



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

176610

Bejelentés napja: 1975. VIII. 29.

(SE—1794)

Elsőbbsége: Nagy-Britannia:
1974. IX. 4. (38 664/74)
1975. V. 21. (21 814/75)

Közzététel napja: 1980. IX. 27.

Megjelent: 1981. XII. 31.

Nemzetközi osztályozás:

C 07 C 49/26
C 07 C 49/44

Feltalálók:

Van Den Brink Marinus Jacobus vegyész, Amsterdam,
Austermühle-Bertola Helena vegyész, Amsterdam,
Kramer Petrus Anthonius vegyész, Amsterdam,
Hollandia

Szabadalmas:

Shell Internationale Research
Maatschappij B. V., Hága
Hollandia

Eljárás ciklobutanonok előállítására

1

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű ciklobutanonok, illetve a (II) általános képletű ciklobutanonok előállítására — ahol A legföljebb 35-ös rendszámú halogénatomot, hidrogénatomot vagy helyettesített vagy helyettesítetlen szénhidrogén-csoportot jelent.

Az 1 194 604 sz. brit szabadalmi leírásban felsorolt α -halogén-ciklobutanonokat halogénketének és olefinek (2+2)-cikloaddíciós reakciójával állítják elő. Ezt a cikloaddíciós reakciót a J. Am. Chem. Soc. 87, 5257 (1965) és a Tetrahedron Letters No. 1, 135 (1966) szakcikkekben közöltek szerint úgy hajtják végre, hogy diklóracetilklorid trietilaminnal végzett dehidroklorozásával magában a reakcióelegyben diklór-ketént alakítanak ki, amely a jelenlevő olefinnel α -klór-ciklobutanon képzése közben reagál. Ezzel az eljárással azonban az α -klór-ciklobutanon csak kis hozammal állítható elő, ami annak tulajdonítható, hogy az α -klór-ciklobutanon a jelenlevő trietilaminnal kvaterner ammóniumklorid-vegyület képzése közben reagál.

A J. Org. Chem. 31, 626 (1966) szakcikkekben közöltek szerint a cikloaddíciós reakció első lépésében α -halogén-acetilbromidot közömbös oldószerben cinkporral dehalogéneznek. Ez a szakcikk azonban csak a triklór-acetilbromid és cink diklór-keténhez vezető reakcióját ismerteti. A diklór-ketént szénhidrogén-típusú oldószerrel, például hexánnal vagy oktánnal képezett oldata formájában különítik el, és ezt az oldatot használják fel a következő cikloaddíciós lépésben. A korábban idézett brit szabadalmi leírás szerint a cikloaddíciós reakció

2

végrehajtása előtt a halogénketén oldatából elkülönítik a zavaró melléktermékeket. A J. Org. Chem. 31, 626 (1966) szakcikk a dihalogén-acetilhalogénidek és cink reakciójával kialakítható monohalogén-ketének elkülönítéséről semmiféle információt nem közöl, ami arra enged következtetni, hogy ezek a vegyületek — labilitásuk és a már igen alacsony hőmérsékleteken is fellépő polimerizációkészségük miatt — egyáltalán nem különíthetők el. Ezt a feltevést messzemenően alátámasztják a Synthesis 415—422. (1971. augusztus) szakcikkekben közöltek. Az utóbbi közlemény adatai szerint ha a monoklór-ketén előállítása során monoklór-acetilkloridot klorál jelenlétében trietilaminnal dehidrohalogéneznek, termékként cisz- és transz-4-triklórmetil-2-oxetanont kapnak, míg ha a monoklór-ketént diklór-acetilklorid cinkkel végzett dehalogénezéssel alakítják ki klorál jelenlétében, termékként diklórecetsav- α , β -diklór-vinil-észter képződik. E szakcikk adatai tehát ezt igazolják, hogy a dehidrohalogénezési módszer nem egyenértékű a dehalogénezési módszerrel.

Vizsgálataink során — a fentiekkel teljes összhangban — azt tapasztaltuk, hogy a monoklór-ketén valóban nem izolálható, azaz a diklór-acetilklorid és cink éteres közegben végzett reakciója során képződő elegy egyáltalán nem tartalmaz monoklór-ketént, és ha a reakcióelegyet a cink eltávolítása után 2,3-dimetil-2-buténnel kezeljük, nem kapunk ciklobutanon-származékot. Meglepő módon azt tapasztaltuk azonban, hogy ha a monoklór-ketént magában a reakcióelegyben alakítjuk ki, a

monoklór-ketén a jelenlevő olefinnel (2+2)-cikloaddíciós reakcióba lép.

A találmány tárgya tehát eljárás az (I) általános képletű ciklobutanonok, illetve a (II) általános képletű ciklobutanonok előállítására. A képletekben Hal legfeljebb 35-ös rendszámú halogénatomot jelent, R^1 , R^2 , R^3 és R^4 azonos vagy eltérő lehet, és jelentése hidrogénatom, adott esetben alkoxi-, benziloxi- vagy alkoxikarbonil-csoporttal helyettesített (C_1-C_5) alkil- vagy C_2-C_6 alkenil-csoport vagy alkoxi (C_1-C_6)-karbonil-csoport, vagy R^1 és R^3 , ill. R^2 és R^4 együttesen C_2-C_6 alkilidén-csoportot képez, vagy R^1 és R^2 , ill. R^3 és R^4 a hozzájuk kapcsolódó szénatomokkal együtt karbociklusos gyűrűt alkot.

A találmány szerint úgy járunk el, hogy egy III általános képletű 2,2-dihalogén-acetilhalogénidet, ahol Hal jelentése a fenti, ennek 1 móljára számítva 0,5–10 mól IV vagy V általános képletű telítetlen vegyülettel, ahol R^1 , R^2 , R^3 és R^4 jelentése a fenti, reagáltatunk egy közömbös aprotikus poláris oldószerben, 25 °C és 60 °C közötti hőmérsékleten cink és/vagy ón és adott esetben egy szervesen halogénid jelenlétében.

A IV és V általános képletű etilénszerűen telítetlen vegyületeket, illetve alkinokat a továbbiakban telítetlen vegyületeknek nevezzük.

A találmány szerinti reakciót előnyösen cink jelenlétében végezzük, ebben az esetben ugyanis általában nagyobb hozammal kapjuk a kívánt végterméket, mint-ha fémként ónt alkalmaznánk.

A III általános képletű vegyületekben Hal fluoratomot, klóratomot vagy brómatomot jelenthet. E vegyületekben a két Hal szubsztituens azonos vagy eltérő lehet.

A cikloaddíciós reakció regiospecifitásától függően a kettős kötést aszimmetrikus helyzetben tartalmazó etilénszerűen telítetlen vegyületekből két különböző ciklobutanon-származék, míg a hármas kötést aszimmetrikus helyzetben tartalmazó alkinokból két különböző ciklobutanon-származék képződhet. A „regiospecifitás” fogalmát a Houben—Weyl: „Methoden der Organischen Chemie” c. szakkönyv (4. kiadás, 1971) IV/4. kötetének 143. oldala értelmezi.

A találmány szerinti reakcióban felhasznált IV és V általános képletű telítetlen vegyületek szénhidrogének lehetnek, amelyekhez adott esetben egy vagy több nem-szénhidrogén-jellegű szubsztituens, például alkoxi-, benziloxi- vagy etoxikarbonil-csoport kapcsolódhat. E szubsztituált vegyületek közül példaként az izopropil-(3-metil-2-butenil)-étert, a benzil-(3-metil-2-butenil)-étert, a 2,3,5-trimetil-2,4-hexadiénkarbonsav-etilésztert és a 6-metil-5-heptén-2-ont említjük meg. A szubsztituált telítetlen vegyületekből rendszerint csak viszonylag kis (az acilhalogénidre vonatkoztatva legfeljebb 20%-os) hozammal állíthatók elő gyűrűs vegyületek. Amennyiben reagensként szubsztituálatlan telítetlen vegyületeket használunk fel, a gyűrűs vegyületeket általában nagyobb hozammal kapjuk. Különösen előnyös reagensnek bizonyultak az alkének; e vegyületekből általában 50–75%-os hozammal alakíthatók ki a megfelelő ciklobutanon-származékok. Az alkén-reagens egyenes vagy elágazó láncú, cisz- vagy transz-konfigurációjú vegyületek lehetnek. E vegyületek közül példaként a következőket soroljuk fel: etén, propén, 1-bután, cisz-2-bután, transz-2-bután, izobután, 2-pentén, 2-hexén, 3-hexén, 2-heptén, 3-heptén, 2-metil-2-bután, 3-metil-2-pentén, 3-metil-3-hexén, 2,4-dimetil-3-hexén, 2,3,4-tri-

metil-2-pentén, 1-oktén, 2-oktén, 3-oktén, 1-nonén, 1-decén, 1-dodecén, 1-tetradecén, 1-pentadecén, 1-hexadecén, 1-eikozén, 1-dokozén, metilén-ciklobután, metilén-ciklopentán, metilén-ciklohexán, a megfelelő izopropilidén-cikloalkánok és 3-fenil-1-propén. Különösen jó eredményekhez jutunk, ha telítetlen vegyületként 2,3-dimetil-2-butént vagy 2-metil-2-pentént használunk fel.

Azt tapasztaltuk, hogy a 2,5-dimetil-2,4-hexadién sztereospecifikusan reagál monoklór-keténnel, és transz-2-klór-4,4-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciklobutanont és transz-2-klór-3,3-dimetil-4-(2-metil-1-propenil)-ciklobutanont képez. E vegyületek igen jó szelektivitással képződnek. A „sztereospecifitás” fogalmát a Houben—Weyl: „Methoden der Organischen Chemie” c. szakkönyv (4. kiadás, 1971) IV/4. kötetének 143. oldala értelmezi. E sztereospecifikus reakció jelentőségére a későbbiekben még visszatérünk.

Az allén-szerkezetű telítetlen vegyületek alkilidén-ciklobutanonok képződéséhez vezetnek. Az allén-szerkezetű telítetlen vegyületek közül példaként a következőket említjük meg: allén, 1,2-butadién, 2,3-pentadién, 2,4-dimetil-2,3-pentadién, 3,5-dietil-3,4-heptadién, 5-metil-1,2-hexadién, 2,8-dimetil-4,5-nonadién, 3-nonil-1,2-dodekadién, 1,2-pentadekadién, allenilbenzol és tetrafenil-allén.

Ha etilénszerűen telítetlen nonociklusos vegyületekből indulunk ki, termékként ciklobutanon-gyűrűt tartalmazó biciklusos vegyületeket kapunk. A kiindulási anyagként felhasznált vegyületek gyűrűje például 5-, 6-, 7- vagy 8-tagú lehet, és a gyűrűhöz adott esetben egy vagy több szubsztituens kapcsolódhat. A gyűrű adott esetben szén-szén kettős kötést is tartalmazhat. A gyűrűhöz kapcsolódó szubsztituensek közül példaként a halogénatomokat és az alkil-csoportokat említjük meg; amennyiben a gyűrű egyetlen szén-szén kettős kötést tartalmaz, a halogén-szubsztituens nem kapcsolódhat a kettős kötéssel egymáshoz kapcsolt szénatomokhoz. A telítetlen gyűrűs vegyületek közül példaként a következőket említjük meg: ciklohexén, cikloheptén, ciklooktén, 1,2-dimetil-ciklopentén, 2-metil-ciklohexén, 3-metil-ciklohexén, 2,5-dimetil-furán, indén, 2,3-dimetil-indén és 2H-3,4-dihidro-pirán.

Alkin-típusú reagensként például propint, 1-butint, 2-butint, 1-pentint, 2-pentint, 1-hexint, 1-heptint, 1-dodecint, 2-metil-1-pentint, feniletint és 3-fenil-1-propint használhatunk fel.

A csak egyetlen kettős, illetve hármas kötést tartalmazó etilénszerűen telítetlen vegyületek, illetve alkinok telítetlen szénatomjaihoz nem kapcsolódhatnak deaktiváló hatású szubsztituensek (például halogénatomok, karboxil- vagy észterezett karboxil-csoportok), a deaktiváló szubsztituens hordozó telítetlen vegyületekből ugyanis csak igen kis hozammal állítható elő gyűrűs vegyület, vagy e vegyületek egyáltalán nem képeznek gyűrűs vegyületeket.

A mellékreakciók lehető legnagyobb mértékű visszaszorítása érdekében a találmány szerinti reakciót közömbös, poláris, aprotikus oldószerben hajtjuk végre. Különösen előnyös oldószereknek bizonyultak az éterek (elsősorban a dialkil-éterek), továbbá az alkanonok (elsősorban azok a ketonok, amelyekben a karbonil-csoporthoz legfeljebb egy kvaterner szénatom kapcsolódik).

A találmány szerinti reakciót közömbös, aprotikus, poláris oldószerek elegyeiben, például dietiléter és me-

til-terc-butil-ke-ton elegyében is végrehajthatjuk. Az oldószerhez csekély mennyiségű egyéb közömbös oldószert, például toluolt vagy xilolt is adhatunk.

Az oldószerként alkalmazható dialkiléterek közül például a dietilétert, a di-n-propil-étert, az n-propil-izopropil-étert, a diizopropil-étert és a di-n-butil-étert említjük meg. Különösen előnyös oldószernek bizonyult a dietiléter; a gyűrűs vegyületek általában dietiléteres közegben alakíthatók ki a legjobb hozammal.

A savhalogenid koncentrációja tetszés szerinti lehet, előnyösen azonban 1 liter dialkiléterre vonatkoztatva legfőljebb 1 mól savhalogenidet használunk fel, a savhalogenid koncentrációjának növekedésével ugyanis csökken a gyűrűs vegyület hozama. A savhalogenidet előnyösen körülbelül 0,1–0,6 mól/liter koncentrációban alkalmazzuk.

A telítetlen vegyület és a savhalogenid molaránya széles határok között változhat. A telítetlen vegyület: savhalogenid molarány növelésével nő a gyűrűs vegyület hozama, így például ha a telítetlen vegyület: savhalogenid molarány 4:1-nek felel meg, a gyűrűs vegyületet 90 %-osnál nagyobb hozammal kapjuk. A fentiek figyelembevételével a telítetlen vegyület: savhalogenid molarányt előnyösen 2—20:1 értékre, célszerűen 2—10:1 értékre állítjuk be.

Rendkívül előnyös oldószernek bizonyultak továbbá a ketonok (elsősorban az alkanonok), ilyen oldószerekben ugyanis az 1 mól/liter értéket messze meghaladó savhalogenid-koncentráció esetén is igen jó hozammal állíthatók elő gyűrűs vegyületeket. Ebből a szempontból különösen előnyösek a szénláncban legalább két elágazást tartalmazó ketonok, amelyekben a karbonilcsoporthoz legfőljebb egy kvaterner szénatomkapcsolódik. A legelőnyösebb keton-típusú oldószer a diizobutil-ke-ton és a metil-terc-butil-ke-ton. Ketontípusú oldószerek alkalmazása esetén a savhalogenid egy része a gyűrűs vegyületek kialakításában vesz részt, a savhalogenid másik részéből polimerek képződnek, míg a savhalogenid maradéka változatlan állapotban marad vissza. Amennyiben oldószerként dialkilétereket alkalmazunk, a savhalogenid egy része a gyűrűs vegyületek kialakításában vesz részt, fennmaradó mennyiségéből pedig nagymolekulású anyagok képződnek, azaz — a keton-típusú oldószerekben tapasztalható jelenséggel ellentétben — változatlan, reagálatlan savhalogenid nem marad vissza. Néhány keton-típusú oldószerben viszonylag nagy mennyiségű polimer anyag képződik; e polimerek a savhalogenidből és/vagy a telítetlen vegyületből alakulhatnak ki. Amennyiben oldószerként diizobutil-ke-ton-t vagy metil-terc-butil-ke-ton-t alkalmazunk, a polimerképződést messzemenően visszaszoríthatjuk.

Keton-típusú oldószerek esetén is érvényesül az a jelenség, hogy a savhalogenid koncentrációjának növelésével csökken a gyűrűs vegyület hozama, a gyűrűs vegyületet azonban 15 mól/liter (előnyösen 10 mól/liter) savhalogenid-koncentráció-határig még igen jó hozammal kapjuk. A fentiekre tekintettel keton-típusú oldószerek alkalmazása esetén a savhalogenid koncentrációját általában 1—15 mól/liter, előnyösen 3—10 mól/liter értékre állítjuk be.

Keton-típusú oldószerek alkalmazása esetén a gyűrűs vegyület hozama — a savhalogenid-koncentrációtól függetlenül — rohamosan csökken, ha a telítetlen vegyületet 15 mól/liter értéknél nagyobb koncentrációban al-

kalmazzuk, ebben az esetben ugyanis a képződő cink- és ón-halogenidek egyre oldhatatlanabbá válnak a környező folyadékfázisban. 40 mól/liter értéket meghaladó telítetlen vegyület-koncentráció esetén a cink- és ón-halogenidek gyakorlatilag teljes mértékben oldhatatlanná válnak, következésképpen gyűrűs vegyületek egyáltalán nem vagy csak igen nagy nehézségek árán alakíthatók ki.

Ha oldószerként ketonokat használunk fel, a gyűrűs vegyület képződésének szelektivitása a 0,5-ös értéket meghaladó telítetlen vegyület: savhalogenid molarány esetén a telítetlen vegyület: savhalogenid molarány változásával gyakorlatilag már nem változik. Ennek megfelelően a telítetlen vegyület: savhalogenid molarányt célszerűen 0,5 és 10 közötti, előnyösen 1 és 2 közötti értékre állítjuk be.

A cink (vagy ón): savhalogenid molarány növekedésével fokozódik a gyűrűs vegyület képződésének szelektivitása; ezért ezt a molarányt előnyösen 1 és 10 közötti, célszerűen 1 és 5 közötti értékre állítjuk be. Amennyiben a cink (vagy ón): savhalogenid molarányt 3,5 és 4,5 közötti értéken tartjuk, igen jó szelektivitást biztosíthatunk. A gyűrűs vegyületek képződésének szelektivitását kedvezően befolyásolja az is, ha a cinket vagy az ónt homogénen oszlatjuk el a folyadékfázisban. Ha viszonylag nagy fajlagos felületű cinkport használunk fel, a reakció szelektivitása aránylag csekély, jelentős mértékben fokozódik azonban a szelektivitás, ha körülbelül 0,1 mm-nél nagyobb átmérőjű (vagy legnagyobb élhosszú) cinkszemcséket alkalmazunk. 0,5—5 mm átmérőjű (vagy legnagyobb élhosszú) cinkszemcsék használata esetén a reakció rendkívül szelektíven zajlik le.

Amennyiben a találmány szerinti reakciót 5 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten hajtjuk végre, észlelhető mértékű cikloaddíció nem zajlik le. Ha a hőmérsékletet 5 °C fölötti értékre növeljük, a gyűrűs vegyület hozama a hőmérséklet emelésével párhuzamosan nő, általában a 25—60 °C-os hőmérséklet-tartományban maximumot ér el, majd a hőmérséklet további növelésével csökken. A fentiekre tekintettel a találmány szerinti eljárást előnyösen 15—100 °C-on, célszerűen 25—60 °C-on hajtjuk végre. A legjobb eredményeket általában akkor érjük el, ha a reakciót 35—50 °C-on végezzük.

A reagenseket tetszés szerinti módon hozhatjuk érintkezésbe egymással. Eljárhatunk például úgy, hogy a telítetlen vegyület oldatában cinket vagy ónt szuszpendálunk, majd a szuszpenzióba keverés közben, egy részletben vagy — célszerűen — kisebb részletekben beadagoljuk a savhalogenidet. A savhalogenid beadagolása például legfőljebb 5 órát vehet igénybe, előnyösen azonban a savhalogenidet ennél lényegesen rövidebb idő (például 0,25—0,75 óra) alatt adagoljuk be. A beadagolási idő túlzott elnyújtása általában a gyűrűs vegyület hozamának csökkenésével jár. Különösen előnyösnek bizonyult a fokozatos adagolási módszer, ha savhalogenidként 2,2-dihalogén-acilhalogenideket vagy 2,2,2-trihalogén-acilhalogenideket használunk fel, e vegyületekből ugyanis a reakcióelegyben könnyen polimerizálódó mono-, illetve dihalogén-ke-tének képződnek, így a fokozatos adagolással a cikloaddíciós reakció javára visszaszoríthatjuk a polimerképződést. Néhány esetben a cikloaddíció a savhalogenid főtömegének vagy teljes mennyiségének beadagolása után indul be; ezt a hirtelen beinduló reakciót általában hőfejlődés és jelentős mértékű polimerizáció kíséri. A cikloaddíciós reak-

ció általában azonnal beindul és a savhalogenid jelentős mértékű felhalmozódása nélkül zavartalanul lezajlik akkor, ha a cink vagy ón megfelelő oldószerrel készített szuszpenziójához először a felhasználandó teljes savhalogenid-mennyiség legfőljebb 25%-át (rendszerint 2–10%-át) adjuk, a szuszpenzióba keverés közben beadagoljuk a telítetlen vegyületet, majd a rendszerhez hozzáadjuk a savhalogenid maradékát. A reakció szelektivitása úgy is fokozható, ha először a telítetlen vegyület és a savhalogenid oldatát készítjük el, és ebbe az oldatba adagoljuk részletekben a felhasználandó cinket vagy ónt, illetve ha a cink vagy ón megfelelő oldószerrel készített szuszpenziójához keverés közben egyidejűleg adagoljuk a savhalogenidet és a telítetlen vegyületet. Ez az utóbbi eljárás mód különösen előnyös.

A ciklizációs reakció szelektivitása általában úgy is fokozható, hogy a reakciót szervesetlen halogenidek jelenlétében hajtjuk végre. A szervesetlen halogenideket általában katalitikus mennyiségben (célszerűen a 2-halogén-acilhalogenid 1 móljára vonatkoztatott 0,1–10 mól% mennyiségben) adjuk a rendszerhez. Szervesetlen halogenidként különösen előnyösen alkalmazhatunk higany-(II)-jodidot, nátriumkloridot vagy — célszerűen — káliumjodidot vagy ammóniumkloridot.

A találmány szerinti eljárással előállított gyűrűs vegyületeket desztilláció útján tiszta állapotban különíthetjük el. A végtermékek elkülönítése előtt a reakcióelegyből kiszűrjük a szilárd anyagot (cinket vagy ónt), és a szűrletet a cink- vagy ónhalogenidek eltávolítása érdekében vízzel mossuk. Amennyiben a találmány szerinti eljárással 2-halogén-ciklobutanonokat állítunk elő, eljárhatunk úgy is, hogy a cink vagy ón, valamint a cink- vagy ónhalogenidek eltávolítása után kapott rendszert víz és bázis jelenlétében melegítjük. Ebben az esetben a reakció során képződött 2-halogén-ciklobutanonokból gyűrűszűkülés révén (V) általános képletű ciklopropánkarbonsavak képződnek, amelyek a jelenlevő bázissal sót képeznek. A gyűrűszűkülési reakció gyakran 90–100%-os hozammal megy végbe. Az így kapott ciklopropánkarbonsav-sók az ismert, erős inszekticid hatással és csekély toxicitással rendelkező ciklopropánkarbonsavészterek előállításának értékes kiindulási anyagai.

A találmány tárgya tehát továbbá eljárás (V) általános képletű ciklopropánkarbonsavak előállítására. E vegyületeket a találmány értelmében úgy állítjuk elő, hogy valamely (III) általános képletű 2-halogén-savhalogenidet közömbös, poláros, aprotikus oldószerben, cink és/vagy ón jelenlétében, 5 °C-nál magasabb hőmérsékleten egy etilénszerűen telítetlen vegyülettel vagy egy alkinnal reagáltatunk, az így kapott (I) vagy (II) általános képletű vegyületeket víz és bázis jelenlétében melegítjük, majd a képződött ciklopropánkarbonsav-sóból felszabadítjuk a savat.

Így például a találmány szerinti eljárással 2,5-dimetil-2,4-hexadién és a reakcióelegyben kialakított monoklór-ketén ciklizációja útján 2-klór-4,4-dimetil-3-(2'-metil-1'-propenil)-ciklobutanont és 2-klór-3,3-dimetil-4-(2'-metil-1'-propenil)-ciklobutanont állíthatunk elő. Amennyiben e két vegyületet a fent ismertetett gyűrűszűkülési reakciónak vetjük alá, cisz- és transz-krizantém-monokarbonsav-sókat (2,2-dimetil-3-izobutenil-ciklopropánkarbonsav-sókat) kapunk, amelyekből könnyen felszabadíthatjuk a savat. A képződött izomerelegy főtömegében (96%-ban) transz-izomerből áll, ami

gyakorlati szempontból rendkívül előnyös, ismert ugyanis, hogy a transz-krizantém-monokarbonsav a cisz-vegyületénél lényegesen erősebb inszekticid hatással rendelkezik.

Amennyiben 2,4-dimetil-2,3-pentadiént reagáltatunk a reakcióelegyben közvetlenül kialakított monoklór-keténnel, termékként 2-klór-3,3-dimetil-4-izopropilidén-ciklobutanont és 2-klór-4,4-dimetil-3-izopropilidén-ciklobutanont kapunk. E két vegyületből a fent ismertetett gyűrűszűkülési eljárással 2,2-dimetil-3-izopropilidén-ciklopropánkarbonsav-sókat alakíthatunk ki.

A ciklopropánkarbonsav-sók vizes oldatát erős ásványi sav vizes oldatával kezelve csapadék formájában különíthetjük el a szabad ciklopropánkarbonsavakat. Amennyiben a találmány szerinti, ciklobutanonok képződéséhez vezető eljárásban viszonylag kis mennyiségű polimer képződik, a kapott reakcióelegyből a fent ismertetett gyűrűszűkülési eljárással és azt követő savanyítással kialakított ciklopropánkarbonsavak világos színű termékek formájában, jó tisztasági fokkal különíthetők el. Amennyiben a ciklobutanonokból egy következő lépésben ciklopropánkarbonsavakat kívánunk előállítani, a 2-halogén-ciklobutanonokat a fentiekre figyelemmel előnyösen metil-terc-butil-ketonban vagy diizobutil-ketonban alakítjuk ki.

A találmány szerinti eljárással előállított ciklobutanon-vegyületeket hidrogénezéssel a megfelelő ciklobutanonokká alakíthatjuk. Az így kapott ciklobutanonokat a fent ismertetett módon használhatjuk fel.

A találmány szerinti eljárást az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük. A példákban ismertetésre kerülő kísérleteket lapátkeverővel, csapos adagoló tölcserrel, hőmérővel, nitrogénbevezető csővel és kalciumkloridos csővel lezárt, vízhűtéses visszafolyató hűtővel felszerelt, háromnyakú gömblombikban hajtjuk végre. A reakciókat nitrogén-atmoszférában végezzük.

Amennyiben egyebet nem közlünk, az 1–5. példában ismertetésre kerülő kísérleteket a következőképpen hajtjuk végre:

A lombikba 2,3-dimetil-2-butént, granulált cinket (legnagyobb élhossz: 1 mm) és 1 liter szárított dietilétert mérünk be. A szuszpenziót visszafolyatás közben forraljuk, a szuszpenzióba a tölcseren keresztül 4 óra alatt diklór-acetilkloridot csepegtetünk, majd a kapott reakcióelegyet további 8 órán át keverés és visszafolyatás közben forraljuk. A keverés a homogén cinkeloszlás biztosítására szolgál. A reakció során a bemért diklór-acetilklorid teljes mennyisége átalakul; e vegyület egyik részéből 2-klór-3,3,4,4-tetrametil-ciklobutanon (a továbbiakban: „A” vegyület), fennmaradó részéből pedig nagymolekulasúlyú polimer anyag képződik. Az elreagált 2,3-dimetil-2-butén teljes mennyisége „A” vegyületté alakul. Az „A” vegyület hozamát a diklór-acetilkloridra vonatkoztatva adjuk meg. A 2,3-dimetil-2-butént a példákban DMB rövidítéssel, míg a diklór-acetilkloridot a példákban DCAC rövidítéssel jelöljük. E két vegyület koncentrációját mól/liter oldószer értékben adjuk meg.

A találmány szerinti eljárással előállított (I), (II) és (V) általános képletű vegyületek egyes képviselői új anyagok.

1. példa

Az 1. táblázatban felsorolt koncentráció-értékek és mólarányok betartásával öt kísérletet végzünk. A kísérletek eredményeit ugyancsak az 1. táblázatban ismertetjük.

1. táblázat

Kísérlet száma	Koncentráció, mól/l		Mólarány		„A” vegyület hozama %
	DMB	DCAC	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	10,0	52
4.	0,49	0,10	5,00	2,0	>90
5.	1,96	0,10	20,00	2,0	>90

2. példa

A korábban ismertetett körülmények között öt kísérletet végzünk. Valamennyi kísérletben a DMB és DCAC koncentrációját 0,24 mól/liter értékre állítjuk be, és a Zn : DCAC mólarányt a 2. táblázatban megadott módon változtatjuk. Az eredményeket a 2. táblázatban közöljük.

2. táblázat

Kísérlet száma	Zn : DCAC mólarány	„A” vegyület hozama, %
1.	1,0	17
2.	1,1	27
3.	1,5	58
4.	2,0	62
5.	4,0	64

3. példa

A korábban megadott körülmények között öt kísérletet végzünk. Valamennyi kísérletben ekvimoláris mennyiségű DMB-t és DCAC-t használunk fel, és a Zn : DCAC mólarányt 2-re állítjuk be. A DCAC koncentrációját a 3. táblázatban közöljük. A 4. és 5. kísérletben a DCAC-t 16, illetve 24 óra alatt adagoljuk be. Az eredményeket a 3. táblázatban közöljük.

3. táblázat

Kísérlet száma	DCAC koncentrációja mól/l	„A” vegyület hozama, %
1.*	0,24	62
2.	0,42	41
3.	0,84	38
4.	0,42	38
5.	0,84	37

* Azonos a 2. példában ismertetett 4. sz. kísérlettel.

4. példa

A korábban megadott körülmények között három kísérletet végzünk, azonban a DMB-t a DCAC-vel elegyítve adjuk a cink-granulátum éteres szuszpenziójához. A kísérletekben a Zn : DCAC mólarányt 2-re állítjuk be. A DCAC koncentrációját, a DMB : DCAC mólarányt és az elért eredményeket a 4. táblázatban közöljük.

4. táblázat

Kísérlet száma	DCAC koncentrációja, mól/l	DMB : DCAC mólarány	„A” vegyület hozama, %
1.	0,42	1,0	53
2.	0,42	1,1	52
3.	0,84	1,0	42

A 4. példa 1. és 3. sz. kísérletében a 3. példa 2. és 3. sz. kísérletében felhasználttal azonos DCAC-koncentrációt alkalmazunk. A 4. példában megadott módon eljárva az „A” vegyületet nagyobb hozammal kapjuk.

5. példa

A kísérlet

E kísérletben a DMB : DCAC mólarányt 0,75-re, míg a Zn : DCAC mólarányt 7,4-re állítjuk be. A lombikba 400 ml dietilétert töltünk; a DCAC koncentrációját 0,16 mól/100 ml oldószer értékre állítjuk be. A DCAC beadagolás után a reakcióelegyet további 2 órában átkeverjük; egyébként a fent ismertetett módon járunk el. Az „A” vegyületet 57%-os hozammal kapjuk.

B kísérlet (összehasonlító kísérlet):

50 ml dietiléter, 0,012 mól DCAC és 0,036 mól granulált cink (legnagyobb élhossz: 1 mm) szuszpenzióját erélyes keverés és visszafolytatás közben forraljuk. 16 órás keverés után a DCAC teljes mértékben elreagált. A cinket dekantálással eltávolítjuk, és a kapott folyadék-fázishoz 0,012 mól DMB-t adunk. Az elegyet 3 órában át 34 C°-on erélyesen keverjük. Ez idő elteltével a reakcióelegyen nem mutatható ki ciklobutanon.

A 6—10. példában ismertetésre kerülő kísérleteket a következőképpen hajtjuk végre:

Háromnyakú gömblombikba 10 mmól DCAC-t, 0,6 mmól káliumjodidot, 96 mmól cinkforgácsot (legnagyobb élhossz: 0,841 mm) és 20 ml oldószert mérünk be. Az így kapott reakcióelegy kezdeti hőmérséklete 38 C°. Az elegyet 43 C°-ra melegítjük, 1 órában átkeverjük, majd az elegybe egyetlen részletben 48 mmól (5,7 ml) DMB-t adunk. Ezután az elegyhez 35 perc alatt 52 mmól DCAC-t adunk, és a kapott elegyet további 1,25 órában átkeverjük (a keverő forgási sebessége: 2000 fordulat/perc).

6. példa

Az 5. táblázatban felsorolt oldószerek alkalmazásával hat kísérletet végzünk. Az 5. táblázatban az „A” vegyület DCAC-re vonatkoztatott hozamát is megadjuk.

Az 1. és 2. kísérletben képződött polimer DCAC-ból és DMB-ből alakul ki. A 3., 4. és 5. kísérletben a DMB átalakult mennyisége teljes egészében „A” vegyületet képez, azaz a DMB a polimerképzésben nem vesz részt. A 6. kísérletben a cinkszemcsék felületén képződött cinkklorid nem oldódik fel. Minél nagyobb mennyiségű polimer képződik, annál mélyebb a reakcióelegy színe.

5. táblázat

Kísérlet száma	Oldószer	Hozam %	Polimer mennyisége	Reakcióelegy színe
1.	acetone	21	sok	sötétbarna
2.	metil-etil-keton	30	közepes	halványbarna
3.	metil-izobutil-keton	38	közepes	halványbarna
4.	diizobutil-keton	54	igen kevés	sárga
5.	metil-terc-butyl-keton	53	keves	sárga
6.	di-terc-butyl-keton	<0,8	sok	sötétbarna

7. példa

A korábbiakban ismertetett körülmények között négy kísérletet végzünk. Oldószerként diizobutil-ketont alkalmazunk. A DMB és DCAC koncentrációját, a DMB : DCAC molarányt, és az „A” vegyület hozamát a 6. táblázatban közöljük.

6. táblázat

Kísérlet száma	Koncentráció, mol/l		DMB : DCAC molarány	„A” vegyület hozama %
	DMB	DCAC		
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	15,00	0

* Azonos a 9. példában ismertetett 1. sz. kísérlettel.

A reakciók során igen kis mennyiségű polimer képződik, és az átalakult DMB teljes mennyisége „A” vegyületet képez. A 3. kísérletben képződött cinkklorid csak részben, míg a 4. kísérletben képződött cinkklorid egyáltalán nem oldódik fel.

8. példa

A korábban ismertetett módon három kísérletet végzünk. Oldószerként diizobutil-ketont alkalmazunk, és 62 mmól DCAC-ból indulunk ki. A DCAC : Zn molarányt a 7. táblázatban közöljük, ugyanitt tüntetjük fel az elért eredményeket is. Az átalakult DMB teljes mennyisége „A” vegyületet képez.

7. táblázat

Kísérlet száma	Zn : DCAC molarány	„A” vegyület hozama, %
1.	1,10	51
2.	1,55	70
3.	3,90	75

9. példa

A korábban ismertetett módon három kísérletet végzünk. Oldószerként diizobutil-ketont használunk fel, és a DMB : DCAC molarányt 0,78-ra állítjuk be. A DMB és DCAC-koncentrációt, valamint az „A” vegyület hozamát a 8. táblázatban közöljük.

8. táblázat

Kísérlet száma	Koncentráció, mol/l		„A” vegyület hozama, %
	DMB	DCAC	
1.*	2,4	3,1	54
2.	4,8	6,2	50
3.	9,6	12,3	37

* Azonos a 7. példában ismertetett 1. sz. kísérlettel.

10. példa

Diizobutil-ketonos közegben három kísérletet végzünk. A reakciók hőmérsékletét és az „A” vegyület hozamát a 9. táblázatban közöljük.

9. táblázat

Kísérlet száma	Hőmérséklet, C°	„A” vegyület hozama, %	Polimer mennyisége	Reakcióelegy színe
1.	24	36	keves	sárga
2.	43	54	keves	sárga

11. példa

140 mmól cinkforgács (a 6. példában ismertetett azonos méretű anyag), 6 mmól ammóniumklorid és 0,6 mmól káliumjodid 20 ml diizobutil-ketonnal készített, 38 C°-os szuszpenziójához keverés közben 10,3 mmól DCAC-t adunk. Az oldat 3 perc elteltével megsárgul, és a reakcióelegy hőmérséklete emelkedik. A reakcióelegyet 10 percig 40–45 C°-on tartjuk, majd az elegyhez egyetlen részletben 96 mmól 2-metil-2-péntént adunk. Ezután az elegybe 30 perc alatt 51,7 mmól DCAC-t adagolunk. A reakcióelegyet 1,25 órán keresztül 40–45 C°-on keverjük.

A kapott narancssárga folyadékfázist választótölcsérben elkülönítjük, a cink főlöslegét acetonnal háromszor mossuk, és a mosófolyadékot egyesítjük az elkülönített folyadékfázissal. A kapott elegyet 200 ml vízzel mossuk, és a kivált kevés csapadék feloldása érdekében az elegyhez néhány csepp tömény, vizes sósavoldatot adunk.

A 2-klór-3-etil-4,4-dimetil-ciklobutanont és 2-klór-4-etil-3,3-dimetil-ciklobutanont (mindkét vegyület új termék) tartalmazó savas oldathoz 110 ml 1 mólos vizes nátriumhidroxid-oldatot adunk, és az elegyet 0,75 órán át 22 °C-on keverjük. Ezután a vizes fázist elválasztjuk, és 7,5 ml tömény, vizes sósavoldattal megsavanyítjuk. A kivált olajos anyagot dietiléterrel kivonjuk. Az extraktumot vízmentes magnéziumsulfát fölött szárítjuk, majd az étert lepároljuk. Maradékként 3,8 g viszkózus olajat kapunk, amely 84 súly% 2,2-dimetil-3-etil-ciklopropán-karbonsavat (új vegyület) tartalmaz. A termék DCAC-re vonatkoztatott hozama 42%. Az új vegyület 50%-osnál nagyobb szelektivitással képződik, és több, mint 60%-ban tartalmaz transz-izomert.

12. példa

240 mmól cinkforgács (a 6. példában ismertetettel azonos méretű anyag), 6 mmól ammóniumklorid és 0,6 mmól káliumjodid 20 ml diizobutil-ketonnal készített, 40 °C-os szuszpenziójához 10,3 mmól DCAC-t adunk. Az oldat 3 perc elteltével megsárgul, és a reakcióelegy hőmérséklete emelkedik. A reakcióelegyet 8 percig 40–45 °C-on tartjuk, majd az elegyhez egyetlen részletben 96 mmól 2,5-dimetil-2,4-hexadiént adunk. Ezután az elegybe 30 perc alatt 51,7 mmól DCAC-t adagolunk. A beadagolás után az elegyet 1 órán át 40–45 °C-on keverjük.

A kapott narancssárga folyadékfázist választótölcsérben elkülönítjük, a cink fölöslegét acetonnal háromszor mossuk, és a mosófolyadékot egyesítjük a folyadékfázissal. Az elegyet 175 ml vízzel mossuk, majd a szerves fázishoz, amely 2-klór-4,4-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciklobutanont és 2-klór-3,3-dimetil-4-(2-metil-1-propenil)-ciklobutanont (új vegyületek) tartalmaz, 110 ml 1 mólos vizes nátriumhidroxid-oldatot adunk. A reakcióelegyet 0,75 órán át 22 °C-on keverjük, majd a vizes fázist elválasztjuk, és 7,5 ml tömény, vizes sósavoldattal megsavanyítjuk. A kivált olajos anyagot kloroformmal kivonjuk. Az extraktumot vízmentes magnéziumsulfát fölött szárítjuk, majd a kloroformot lepároljuk. Maradékként 5,5 g viszkózus olajat kapunk, amely 70 súly% (a DCAC-re vonatkoztatva 37%-os hozam) krizantém-monokarbonsavat tartalmaz. A kapott termék körülbelül 96%-ban tartalmaz transz-izomert.

13. példa

240 mmól cinkforgács (a 6. példában ismertetettel azonos méretű anyag), 6 mmól ammóniumklorid és 0,6 mmól káliumjodid 20 ml diizobutil-ketonnal készített, 40 °C-os szuszpenziójához keverés közben 10,3 mmól DCAC-t adunk. A reakcióelegyet 3 percig 40–45 °C-on tartjuk, majd az elegyhez egyetlen részletben 48 mmól izopropil-(3-metil-2-butenil)-étert adunk. Ezután a reakcióelegybe 20 perc alatt 51,7 mmól DCAC-t adagolunk, és a kapott elegyet 0,25 órán át 40–45 °C-on keverjük.

A kapott sárga folyadékfázist választótölcsérben elkülönítjük, a cink fölöslegét acetonnal háromszor mossuk, és a mosófolyadékot egyesítjük a folyadékfázissal.

Az elegyet 175 ml vízzel mossuk, majd a szerves fázishoz, amely 2-klór-4-izopropoximetil-3,3-dimetil-ciklobutanont és 2-klór-3-izopropoximetil-4,4-dimetil-ciklobutanont (új vegyületek) tartalmaz, 110 ml 1 mólos vizes nátriumhidroxid-oldatot adunk. A reakcióelegyet 0,75 órán át 22 °C-on keverjük, majd a vizes fázist elválasztjuk, és 7,5 ml tömény, vizes sósavoldattal megsavanyítjuk. A kivált olajos anyagot kloroformmal kivonjuk. Az extraktumot vízmentes magnéziumsulfát fölött szárítjuk, és a kloroformot lepároljuk. Maradékként 2,65 g viszkózus olajat kapunk, amely 64 súly% 2,2-dimetil-3-izopropoximetil-ciklopropán-karbonsavat tartalmaz. Ezt az új vegyületet a DCAC-re vonatkoztatva 15%-os hozammal kapjuk. A termék körülbelül $\frac{2}{3}$ -a transz-konfigurációjú.

14. példa

1200 mmól cinkforgács (a 6. példában ismertetettel azonos méretű anyag), 29,9 mmól ammóniumklorid és 3,0 mmól káliumjodid 100 ml diizobutil-ketonnal készített, 35 °C-os szuszpenziójához keverés közben 51,7 mmól DCAC-t adunk. Az oldat 5 perc alatt sárgára színeződik, és a reakcióelegy hőmérséklete emelkedik. 5 perc elteltével a reakcióelegyhez (amelyet 40–45 °C-on tartunk) 240 mmól benzil-(3-metil-2-butenil)-étert adunk; ekkor a reakcióelegy 50 °C-ra melegedik. 10 perc elteltével az elegybe 35 perc alatt 310 mmól DCAC-t adagolunk, majd az elegyet 0,75 órán át 40–45 °C-on keverjük.

A folyadékfázist választótölcsérben elkülönítjük, a cink fölöslegét acetonnal háromszor mossuk, és a mosófolyadékot egyesítjük a folyadékfázissal. A szerves fázist 500 ml vízzel mossuk, majd az oldathoz, amely 2-benziloximetil-4-klór-3,3-dimetil-ciklobutanont és 3-benziloximetil-2-klór-4,4-dimetil-ciklobutanont (új vegyületek) tartalmaz, 500 ml 1 mólos vizes nátriumhidroxid-oldatot adunk. A reakcióelegyet 0,75 órán át 22 °C-on keverjük, majd a vizes fázist elválasztjuk, és 40 ml tömény, vizes sósavoldattal megsavanyítjuk. A kivált olajos anyagot kloroformmal kivonjuk. Az extraktumot vízmentes magnéziumsulfát fölött szárítjuk, és a kloroformot lepároljuk. Maradékként 14,0 g viszkózus olajat kapunk, amely 53 súly% 2-benziloximetil-3,3-dimetil-ciklopropán-karbonsavat tartalmaz. Ezt az új vegyületet a DCAC-re vonatkoztatva 8%-os hozammal kapjuk. A termék körülbelül 57%-ban tartalmaz transz-izomert.

15. példa

Háromnyakú gömbömbökbe 10 ml dietilétert, 3 mmól telítetlen vegyületet és 6 mmól granulált cinket mérünk be, és az elegyet keverés közben 35 °C-ra melegítjük. Ezután az elegyhez egyetlen részletben 6 mmól DCAC-t adunk. Ezzel a módszerrel hét kísérletet végzünk. A felhasznált telítetlen vegyületeket, a kapott gyűrűs vegyületeket, és a gyűrűs vegyület DCAC-re vonatkoztatott hozamát a 10. táblázatban közöljük. A 10. táblázatban felsorolt gyűrűs vegyületek — a 2-klór-3,3,4,4-tetrametil-ciklobutanon kivételével — új anyagok.

10. táblázat

Telítetlen vegyület	Gyűrűs vegyület	Gyűrűs vegyület hozama, %				
		15	30	60	120	180
		perc elteltével				
propén	2-klór-4-metil-ciklobutanon és 2-klór-3-metil-ciklobutanon	28	34			35
cisz-2-butén	2-klór-3,4-dimetil-ciklobutanon	12		39	43	43
transz-2-butén	2-klór-3,4-dimetil-ciklobutanon	45	53			54
izobutén	2-klór-4,4-dimetil-ciklobutanon és 2-klór-3,3-dimetil-ciklobutanon	10	21		49	51
2-metil-2-butén	2-klór-3,4,4-trimetil-ciklobutanon és 2-klór-3,3,4-trimetil-ciklobutanon	50	55		55	67
2,3-dimetil-2-butén	2-klór-3,3,4,4-tetrametil-ciklobutanon	43	59	67		36
2-butin	4-klór-2,3-dimetil-ciklobutén-2-on	29	35			

16. példa

Háromnyakú gömblombikba 1 liter vízmentes dietil-étert, 0,54 mmól granulált cinket (legnagyobb élhossz: 1 mm) és 0,24 mól 2,3-dimetil-2-butént mérünk be. A szuszpenziót visszafolyatás közben forraljuk, és a forrásban levő szuszpenzióba adagoló tölcserből 4 óra alatt 0,24 mól DCAC 50 ml vízmentes dietiléttel készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet további 8 órán át keverés és visszafolyatás közben forraljuk, majd 20 C°-ra hűtjük, és térfogatával azonos mennyiségű vízzel mossuk. A szerves fázishoz — amely „A” vegyületet tartalmaz — 0,5 mól nátriumhidroxid 500 ml vízzel készített oldatát adjuk, és az elegyből keverés közben kidesztilláljuk a dietilétert. Ezután a kapott maradékot 20 súly%-os vizes sósavoldattal pH=2,5

értékre savanyítjuk, és az oldatot vízgőzdesztillációnak vetjük alá. A desztillátumból szűréssel elkülönítjük a szilárd terméket. A 2,2,3,3-tetrametil-ciklopropánkarbonsavat a DCAC-re vonatkoztatva 57%-os hozammal kapjuk.

17. példa

A 16. példában leírt eljárást ismételjük meg, azzal a különbséggel, hogy egyéb etilényszerűen telítetlen vegyületeket használunk fel. A kiindulási anyagokat, a kapott ciklobutanon- és ciklopropán-vegyületeket, e vegyületek hozamát és néhány fizikai állandóját a 11. táblázatban közöljük. A 11. táblázatban csillaggal jelölt vegyületek új anyagok.

11. táblázat

Telítetlen vegyület	Ciklobutanon-származék Név	Hozam, %	Ciklopropánkarbonsav Név	Hozam, %	Fizikai állandó
2,4-dimetil-2,3-pentadién	2-klór-4,4-dimetil-3-izopropilidén-ciklobutanon* és 4-klór-3,3-dimetil-2-izopropilidén-ciklobutanon	30	2,2-dimetil-3-izopropilidén-ciklopropánkarbonsav	23	fp.: 70 C°/10 Hgmm
2,5-dimetil-2,4-hexadién	2-klór-4,4-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciklobutanon* és 2-klór-3,3-dimetil-4-(2-metil-1-propenil)-ciklobutanon*	42	2,2-dimetil-3-(2-metil-propenil)-, ciklopropán karbonsav (krizantém-monokarbonsav)	25	op.: 53 C°
2,3,5-trimetil-2,4-hexadiénkarbonsav-etilészter	2-klór-3,3-dimetil-4-(1-metil-2-etoxikarbonil-1-propenil)-ciklobutanon*, 2-klór-4,4-dimetil-3-(1-metil-2-etoxikarbonil-1-propenil)-ciklobutanon*, 2-klór-3,4-dimetil-3-etoxikarbonil-4-(2-metil-propenil)-ciklobutanon* és 2-klór-3,4-dimetil-4-etoxikarbonil-3-(2-metil-propenil)-ciklobutanon*	38	2-(1-metil-2-karboxi-1-propenil)-3,3-dimetil-ciklopropánkarbonsav* és izomerjei	14	
1,2-dimetil-ciklopentén	6-klór-1,4-dimetil-biciklo[3,2,0]heptanon-5 (exo- és endo-izomer)*	20	1,5-dimetil-biciklo[3,1,0]hexán-6-karbonsav*	12	op.: 62 C°

18. példa

A 16. példában leírt eljárást ismételjük meg, azzal a különbséggel, hogy 0,5 mól granulált cink helyett 0,5 mól ónport használunk fel. Az „A” vegyületet 25%-os hozammal kapjuk.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az I általános képletű ciklobutanonok vagy a II általános képletű ciklobutenonok előállítására, ahol Hal jelentése legfeljebb 35-ös rendszámú halogénatom, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 azonos vagy eltérő szubsztituenseket jelent, és jelentésük hidrogénatom, adott esetben alkoxi-, benziloxi- vagy alkoxikarbonil-csoporttal helyettesített C_1-C_5 alkil- vagy C_2-C_6 alkenil-csoport vagy (C_1-C_6 alkoxi)-karbonil-csoport, vagy R^1 és R^3 , illetve R^2 és R^4 együttesen C_2-C_6 alkilidén-csoportot képez, vagy R^1 és R^2 , illetve R^3 és R^4 együttesen a hozzájuk kapcsolódó szénatomokkal együtt karbociklusos gyűrűt képez, azzal jellemezve, hogy egy III általános képletű 2,2-dihalogén-acetilhalogenidet, ahol Hal jelentése a fenti, ennek 1 móljára számítva 0,5–10 mól IV vagy V általános képletű telítetlen vegyülettel, ahol R^1 , R^2 , R^3 és R^4 jelentése a fenti, reagáltatunk egy közömbös aprotikus poláris oldószerben, 25 °C és 60 °C közötti hőmérsékleten cink és/vagy ón és adott esetben egy szeretlen halogenid jelenlétében. (Elsőbbsége: 1974. szeptember 4.)

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a III általános képletű vegyületként diklóracetilkloridot használunk. (Elsőbbsége: 1974. szeptember 4.)

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy IV általános vegyületként 2,3-dimetil-2-butént, 2-metil-2-pentént vagy 2,5-dimetil-2,4-hexadiént használunk. (Elsőbbsége: 1975. május 21.)

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy oldószerként dialkilétert vagy ketont használunk. (Elsőbbsége: 1974. szeptember 4.)

5. A 4. igénypont szerinti eljárás foganatosítási mód-

ja, azzal jellemezve, hogy a III általános képletű 2,2-dihalogén-acetilhalogenidet 0,1–1 mól/liter koncentrációban használjuk. (Elsőbbsége: 1975. május 21.)

6. A 4. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy oldószerként olyan alkanont használunk, amelynek szénvázában molekulánként legalább két elágazás van, és ahol a karbonil-csoporthoz csatlakozó két szénatom közül legfeljebb egy kvaterner szénatom. (Elsőbbsége: 1975. május 21.)

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy 1 mól III általános képletű 2,2-dihalogén-acetilhalogenidet 1–10 atomsúlynyi mennyiségű cink vagy ón jelenlétében reagáltatunk. (Elsőbbsége: 1975. május 21.)

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a cinket olyan darabokban használjuk, melyeknek legnagyobb dimenziója legalább 0,1 mm. (Elsőbbsége: 1974. szeptember 4.)

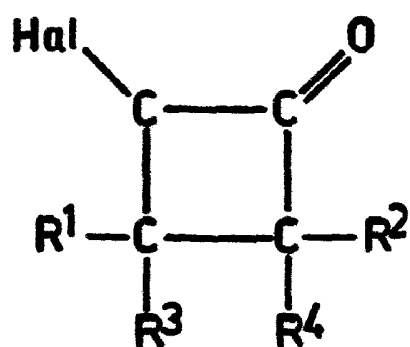
9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a cinknek vagy ónnak a IV vagy V általános képletű telítetlen vegyület oldatával készített szuszpenziójához keverés közben fokozatosan adjuk hozzá a III általános képletű 2,2-dihalogén-acetilhalogenidet. (Elsőbbsége: 1974. szeptember 4.)

10. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a cinket vagy ónt a reakcióhoz szükséges III általános képletű 2,2-dihalogén-acetilhalogenid legfeljebb 25%-át tartalmazó oldószerben szuszpendáljuk, és a szuszpenzióhoz keverés közben hozzáadjuk a IV vagy V általános képletű telítetlen vegyületet, majd a III általános képletű 2,2-dihalogén-acetilhalogenid fennmaradó részét. (Elsőbbsége: 1975. május 21.)

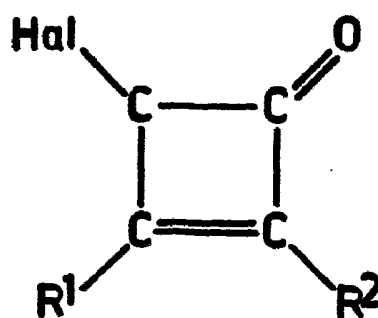
11. Az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a reakciót a III általános képletű dihalogén-acetilhalogenidre számítva 0,1–10 mól% szeretlen halogenid jelenlétében hajtjuk végre. (Elsőbbsége: 1975. május 21.)

12. A 11. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy szeretlen halogenidként káliumjodidot és/vagy ammóniumkloridot használunk. (Elsőbbsége: 1975. május 21.)

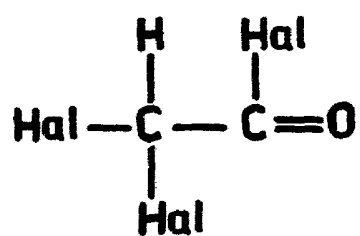
1 db rajz



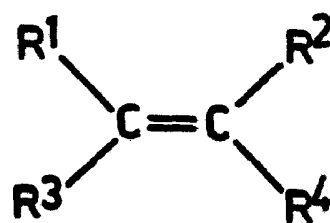
(I)



(II)



(III)



(IV)



(V)