery dwualkilowe, w których część halogenku acylowego ulega przemianie na związki cykliczne a reszta na związki wielkocząsteczkowe. W pewnych ketonach powstają jednak z halogenku acylowego lub związku nienasyconego albo z obydwu tych związków stosunkowo duże ilości polimerów. Natomiast w ketonie dwuizobutyłowym i metylo-III-rzęd.butylowym polimery nie tworzą się prawie wcale.

Wydajność związków cyklicznych zmniejsza się w miarę wzrostu stężenia halogenku acylowego w ketonie. Wydajność ta jest jeszcze bardzo wysoka przy stężeniach do 15, a szczególnie do 10 moli w litrze ketonu. Korzystnie więc, halogenek acylowy stosuje się o stężeniu w zakresie od 1 do 15 moli, a szczególnie od 3 do 10 moli w litrze ketonu. Przy stężeniach związku nienasyconego powyżej 15 moli/litr, wydajność reakcji szybko spada, niezależnie od stężenia halogenku acylowego, powstające zaś halogenki cynku i cyny zmniejszają swoją rozpuszczalność w otaczającym roztworze. Przy stężeniach powyżej 40 moli/litr, wymienione halogenki stają się prawie nierozpuszczalne, wskutek czego związki cykliczne tworzą się bardzo trudno lub nie tworzą się wcale.

Selektywność reakcji otrzymywania związków cyklicznych, przy użyciu ketonów jako rozpuszczalników, w niewielkim stopniu zależy od stosunku molowego związku nienasyconego do halogenku acylowego, jeżeli stosunek ten ma wartość

większą od 0,5. Wobec tego, stosunek molowy ustala się korzystnie w zakresie od 0,5 do 10, a szczególnie od 1 do 2.

Natomiast zwiększenie wartości stosunku molowego cynku lub cyny do halogenku acylowego zwiększa selektywność reakcji. Stosunek ten korzystnie wynosi od 1 do 10, a szczególnie od 1 do 5. Bardzo wysoką selektywność otrzymuje się zwykle przy stosunku molowym od 3,5 do 4,5.

Selektywność reakcji otrzymywania związków cyklicznych zależy w znacznym stopniu od wielkości cząstek użytego cynku lub cyny. Jeżeli stosuje się pył cynkowy, którego powierzchnia właściwa jest stosunkowo duża, wówczas reakcja przebiega z niewielką selektywnością. Natomiast jeżeli używa się cynk, którego cząstki mają stosunkowo niewielką powierzchnię właściwą, na przykład gdy wielkość cząstek wynosi co najmniej 0,1 mm, wówczas selektywność jest znacznie wyższa. Wysoką selektywność reakcji otrzymuje się stosując cynk o wielkości cząstek w granicach od 0,5 do 5 mm.

Jeżeli sposób według wynalazku prowadzi się w temperaturze poniżej 5°C, wówczas w mieszaninie poreakcyjnej nie stwierdza się śladów cykloaddycji. Natomiast w temperaturze powyżej 5°C wydajność związków cyklicznych zwiększa się, osiągając maksimum w zakresie od 25 do 60°C. Wynika z tego, że nowy sposób należy prowadzić w temperaturze w zakresie od 15 do 100°C, a bardziej korzystnie od 25 do 60°C. Najlepsze wyniki otrzymuje się zwykle w temperaturze od 35 do 50°C.

Reakcję można przeprowadzić w dowolny sposób. Na przykład, do mieszaniny mieszaniny cynku lub cyny w roztworze związku nienasyconego dodaje się jednorazowo halogenek acylowy, albo lepiej halogenek acylowy wprowadza się stopniowo w czasie do 5 godzin. Najlepiej jest dodawać halogenek acylowy w miarę szybko, w czasie od 15 do 45 minut, ponieważ przedłużenie czasu wprowadzania halogenku obniża wydajność reakcji. Stopniowe wprowadzanie halogenku acylowego jest szczególnie zalecane w przypadku stosowania halogenków 2,2-dwu- i 2,2,2-tróchlorowcoacylowych, ponieważ wpływa ono korzystnie na selektywność reakcji. Tłumaczy się to tym, że wymienione halogenki tworzą in situ jedno- i odpowiednio dwuchlorowcoketony, które łatwo przechodzą w niepożądane związki wielkocząsteczkowe. W pewnych przypadkach, po dodaniu całej ilości halogenku acylowego lub jego większej części, proces cykloaddycji zachodzi gwałtownie, czemu towarzyszy wzrost temperatury i znaczny stopień polimeryzacji.

Jeżeli cykloaddycję prowadzi się w ten sposób, że kolejno dodaje się podczas mieszania zawiesinę cynku lub cyny w rozpuszczalniku, zawierającą mniej niż 25%, a korzystnie 2 do 10% całej ilości halogenku acylowego, związek nienasycony i pozostała ilość halogenku acylowego, wówczas reakcja zostaje zapoczątkowana od razu i przebiega spokojnie, bez widocznych zmian w stężeniu halogenku acylowego. Korzystny wpływ na selektywność reakcji ma stopniowe dodawanie cynku lub cyny

do roztworu halogenku acylowego i związku nienasyconego. Również korzystnie jest halogenek acylowy i związek nienasycony wprowadzać razem do mieszanej zawiesiny cynku lub cyny w rozpuszczalniku. Selektyny przebieg sposobu wytwarzania cyklobutenonów lub cyklobutenonów uzyskuje się również przez prowadzenie nowego sposobu w obecności halogenku nieorganicznego użytego w ilości od 0,1 do 10% molowych w przeliczeniu na halogenek 2-chlorowocacylowy. Bardzo przydatne do tego celu są jodek rtęciowy, chlorek sodowy, a zwłaszcza jodek potasowy i chlorek amonowy.

Związki cykliczne otrzymywane sposobem według wynalazku można wydzielać w czystej postaci metodą destylacji mieszaniny reakcyjnej, po uprzednim usunięciu cynku lub cyny i przemyciu mieszaniny reakcyjnej wodą w celu oddzielenia powstałych halogenków cynku lub cyny. Gdy otrzymane związki cykliczne są 2-chlorowocyklobutanonami, wówczas mieszaninę reakcyjną, po usunięciu cynku lub cyny i ich halogenków, można ogrzewać z wodą w obecności zasady, co powoduje zamknięcie pierścienia z utworzeniem soli kwasów cyklopropanokarboksylowych o wzorze 6. Wydajność reakcji, liczona z 2-chlorowocyklobutanonu, wynosi 90—100%. Podstawione estry kwasów cyklopropanokarboksylowych są szczególnie przydatne jako środki owadobójcze, ponieważ odznaczają się one silnymi właściwościami owadobójczymi i jednocześnie niską toksycznością dla ssaków.

I tak na przykład, 2,3-dwumetylo-2,4-heksadien reaguje z powstającym in situ monochloroketenem, dając 2-chloro-4,4-dwumetylo-3-(2'-metylo-1'-propenilo)cyclobutanon i 2-chloro-3,3-dwumetylo-4-(2'-metylo-1'-propenilo)cyclobutanon. Obydwa otrzymane związki przechodzą, w wyniku wspomnianej wyżej kontrakcji pierścienia, w mieszaninę soli kwasu cis- i trans-chryzantemojednokarboksylowego /kwas 2,2-dwumetylo-3-izobutenylocyklopropanokarboksylowy/, z której łatwo otrzymuje się wolny kwas. Około 96% kwasu chryzantemo-karboksylowego ma budowę trans-, co jest korzystne ze względu na to, że kwas trans-chryzantemo-karboksylowy są silniejsze właściwości owadobójcze niż kwas cis-chryzantemo-karboksylowy.

Podczas reakcji 2,4-dwumetylo-2,3-pentadienu z powstającym in situ monochloroketenem tworzą się 2-chloro-3,3-dwumetylo-4-izopropylidenocyclobutanon i 2-chloro-4,4-dwumetylo-3-izopropylidenocyclobutanon. Obydwa otrzymane związki przechodzą, w wyniku wspomnianego procesu kontrakcji pierścienia, w sole kwasu 2,2-dwumetylo-3-izopropylidenocyklopropanokarboksylowego.

Kwasy cyklopropanokarboksylowe można wytrącić z roztworu wodnego ich soli przez dodanie mocnego kwasu mineralnego w roztworze wodnym. Wytrącony kwas karboksylowy, otrzymany z 2-chlorowocyklobutanonu w procesie kontrakcji pierścienia i dalszej przemianie, jest tym bardziej czysty i jaśniejszy w kolorze, im mniej polimerów powstaje równocześnie z cyklobutanonem w sposobie według wynalazku. Tak więc, podczas wytwarzania 2-chlorowocyklobutanonów jako związków wyściowych dla kwasów cyklopropanokarboksylowych, korzystne jest stosowanie ketonu metylowo-III-rzęd.-butylowego i ketonu dwuizobutylowego jako rozpuszczalników.

Cyklobutenony można poddać reakcji uwodornienia na odpowiednie cyklobutanony, które mogą mieć podane wyżej zastosowanie.

Wynalazek objaśniono niżej podanymi przykładami. Opisane doświadczenia zostały wykonane w kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło łopatkowe, wkraplacz, termometr, przewód doprowadzający azot i chłodnicę zwrotną z rurką absorpcyjną. Doświadczenia wykonano w atmosferze azotu.

Niektóre związki, określone wzorami ogólnymi 1, 2 lub 5, są nowe. Doświadczenia opisane w przykładach I—V przeprowadzono w sposób niżej podany, o ile nie podano inaczej.

Kolbę napełniono 2,3-dwumetylo-2-butenem, granulowanym cynkiem i 1 litrem wysuszonego eteru dwumetylowego. Wielkość granulek cynku nie przekraczała 1 mm. Zawartość kolby doprowadzono pod chłodnicę zwrotną do wrzenia i wkraplano przez 4 godziny chlorek dwuchloroacetylu. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną mieszano pod chłodnicą zwrotną, przez następne 8 godzin. Podczas reakcji cynk był rozprowadzony równomiernie w całej mieszaninie. Cała ilość chlorku dwuchloroacetylu uległa przemianie częściowo na 2-chloro-3,3,4,4-czterometylocyklobutanon, określany dalej jako „związek A”, a częściowo na związki o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Cała ilość użytego w reakcji 2,3-dwumetylo-2-buteny uległa przemianie na związek A. Wydajność otrzymanego związku A oblicza się w stosunku do użytego do reakcji chlorku dwuchloroacetylu. 2,3-Dwumetylo-2-buten i chlorek dwuchloroacetylu są określane dalej jako DMB i odpowiednio DCAC, a stężenia są podawane w molach na litr rozpuszczalnika.

Przykład I. Wykonano pięć doświadczeń, stosując podane w tabeli 1 stężenia DMB i DCAC oraz stosunki molowe cynku do DCAC. W tabeli tej podano również stosunki molowe DMB do DCAC oraz wydajności związku A.

Tabela 1

Nr doświadczenia	Stężenie DMB	Mol/l DCAC	Stosunki molowe		Wydajność związku A w %
			DMB:DCAC	Zn:DCAC	
1	0,24	0,77	0,31	9,2	22
2	0,24	0,32	0,75	7,4	57
3	0,24	0,18	1,33	10	52
4	0,49	0,10	5	2	>90
5	1,96	0,10	20	2	>90

Przykład II. Wykonano pięć doświadczeń, stosując DMB i DCAC w stężeniach 0,24 mola/litr i podane w tabeli 2 stosunki molowe cynku do DCAC. W tabeli tej podano również wydajności związku A.

Tabela 2

Nr doświadczenia	Stosunki molowe Zn:DCAC	Wydajność A w %
1	1,0	17
2	1,1	27
3	1,5	58
4	2,0	62
5	4,0	64

Przykład III. Wykonano pięć doświadczeń, stosując równe ilości molowe DMB i DCAC, wartość stosunku molowego cynku do DCAC równą 2 i podane w tabeli 3 stężenia DCAC. W doświadczeniach 4 i 5, DCAC dodawano przez 16 i odpowiednio 24 godziny, zamiast 4 godzin. Tabela 3 podaje również wydajności związku A.

Tabela 3

Nr doświadczenia	Stężenia DCAC w molach/litr	Wydajność A w %
1*/	0,24	62
2	0,42	41
3	0,84	38
4	0,42	38
5	0,84	37

*/- jak w przykładzie 2, doświadczenie Nr 4

Przykład IV. Mieszaninę DCAC i DMB /zamiast samego DCAC/ dodano podczas mieszania do mieszaniny eteru dwuetylowego i cynku granulowanego /zamiast do mieszaniny DMB, cynku granulowanego i eteru dwuetylowego/. Wykonano w ten sposób trzy doświadczenia, stosując stosunek molowy cynku do DCAC równy 2, oraz stosunki molowe DMB do DCAC i stężenia DCAC podane

w tabeli 4. W tabeli tej podane są również wydajności związku A.

Wydajności otrzymane w doświadczeniach 1 i 3 są wyższe od wydajności otrzymanych w doświadczeniach 2 i 3 z przykładu III, w których stosowano takie same stężenia DCAC.

Tabela 4

Nr doświadczenia	Stężenia DCAC w molach/l	Stosunki molowe DMB:DCAC	Wydajność A w %
1	0,42	1,0	53
2	0,42	1,1	52
3	0,84	1,0	42

Przykład V.

Doświadczenie A. Wykonano doświadczenie, w którym stosunek molowy DMB do DCAC wynosił 0,75 a stosunek molowy cynku do DCAC wynosił 7,4.

Do kolby wiano 400 ml eteru dwuetylowego, zamiast jednego litra. Wzięto 0,16 mola DCAC rozpuszczonego w 100 ml eteru dwuetylowego. Po wlaniu DCAC, mieszaninę reakcyjną mieszano dodatkowo przez 2 godziny /zamiast 8/. Wydajność związku A wynosiła 57%.

Doświadczenie B /nie dotyczy wynalazku/.

Mieszaninę składającą się z 50 ml eteru dwuetylowego 0,012 mola DCAC i 0,036 mola cynku granulowanego o wymiarach wynoszących najwyżej 1 mm mieszano energicznie w temperaturze 34°C pod chłodnicą zwrotną. Po 16 godzinach mieszania, DCAC przestał być widoczny w mieszaninie reakcyjnej. Wówczas z mieszaniny usunięto przez dekantację cynk i dodano do niej 0,012 mola DMB. Następnie mieszaninę mieszano energicznie przez 3 godziny w temperaturze 34°C. Po zakończeniu mieszania nie stwierdzono obecności cyklobutanonu w mieszaninie.

Doświadczenia opisane w przykładach VI—X zostały przeprowadzone w sposób niżej podany, o ile nie podano inaczej.

W kolbie trójszyjnej umieszczono 10 mmoli DCAC, 0,6 mmola KJ, 96 mmoli cynku granulowanego o wielkości granulek nie większej niż

Tabela 6

Nr doświadczenia	Rozpuszczalnik	Wydajność A w %	Powstawanie polimeru	Zabarwienie mieszaniny reakcyjnej
1	aceton	21	dużo	ciemno-brązowe
2	keton metylowo-etylowy	30	nie wiele	jasno-brązowe
3	keton metylowo-izobutyłowy	38	nie wiele	jasno-brązowe
4	keton dwuizobutyłowy	54	bardzo mało	żółte
5	keton metylowy-III-rzęd.butylowy	53	mało	żółte
6	keton dwu-III-rzęd.-butylowy	poniżej 0,8	dużo	ciemno-brązowe

0,841 mm /numer sita 20, U.S. Eieve Series, A.S. T.M. — E-11-61/ i 20 ml rozpuszczalnika. Temperatura początkowa mieszaniny wynosiła 38°C. Mieszaninę ogrzano do 43°C i mieszano przez godzinę, po czym dodano jednorazowo 48 mmoli /5,7 ml/ DMB. Następnie, w ciągu 35 minut dodano 52 mmole DCAC i mieszaninę reakcyjną mieszano przez dalsze 1,25 godziny, stosując mieszadło o szybkości obrotów 2000 na minutę.

Przykład VI. Wykonano sześć doświadczeń, stosując rozpuszczalniki wymienione w tabeli 6. Tabela ta podaje również wydajności A, liczone z wyjściowego DCAC.

Polimery powstające w doświadczeniach 1 i 2 tworzą się z DCAC i DMB. DMB użyty do reakcji w doświadczeniach 3, 4 i 5 przechodzi całkowicie w związek A. Chlorek cynkowy, tworzący się na powierzchni cząstek cynku w doświadczeniu 6, nie rozpuszcza się. Im więcej tworzy się polimerów, tym ciemniejszy jest kolor mieszaniny reakcyjnej.

Przykład VII. Przeprowadzono cztery doświadczenia, stosując jako rozpuszczalnik keton dwuizobutylový i stężenia DMB i DCAC podane w tabeli 7. W tabeli tej podano również wyliczone z tych stężeń stosunki molowe DMB do DCAC oraz wydajności związku A.

Tabela 7

Nr doświadczenia	Stężenia DMB	mol/l DCAC	Stosunek molowy DMB: DCAC	Wydajność A w %
1*	2,4	3,1	0,78	54
2	4,8	3,1	1,55	58
3	12,0	3,1	3,87	56
4	46,5	3,1	15,0	0

*/ jak w przykładzie IX, doświadczenie 1

W przeprowadzonych doświadczeniach stwierdzono, że bardzo niewielkie ilości polimerów, a użyty do reakcji DMB przechodzi całkowicie w związek A. Powstający chlorek cynkowy w doświadczeniu 3 rozpuszcza się częściowo, a w doświadczeniu 4 nie rozpuszcza się wcale.

Przykład VIII. Przeprowadzono trzy doświadczenia, stosując jako rozpuszczalnik keton dwuizobutylový i 62 mmole DCAC. Stosunki molowe cynku do DCAC oraz wydajności związku A podano w tabeli 8. Użyty w reakcji DMB całkowicie przekształca się w związek A.

Tabela 8

Nr doświadczenia	Stosunki molowe Zn:DCAC	Wydajność A w %
1	1,1	51
2	1,55	70
3	3,9	75

Przykład IX. Przeprowadzono trzy doświadczenia, stosując jako rozpuszczalnik keton dwuizobutylový i stosunek molowy DMB do DCAC wynoszący 0,78. Stężenia użytych DMB i DCAC oraz wydajności związku A podano w tabeli 9.

Tabela 9

Nr doświadczenia	Stężenie DMB	mol/l DCAC	Wydajność A w %
1*/	2,4	3,1	54
2	4,8	6,2	50
3	9,6	12,3	37

*/ jak w przykładzie VII, doświadczenie 1.

Przykład X. Przeprowadzono trzy doświadczenia, stosując temperatury podane w tabeli 10 i keton dwuizobutylový jako rozpuszczalnik. W tabeli tej podano również wydajności związku A.

Tabela 10

Nr doświadczenia	Temperatura w °C	Wydajność A w %	Powstawanie polimeru	Zabarwienie mieszaniny reakcyjnej
1	24	36	mało	żółte
2	43	54	mało	żółte

Przykład XI. Dodano 10,3 mmola DCAC do mieszaniny zawiesiny 240 mmoli cynku granulowanego /rozmiary granulek jak w przykładzie VI/, 6 mmoli chlorku amonowego i 0,6 mmoli jodku potasowego w 20 ml ketonu dwuizobutylového, w temperaturze 38°C. W przeciągu 3 minut zabarwienie roztworu stało się żółte i zaobserwowano wzrost temperatury. Utrzymywano temperaturę 40–45°C i po 10 minutach dodano jednorazowo 96 mmoli 2-metylo-2-pentenu a następnie w ciągu 30 minut dodano 51,7 mmola DCAC. Mieszaninę mieszano dalej przez 1,25 godziny, utrzymując temperaturę w zakresie 40–45°C.

Otrzymany pomarańczowo-żółty roztwór zdekantowano do rozdzielacza a pozostały cynk przemity trzykrotnie acetonem. Aceton z przemitywania dodano do pomarańczowo-żółtego roztworu i otrzymaną mieszaninę przemity 200 ml wody. Wytrącił się osad, który rozpuścił się po zakwaszeniu roztworu kilkoma kropkami stężonego kwasu solnego. Zakwaszony roztwór, zawierający 2-chloro-3-etylo-4,4-dwumetylocyklobutanon i 2-chloro-4-etylo-3,3-dwumetylocyklobutanon, które to związki są nowe, mieszano następnie przez 45 minut z 110 ml 1M wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, w temperaturze 22°C. Po zakończeniu mieszania, mieszaninę rozdzielono na warstwy wodną i organiczną. Warstwę wodną zakwaszono 7,5 ml stężonego kwasu solnego. Powstały olej ekstrahowano eterem dwuetylowym i ekstrakt suszono nad bezwodnym siarczanem magnezowym. Po odparowaniu eteru dwuetylowego otrzymano 3,8 g gęste-

go oleju, zawierającego 84% wagowych kwasu 2,2-dwumetylo-3-etylocyklopropanokarboksylowego. Wydajność otrzymanego nowego kwasu, liczona w stosunku do DCAC, wynosiła 42% a selektywność ponad 50%. Około 60% kwasu miało budowę trans.

Przykład XII. Dodano 10,3 mmola DCAC do mieszanej zawiesiny 240 mmoli cynku granulowanego /rozmiary granulek jak w przykładzie VI/, 6 mmoli chlorku amonowego i 0,6 mmoli jodku potasowego w 20 ml ketonu dwuizobutyloвого, w temperaturze 40°C. W przeciągu 3 minut zabarwienie roztworu stało się żółte i zaobserwowano wzrost temperatury. Utrzymywano temperaturę 40–45°C i po 8 minutach dodano jednorazowo 96 mmoli 2,5-dwumetylo-2,4-heksadienu a następnie w ciągu 30 minut dodano 51,7 mmola DCAC. Mieszaninę mieszano dalej przez godzinę, utrzymując temperaturę 40–45°C.

Otrzymany pomarańczowo-żółty roztwór zdekantowano do rozdzielacza a pozostały cynk przemyto trzykrotnie acetonem. Aceton z przemycania dodano do pomarańczowo-żółtego roztworu i otrzymaną mieszaninę przemyto 175 ml wody. Przemytą mieszaninę zawierającą dwa nowe związki — 2-chloro-4,4-dwumetylo-3-/2-metylo-1-propenylo/-cyklobutanon i 2-chloro-3,3-dwumetylo-4-/2-metylo-1-propenylo/cyklobutanon, mieszano następnie przez 45 minut z 110 ml 1M wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, w temperaturze 22°C. Po zakończeniu mieszania, mieszaninę rozdzielono na warstwy wodną i organiczną. Warstwę wodną zakwaszono 7,5 ml stężonego kwasu solnego. Powstały olej ekstrahowano eterem dwuetylowym i ekstrakt suszono nad bezwodnym siarczanem magnezowym. Po odparowaniu eteru dwuetylowego otrzymano 5,5 g gęstego oleju, zawierającego 70% wagowych kwasu chryzantemonokarboksylowego. Liczona w stosunku do DCAC wydajność kwasu wynosiła 37%. Około 96% kwasu miało budowę trans.

Przykład XIII. Dodano 10,3 mmola DCAC do mieszanej zawiesiny 240 mmoli cynku granulowanego /rozmiary granulek jak w przykładzie VI/, 6 mmoli chlorku amonowego i 0,6 mmola jodku potasowego w 20 ml ketonu dwuizobutylowego, w temperaturze 40°C. Utrzymywano temperaturę 40–45°C i po 3 minutach dodano jednorazowo 48 mmoli eteru 3-metylo-2-butenyloizopropylowego a następnie w ciągu 20 minut dodano 51,7 mmola, DCAC. Mieszaninę mieszano dalej przez 15 minut, utrzymując temperaturę 40–45°C.

Otrzymany żółty roztwór zdekantowano do rozdzielacza a pozostały cynk przemyto trzykrotnie acetonem. Aceton z przemycania dodano do żółtego roztworu i otrzymaną mieszaninę przemyto 175 ml wody. Przemytą mieszaninę zawierającą dwa nowe związki — 2-chloro-4-izopropoksymetylo-3,3-dwumetylocyklobutanon i 2-chloro-3-izopropoksymetylo-4,4-dwumetylocyklobutanon, mieszano następnie przez 45 minut z 110 ml 1M wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, w temperaturze 22°C. Po zakończeniu mieszania, mieszaninę rozdzielono na warstwy wodną i organiczną. Warstwę wodną zakwaszono 7,5 ml stężonego kwasu solnego. Powstały olej ekstrahowano chloroformem

i ekstrakt suszono nad bezwodnym siarczanem magnezowym. Po odparowaniu chloroformu otrzymano 2,65 g gęstego oleju, zawierającego 64% wagowych kwasu 2,2-dwumetylo-3-izopropoksymetylo-cyklopropanokarboksylowego. Liczona w stosunku do DCAC wydajność nowego kwasu wynosiła 15%. Około dwie trzecie kwasu miało budowę trans.

Przykład XIV. Dodano 51,7 mmola DCAC do mieszanej zawiesiny 1200 mmoli cynku granulowanego /rozmiary granulek jak w przykładzie VI/, 29,9 mmola chlorku amonowego i 3,0 mmole jodku potasowego w 100 ml ketonu dwuizobutylowego, w temperaturze 35°C. W przeciągu pięciu minut zabarwienie roztworu stało się żółte i zaobserwowano wzrost temperatury. Utrzymywano temperaturę, 40–45°C i po 5 minutach dodano jednorazowo 240 mmoli eteru 3-metylo-2-butenylobenzylowego, co spowodowało wzrost temperatury do 50°C. W 10 minut po dodaniu eteru 3-metylo-2-butenylobenzylowego dodano w ciągu 35 minut 310 mmoli DCAC i mieszaninę mieszano przez 45 minut w temperaturze 40–45°C.

Otrzymany roztwór zdekantowano do rozdzielacza a pozostały cynk przemyto trzykrotnie acetonem. Aceton z przemycania dodano do roztworu i otrzymaną mieszaninę przemyto 500 ml wody. Przemytą mieszaninę zawierającą dwa nowe związki 2-benzylksymetylo-4-chloro-3,3-dwumetylocyklobutanon i 3-benzylksymetylo-2-chloro-4,4-dwumetylocyklobutanon, mieszano następnie przez 45 minut z 550 ml 1M wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, w temperaturze 22°C. Mieszaninę rozdzielono na warstwę wodną i organiczną, po czym warstwę wodną zakwaszono 40 ml stężonego kwasu solnego. Powstały olej ekstrahowano chloroformem i ekstrakt suszono nad bezwodnym siarczanem magnezowym. Po odparowaniu chloroformu otrzymano 14,0 g gęstego oleju, zawierającego 53% wagowych nowego związku, to znaczy kwasu 2-benzylksymetylo-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego. Liczona w stosunku do DCAC wydajność kwasu wynosiła 8%. Około 57% kwasu miało budowę trans.

Przykład XV. Kolbę trójszyjną napełniono 10 ml eteru dwuetylowego, 3 mmolami związku nienasyconego i 6 mmolami granulowanego cynku i ogrzewano w temperaturze 35°C podczas mieszania. Następnie dodano jednorazowo 6 mmoli DCAC. Wykonano siedem doświadczeń, stosując w każdym doświadczeniu inny związek nienasycony. Użyte w doświadczeniu związki nienasycone oraz liczone w stosunku do DCAC wydajności utworzonych związków cyklicznych, osiągane w poszczególnych momentach podczas przebiegu doświadczenia, podane są w tabeli 11. Wytworzone związki cykliczne /z wyjątkiem 2-chloro-3,3,4,4-czterometylocyklobutanonu/ są związkami nowymi.

Przykład XVI. Kolbę trójszyjną napełniono 1 l suchego eteru dwuetylowego, cynkiem granulowanym w ilości 0,54 mola /przy czym największy wymiar cząstek cynku wynosił 1 mm/ i 2,3-dwumetylo-2-butenem w ilości 0,24 mola. Zawiesinę w kolbie doprowadzono pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i dodano do niej kroplami z rozdzielacza w ciągu 4 godzin 0,24 mola DCAC w

Tabela 11

Związek nienasycony	Wytworzone związki cykliczne	Wydajność związków cyklicznych po min., w %				
		15	30	60	120	180
Propen	2-chloro-4-metylocyklobutanon i 2-chloro-3-metylocyklobutanon	28	34			35
Cis-2-buten	2-chloro-3,4-dwumetylocyklobutanon	12		39	43	43
Trans-2-buten	2-chloro-3,4-dwumetylocyklobutanon	45	53			54
Izobuten	2-chloro-4,4-dwumetylocyklobutanon i 2-chloro-3,3-dwumetylocyklobutanon	10	21		49	51
2-metylo-2-buten	2-chloro-3,4,4-trójmetylocyklobutanon i 2-chloro-3,3,4-trójmetylocyklobutanon	50	55		55	67
2,3-dwumetylo-2-buten	2-chloro-3,3,4,4-czterometylocyklobutanon	43	59	67		36
2-butyln	4-chloro-2,3-dwumetylocyklobuten-2-on	29	35			

Tabela 12

Związek nienasycony	Wytworzony cyklobutanon		Wytworzony kwas cyklopropanokarboksylowy		Dane fizyczne
	Nazwa	wydajność w %	Nazwa	wydajność w %	
2,3-dwumetylo-2,3-pentadien	2-chloro-4,4-dwumetylo-3-izopropylidenocyklobutanon */ i 4-chloro-3,3-dwumetylo-2-izopropylidenocyklobutanon	30	kwas 2,2-dwumetylo-3-izopropylidenocyklopropanokarboksylowy	23	temperatura wrzenia 70°C/10 mm
2,5-dwumetylo-2,4-heksadien	2-chloro-4,4-dwumetylo-3-/2-metylo-1-propenylo/-cyklobutanon */ i 2-chloro-3,3-dwumetylo-4-/2-metylo-1-propenylo/-cyklobutanon	42	kwas 2,2-dwumetylo-3-/2-metylo-propenylo/-cyklopropanokarboksylowy /kwas chryzantemonomonokarboksylowy/	25	temperatura topnienia 53°C
2,3,5-trójmetylo-2,4-heksadienian etylu	2-chloro-3,3-dwumetylo-4-/1-metylo-2-etoksykarbonylo-1-propenylo/cyklobutanon */, 2-chloro-4,4-dwumetylo-3-/1-metylo-2-etoksykarbonylo-1-propenylo/cyklobutanon */ 2-chloro-3,4-dwumetylo-3-etoksykarbonylo-4-/2-metylo-propenylo/-cyklobutanon */ i 2-chloro-3,4-dwumetylo-4-etoksykarbonylo-3-/2-metylopropenylo/cyklobutanon */	38	kwas 2-/1-metylo-2-karboksy-1-propenylo/-3,3-dwumetylo-cyklopropanokarboksylowy i jego izomery	14	
1,2-dwumetylo-cyklopenten	6-chloro-1,4-dwumetylobicyklo[3.2.0]heptanon-5 */ /endo i ekso/	20	kwas 1,5-dwumetylobicyklo[3.1.0]heksano-6-karboksylowy	12	temperatura topnienia 62°C

*/ nowy związek

50 ml suchego eteru dwuetylowego. Powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano następnie pod chłodnicą zwrotną przez dalsze 8 godzin. Po oziębieniu do 20°C, mieszaninę reakcyjną przemyto równą objętością wody. Następnie, zawierającą związek A warstwę organiczną zmieszano z 0,5 mola wodorotlenku sodowego w 500 ml wody i oddestylowano z niej eter dwuetylowy podczas ciągłego mieszania. Pozostałość po destylacji doprowadzono za pomocą 20% wagowych kwasu solnego do pH 2,5 i destylowano z parą wodną. Po przesączeniu destylatu otrzymano stały kwas 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowy. Wydajność kwasu, liczona w stosunku do DCAC, wynosiła 57%.

Przykład XVIII. Stosując sposób podany w przykładzie XVI, użyto cztery inne związki nienasycone szeregu etylenowego, których nazwy podano w tabeli 12. W tabeli 12 podane są również nazwy cyklobutanonów i wytworzonych z nich kwasów cyklopropanokarboksylowych, wydajności, z jakimi związki te otrzymano oraz dane fizyczne dotyczące tych związków.

Przykład XVII. Stosując sposób podany w przykładzie XVI, użyto 0,5 mola proszku cynowego zamiast 0,5 mola cynku granulowanego. Związek A otrzymano z wydajnością 25%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cyklobutanonów lub cyklobutenonów o wzorze ogólnym 1 lub 2, w których Hal oznacza atom chlorowca o liczbie atomowej nie większej niż 35, a każdy spośród symboli R¹, R², R³ i R⁴, które mogą być jednakowe lub różne, niezależnie oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy lub alkenylowy, ewentualnie podstawiony grupą alkoksy, benzyloksy lub alkoksykarbonylową, albo oznacza grupę alkoksykarbonylową, albo R¹ i R³ razem lub R² i R⁴ razem tworzą rodnik alkilidenowy, albo jeden z symboli R¹ i R³ i jeden z symboli R² i R⁴ razem z dwoma atomami węgla, do których są przyłączone, tworzą pierścień węglowy, **znamienny tym**, że halogenek 2,2-dwuchlorowcoacetylowy o wzorze 3, w którym każdy Hal oznacza atom chlorowca o liczbie atomowej nie większej niż 35, poddaje się reakcji, w obojętnym, polarnym rozpuszczalniku aprotowym, ze związkiem nienasyconym o wzorze 4 lub 5, w których R¹, R², R³, R⁴ mają wyżej podane znaczenia, w temperaturze powyżej 5°C w obecności cynku i/lub cyny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako halogenek 1,2-dwuchlorowcoacetylu stosuje się chlorek dwuchloroacetylu.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako związek nienasycony stosuje się alken posiadający jeden lub dwa podwójne wiązania między atomami węgla.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako alken stosuje się 2,3-dwumetylobuten-2, 2-metylopenten-2 lub 2,5-dwumetyloheksadien-2,4.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się eter lub keton dwualkilowy.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się eter etylowy.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 6, **znamienny tym**, że halogenek 2,2-dwuchlorowcoacetylu stosuje się w stężeniu w zakresie 0,1—1 mol/litr.

8. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że związek nienasycony i halogenek 2,2-dwuchlorowcoacetylu stosuje się w stosunku molowym w zakresie od 2 do 20.

9. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się alkanon, który posiada co najmniej dwa rozgałęzienia w szkieletie węglowym cząsteczki oraz nie więcej niż jeden z dwóch atomów węgla związanych z grupą karbonylową jest czwartorzędowy.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się keton dwuizobutylowy lub metylo-III-rzęd. butylowy.

11. Sposób według zastrz. 5 albo 9, **znamienny tym**, że halogenek 2,2-dwuchlorowcoacetylowy stosuje się w stężeniu w zakresie 1—15 moli/litr.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że związek nienasycony i halogenek 2,2-dwuchlorowcoacetylu stosuje się w stosunku molowym w zakresie od 1 do 10.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cynk lub cynę stosuje się w stosunku molowym z halogenkiem 2,2-dwuchlorowcoacetylu w zakresie 1—10.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cynk stosuje się w postaci cząstek, których największy wymiar wynosi co najmniej 0,1 mm.

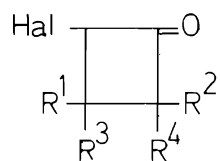
15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze w zakresie 25—60°C.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że halogenek 2,2-dwuchlorowcoacetylowy dodaje się stopniowo do mieszanej zawiesiny cynku lub cyny w roztworze wyżej określonego związku nienasyconego.

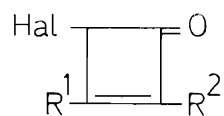
17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że do mieszanej zawiesiny cynku lub cyny w rozpuszczalniku zawierającym poniżej 25% całkowitej ilości halogenku 2,2-dwuchlorowcoacetylowego, przeznaczonego do reakcji, dodaje się związek nienasycony a następnie resztę halogenku 2,2-dwuchlorowcometylowego.

18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności 0,1—10% halogenku nieorganicznego w stosunku do użytego halogenku 2,2-dwuchlorowcoacetylu.

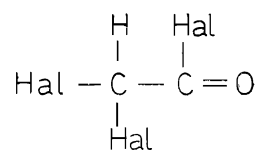
19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że jako halogenek nieorganiczny stosuje się jodek potasu i/lub chlorek amonu.



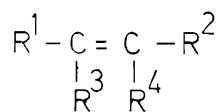
WZÓR 1



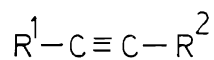
WZÓR 2



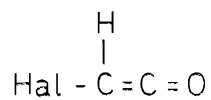
WZÓR 3



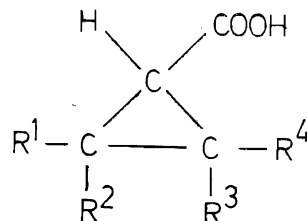
WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7