

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 107808

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 31.03.78 (P. 205740)

Pierwszeństwo: 31.03.77 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 26.03.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 49/27  
C07C 49/44

Twórca wynalazku: Hans Greuter, Pierre Martin, Daniel Bellus  
Uprawniony z patentu : Ciba – Geigy AG,  
Bazylea (Szwajcaria)

## Sposób wytwarzania nowych 2-(2', 2'-dwuchlorowcowinylo)-cyklobutanonów i 2-(2', 2', 2'-trójchlorowcoetylo)-cyklobutanonów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych 2-(2', 2'-dwuchlorowcowinylo)-cyklobutanonów-1 i 2-(2', 2', 2'-trójchlorowcoetylo)-cyklobutanonów-1 o ogólnym wzorze 1, w którym  $R_1$  oznacza grupę  $-CH=CX_2$  lub  $-CH_2-CX_3$  a X oznacza atom chloru lub bromu, jeden z symboli  $R_2$  i  $R_3$  oznacza rodnik metylowy a drugi atom wodoru lub rodnik metylowy albo  $R_2$  i  $R_3$  razem oznaczają rodnik alkilenowy o 2–4 atomach węgla. X oznacza korzystnie atom chloru. Korzystnie jeden z symboli  $R_2$  i  $R_3$  oznacza rodnik metylowy a drugi atom wodoru lub rodnik metylowy albo  $R_2$  i  $R_3$  razem oznaczają rodnik alkilenowy o 2 lub 3 atomach węgla. Związki o wzorze 1 stosuje się do wytwarzania kwasów 2-(2', 2'-dwuchlorowcowinylo)-cyklopropanokarboksylowych i ich estrów.

Sposób wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1 według wynalazku polega na tym, że związek o ogólnym wzorze 2, w obecności zasady organicznej, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 3, przy czym podstawniki  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  mają wyżej podane znaczenie.

Przy tym tworzą się in situ aldoketony o wzorze 4. Te aldoketeny są związkami nowymi. Jest bardzo zaskakujące, że sposobem według wynalazku tworzą się (2+2)-cykloaddukty, ponieważ aldoketeny w obecności trzeciorzędowych amin na ogół dimeryzują i z niesprzężonymi olefinami, szczególnie z olefinami o wzorze 3, zwykle nie wchodzi w reakcję (2+2)-cykloprzyłączenia.

Związki o wzorach 2 i 3 są znane lub można je wytwarzać znanymi sposobami [porównaj np. J. Ray i R. Vessiere, Bull. Soc. Chim. France, 269–71 (1967), opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3309403, 3423456, 3361811 i 3484482 oraz Tetrahedron Letters, 913–915, (1968)]. Związki o wzorze 2, w którym  $R_1$  oznacza grupę  $-CH=CX_2$ , można wytwarzać według nowego sposobu polegającego na tym, że laktone kwasu 3-hydroksy-4,4,4-trójchlorowcomastłowego [porównaj opis patentowy RFN nr 1214211] w obecności alifatycznego kwasu jednokarboksylowego o 1–3 atomach węgla w części kwasowej, jak kwas mrówkowy, octowy lub propionowy, i w obecności środków redukujących, jak pył cynkowy, pył żelazny lub pył cynowy, poddaje się reakcji do odpowiednich kwasów 4,4-dwuchlorowcoboteno-3-karboksylowych, a te następnie chloruje się, np. przy użyciu chlorku tionylu, chlorku oksalilu, trójchlorku fosforu lub pięciochlorku fosforu.

Reakcję chlorków kwasowych o wzorze 2 z olefinami o wzorze 3 prowadzi się w obecności zasady organicznej i korzystnie w obecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego. Jako obojętne rozpuszczalniki organiczne można stosować na przykład ewentualnie chlorowcowane, zwłaszcza chlorowane węglowodory aromatyczne, alifatyczne lub cykloalifatyczne, jak benzen, toluen, ksyleny, chlorobenzen, n-pentan, n-heksan, n-oktan, cyklopentan lub cykloheksan, chloroform lub trójchloroetylen, alifatyczne lub cykloalifatyczne ketony, jak aceton, metyloetyloketon, keton izopropylowy, cyklopentanon i cykloheksanon, alifatyczne lub cykliczne etery, jak eter etylowy, czterowodorofuran, czterowodoropiran i dioksan, nityle nasyconych alifatycznych kwasów jednokarboksylowych o 1–6 atomach węgla, jak acetonitryl, propionitryl, metoksypropionitryl i butyronitryl.

Korzystne są węglowodory alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne, zwłaszcza alkanany o 5–8 atomach węgla, cyklopentan, cykloheksan, benzen i toluen.

Reakcję można prowadzić również bez dodatku obojętnego rozpuszczalnika organicznego.

Jako zasady organiczne można stosować na przykład aminy trzeciorzędowe, przede wszystkim trójalkilaminy zawierające 1–4, zwłaszcza 2–4 atomy węgla w częściach alkilowych, aminy cykliczne, jak pirydyna, chinolina, N-alkilopirroliny, N-alkilopiperidyny, N-alkilomorfoliny, N,N'-dualkilo-piperazyny lub dualkiloaniliny zawierające 1 lub 2 atomy węgla w częściach alkilowych, jak N-metylopirolidyna, N-etylopiperidyna, N,N'-dwumetylopiperazyna, N-etylomorfolina i dwumetyloanilina, jak również dwupierścieniowe amidyny, jak 1,5-diazabicyklo(5,4,0)undecen-5 i 1,5-diazabicyklo(4,3,0) nonen-5 i dwupierścieniowe związki aminowe, jak 1,4-diazabicyklo(2,2,2)oktan.

Korzystnymi zasadami są trójalkilaminy zawierające 2–4 atomy węgla w częściach alkilowych, zwłaszcza trójetyloamina i pirydyna. Zasady organiczne mogą jednocześnie służyć również jako rozpuszczalniki.

Reakcję prowadzi się w temperaturze od około 0 do około 140°C, korzystnie od około 60 do około 120°C.

Chlorek kwasowy o wzorze 2 i olefinę o wzorze 3 wprowadza się korzystnie w ilości co najmniej stechiometrycznej. Korzystne jest stosowanie nadmiaru olefiny o wzorze 3, przy czym może ona służyć również jako rozpuszczalnik.

Zasadę organiczną stosuje się korzystnie w niewielkim nadmiarze powyżej ilości wymaganej stechiometrycznie, szczególnie w około 5–30%-wym molowym nadmiarze. Jeżeli zasada organiczna służy jednocześnie jako rozpuszczalnik, to stosuje się ją korzystnie z około 10–20-krotnym molowym nadmiarem.

Związki o wzorze I można również wytwarzać według wariantu sposobem według wynalazku, który polega na tym, że chlorek kwasowy o wzorze 5, w obecności zasady organicznej wyżej omówionego rodzaju, poddaje się reakcji z olefiną o wzorze 2 do związku o wzorze 6, przy czym Y oznacza to samo co X lub, gdy X oznacza atom chloru, Y oznacza również atom bromu, i związek o wzorze 6 przeprowadza się w obecności środka redukującego w związek o wzorze 1.

Reakcje do związków o wzorze 6 przeprowadza się korzystnie w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, np. w jednym z wyżej omówionych rozpuszczalników w temperaturach od około 0 do 150°C, korzystnie od około 20 do 100°C. Jako środki redukujące można stosować na przykład cynk, cynę i żelazo w postaci elementarnej. Redukcję prowadzi się korzystnie w bezwodnym alifatycznym kwasie jednokarboksylowym o 1–3 atomach węgla w części kwasowej, jak bezwodny kwas mrówkowy i propionowy, korzystnie lodowaty kwas octowy.

Chlorki kwasowe o wzorze 5, w którym  $R_1$  oznacza grupę  $-CH_2-CX_3$ , są nowe. Można je wytworzyć np. w ten sposób, że związek o wzorze  $CX_3-Y$ , w którym X i Y oznaczają atom chloru lub bromu albo X oznacza atom chloru a Y oznacza atom bromu, przyłącza się do chlorku kwasu akrylowego w obecności katalizatora, jak pyłu miedzianego, pyłu żelaznego, halogenków miedzi i żelaza, zwłaszcza chlorków i bromków, lub ich mieszanin, i w obecności rozpuszczalnika organicznego, jak alkilonitryle o 1–6 atomach węgla w części alkilowej lub 3-alkoksypropionitryle o 1 lub 2 atomach węgla w części alkoksylowej, lub gdy X i Y oznaczają atomy chloru, związek o wzorze  $Cl_2CH-Z$ , w którym Z oznacza grupę  $-COCl$ ,  $-COOH$ ,  $-COOalkil$  o 1–4 atomach węgla w części alkilowej lub  $-CN$ , przyłącza się do 1,1-dwuchloroetyleny w obecności jednego z wyżej wymienionych katalizatorów i w obecności rozpuszczalnika organicznego, i produkt pośredni o wzorze  $X_3C-CH(-Y)-Z$ , w którym Z oznacza grupę  $-COOH$ ,  $-COOalkil$  o 1–4 atomach węgla w części alkilowej lub  $CN$ , przeprowadza się znany sposobem w związek o wzorze 5.

Otrzymany związek o wzorze 5, w którym  $R_1$  oznacza grupę  $-CH_2CX_3$ , można przeprowadzić w odpowiedni chlorek kwasowy, w którym  $R_1$  oznacza grupę  $-CH=CX_2$ , na przykład przez eliminację  $HX$  w obecności chlorku żelazowego. Chlorki kwasowe o wzorze 5, w którym  $R_1$  oznacza grupę  $-CH=CX_2$  są opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3423456.

Po zakończeniu reakcji związki o wzorze 1 można znany sposobem wyodrębnić i oczyścić, np. przez

filtrację, zagęszczenie i destylację.

Związki o wzorze I są wartościowymi produktami pośrednimi do wytwarzania środków do zwalczania szkodników. Można je również przeprowadzić według nowej, całkowicie odrębnej syntezy, w piretroidopodobne środki do zwalczania szkodników lub związku pośrednie.

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku, przy czym przykłady II i III dotyczą zastosowania związku o wzorze I jako produktu pośredniego do wytwarzania kwasów 2-(2', 2'-dwuchlorowocwinylo)-cyklopropanokarboksylowych.

**Przykład I.** 84 g (1,5 mola) izobutyleny i 10,0 g (0,099 mola) trójetyloaminy ogrzewa się w autoklawie do temperatury 120°C. Potem wtłacza się w ciągu 30 minut roztwór 17,35 g (0,1 mola) chlorku kwasu 4,4-dwuchlorobuteno-3-karboksylowego w 35 ml eteru etylowego i mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 120°C. Po ochłodzeniu uciera się mieszaninę reakcyjną z eterem dwuetylowym. Odsącza się stałe składniki, a przesącz przemywa się następnie 1 n kwasu siarkowym (2 x 30 ml) oraz 1%-owym roztworem wodorowęglanu sodowego (3 x 50 ml). Po osuszeniu nad siarczanem sodowym roztwór zagęszcza się, a pozostałość destyluje się w kolumnie kulkowej. Otrzymuje się 2-(2',2'-dwuchlorowinylo)-3,3-dwumetylocyklobutanon jako bezbarwny olej; temperatura wrzenia 100–110°C (~ 66,6612 Pa). Widmo IR (film): 3010, 2970, 2930, 2810, 1788, 1615, 923, 870 cm<sup>-1</sup>. Widmo NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) w ppm: 5,85 (d, 1H), 3,95 (dxdxd, 1H); 3,00 (dxd, 1H); 2,60 (dxd, 1H); 1,54 (s, 3H); 1,20 (s, 3H).

Chlorek kwasu 4,4-dwuchlorobuteno-3-karboksylowego-1, stosowany jako związek wyjściowy, można wytworzyć następująco: 200 g (1,055 mola) laktonu kwasu 3-hydroksy-4,4,4-trójchloromasłowego (wytworzonego według opisu patentowego RFN nr 1214211) rozpuszcza się w 625 ml kwasu mrówkowego. Otrzymany roztwór ogrzewa się do temperatury 55°C i miesza się. Po usunięciu źródła ogrzewania wprowadza się w ciągu 1 godziny w małych porcjach pył cynkowy. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 50°C za pomocą zewnętrznego chłodzenia. Po wprowadzeniu pyłu cynkowego miesza się ją jeszcze w ciągu 90 minut, ochładza i sączy. Z przesączu oddestylowuje się 400 ml kwasu mrówkowego, pozostałość rozcieńcza się 1 litrem wody i ekstrahuje czterema 200 ml porcjami eteru etylowego. Ekstrakty eterowe suszy się nad siarczanem magnezowym, a rozpuszczalnik usuwa się przez destylację. Bezbarwna pozostałość (152 g) krzepnie do krystalicznej masy kwasu 4,4-dwuchlorobuteno-3-karboksylowego-1; temperatura topnienia 39–41°C, [porównaj J. Ray i R. Vessiere, Bull. Soc. Chim. France 269, (1967)], gdzie dla kwasu 4,4-dwuchlorobuteno-3-karboksylowego-1 podano temperaturę topnienia równą 40–41°C]. Widmo IR (CHCl<sub>3</sub>): między innymi 1732 (C=O), 1635 (C=C) cm<sup>-1</sup>. Widmo NMR (CDCl<sub>3</sub>) w ppm: 3,30 (d, J=7 Hz, CH<sub>2</sub>-2); 6,09 (d, CH-3); 11,37 (s, -COOH).

Kwas 4,4-dwuchlorobuteno-3-karboksylowy-1 można również otrzymać w ten sposób, że najpierw lakton kwasu 3-hydroksy-4,4,4-trójchloromasłowego przeprowadza się na drodze hydrolizy wodą w kwas 4,4,4-trójchloro-3-hydroksymasłowy [temperatura topnienia 117–118°C; widmo IR (CHCl<sub>3</sub>) między innymi 1730 (C=O) cm<sup>-1</sup>; widmo NMR (CDCl<sub>3</sub>) w ppm: 2,4–3,3 (m, CH<sub>2</sub>-2); 4,4–4,7 (m, CH-3) i 6,0–7,0 (szerokie s, -OH i COOH)] i roztwór tego kwasu masłowego w kwasie mrówkowym traktuje się tak jak opisano powyżej.

152 g kwasu 4,4-dwuchlorobuteno-3-karboksylowego-1 miesza się z 140 g chlorku tionylu w ciągu 2 godzin. Po destylacji otrzymuje się 152,3 g chlorku kwasu 4,4-dwuchlorobuteno-3-karboksylowego-1; temperatura wrzenia 62°C/15 torów [temperatura wrzenia 64–65°C/~ 1466,546 Pa według J. Ray i R. Vessiere, Bull. Soc. Chim. France, 269 (1967)].

**Przykład II.** 1,93 g (0,01 mola) 2-(2',2'-dwuchlorowinylo)-3,3-dwumetylocyklobutanonu wytworzonego według przykładu I wprowadza się do 20 ml chlorku metylenu i dodaje porcjami 2 g (0,012 mola) kwasu m-chloronadbenzoesowego. Następnie mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej (20–25°C), sączy i przemywa chlorkiem metylenu. Przesącz przemywa się roztworem węglanu sodowego i wodą, suszy się nad siarczanem magnezowym i zagęszcza. Pozostałość (1,9 g) destyluje się w kolumnie kulkowej (temperatura pieca 70°C) pod ciśnieniem 0,03 mm Hg. Otrzymuje się lakton kwasu 3,3-dwumetylo-4-hydroksy-6,6-dwuchlorohekseno-5-karboksylowego jako jasnożółty olej o temperaturze wrzenia 135°C/~ 666,612 Pa. Widmo IR (CHCl<sub>3</sub>) w cm<sup>-1</sup>: 1785 (C=O); 1630 (C=C). Widmo NMR <sup>1</sup>H (100 MHz, w CHCl<sub>3</sub>) w ppm: 1,14 i 1,29/1 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 2,04 (AB, 2H, CH<sub>2</sub>); 4,10 (d, J=9,5 Hz, 1H), 4,94 (d, J=9,5, Hz, 1H). Analiza C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (masa cząsteczkowa 209,17): obliczono: C 45,96%, H 4,82%, O 15,31%, Cl 33,97% znalezione: C 45,8%, H 4,7%, O 15,5%, Cl 33,8%.

**Przykład III.** Do 5,25 g (0,025 mola) laktonu kwasu 3,3-dwumetylo-4-hydroksy-6,6-dwuchlorohekseno-5-karboksylowego, rozpuszczonego w 40 ml absolutnego etanolu, wprowadza się suchy HCl. Po zakończeniu reakcji (wzrost temperatury do 40–60°C), odparowuje się mieszaninę reakcyjną, rozpuszcza w absolutnym etanolu i zadaje 0,025 molami etanolanu sodowego (wytworzonego z 0,6 g sodu i etanolu). Po 30-minuto-

wym mieszanii roztwór odparowuje się, zadaje wodą, zakwasza kwasem solnym i ekstrahuje eterem etylowym. Ekstrakty suszy się nad siarczanem magnezowym i odparowuje. Pozostałość destyluje się. Otrzymuje się ester etylowy kwasu 2-(2',2'-dwuchlorowinylo-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowego jako bezbarwną ciecz o temperaturze wrzenia  $50^{\circ}\text{C}/\sim 4,66618\text{ Pa}$ . Widmo IR ( $\text{CHCl}_3$ ) w  $\text{cm}^{-1}$ : 1725 (C=O); 16,20 (C=C). Widmo NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) w ppm: 1,23 (s); 1,31 (s) i 1,33 (t,  $J=7\text{ Hz}$ , H-C(1)); 2,26 (dd,  $J=5$  i  $8,5\text{ Hz}$ , 1H, H-C(3)), 4,16 (q,  $J=7\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ); 5,61 (d,  $J=8,5\text{ Hz}$ , 1H, C=CH związku trans); 6,27 (d,  $J=8,5\text{ Hz}$ , 0,2H, C=CH związku cis).

Stosunek cis/trans wynosi zatem około 1:5.

**Przykład IV.** 26,4 g (0,1 mola) 2-chloro-2-(2',2',2'-trójchloroetylo)-3,3-dwumetylocyklobutanonu wprowadza się do 150 ml lodowatego kwasu octowego i dodaje się porcjami 13 g (0,2 mola) pyłu cynkowego tak, aby temperatura nie przekroczyła  $40^{\circ}\text{C}$ . Potem miesza się mieszaninę reakcyjną w ciągu jednej godziny w temperaturze  $30^{\circ}\text{C}$ , sączy i przemywa eterem etylowym. Przesącz zagęszcza się ostrożnie, zadaje wodą i ekstrahuje eterem etylowym. Fazę organiczną przemywa się wodą, wodnym roztworem węgla sodowego i znowu wodą, suszy nad siarczanem magnezowym i odparowuje. Pozostałość destyluje się w temperaturze  $121\text{--}123^{\circ}\text{C}$  pod ciśnieniem  $\sim 1999,836\text{ Pa}$ . Otrzymuje się 2-(2',2',2'-trójchloroetylo)-3,3-dwumetylocyklobutanon jako klarowną ciecz. Widmo IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1785\text{ cm}^{-1}$  (C=O). Widmo NMR  $^1\text{H}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) w ppm: 1,23 i 1,58 (1s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,50–3,20 (m, 4H,  $\alpha\text{-CH}_2$  i  $\text{CH}_2$ -(4)); 3,45 (1H, CH-(2)). Widmo NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) w ppm: 204,9 (s, CO); 95,2 (s,  $\text{CCl}_3$ ); 64,8 (d, C=2); 58,4 (t, C=4); 50,1 (t,  $\text{CH}_2$ ); 30,5 (s, C=3); 29,3 (q,  $\text{CH}_3$  w położeniu trans w stosunku do grupy  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ ); 23,3 (q,  $\text{CH}_3$  w położeniu cis w stosunku do grupy  $\text{CH}_2\text{-CCl}_3$ ).

2-chloro-2-(2',2',2'-trójchloroetylo)-3,3-dwumetylocyklobutanon, stosowany jako związek wyjściowy, można wytworzyć następująco:

452,5 g (5 moli) chlorku kwasu akrylowego (techniczny stopień czystości), 1,5 litra czterochlorku węgla, 1,5 litra acetonitrylu i 30 g chlorku miedziawego utrzymuje się w ciągu 24 godzin w temperaturze  $115^{\circ}\text{C}$ . Mieszaninę reakcyjną sączy się i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem wytworzonym przez pompkę wodną. Otrzymuje się 922 g (76% wydajności teoretycznej) chlorku kwasu 2,4,4,4-czterochlorobutanokarboksylowego w postaci klarownej cieczy o temperaturze wrzenia  $78\text{--}80^{\circ}\text{C}/\sim 1466,546\text{ Pa}$ . Widmo IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1780\text{ cm}^{-1}$  (C=O). Widmo NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) w ppm: 3,16–3,94 ( $\text{CH}_2$ ); 5,08 (CH). Widmo masowe: 207 (M), 179 ( $\text{M}^+ \text{-COCl}$ ), 171 ( $\text{M}^+ \text{-HCl}$ ).

Do autoklawu zawierającego 122 g (0,5 mola) chlorku kwasu 2,4,4,4-czterochlorobutanokarboksylowego w 600 ml cykloheksanu wtłacza się 280 g izobutyleny. W temperaturze  $65^{\circ}\text{C}$  wpompowuje się w ciągu 4 godzin 51 g (0,5 mola) trójetyloaminy w 500 ml cykloheksanu, po czym mieszaninę reakcyjną utrzymuje się jeszcze w ciągu 3 godzin w temperaturze  $65^{\circ}\text{C}$ . Strącony chlorowodorek trójetyloaminy odsąca się i przemywa cykloheksanem. Przesącz odparowuje się a wypadające przy tym kryształy odsąca się. Otrzymuje się 79,4 g 2-chloro-2-(2',2',2'-trójchloroetylo)-3,3-dwumetylocyklobutanonu; temperatura topnienia  $75\text{--}76^{\circ}\text{C}$ . Widmo IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1805\text{ cm}^{-1}$  (C=O). Widmo NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) w ppm: 3,50 ( $\text{CH}_2$ ); 3,05 ( $\text{CH}_2$ ); 1,42 i 1,45 (1 s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). Widmo NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) w ppm: 196,6 (s, CO); 95,3 (s,  $\text{CCl}_3$ ), 80,8 (s, C=2); 57,0 (t,  $\text{CH}_2$ ); 56,4 (t,  $\text{CH}_2$ ); 37,9 (s, C=3); 25,1 (q,  $\text{CH}_3$ ); 23,8 (q,  $\text{CH}_3$ ).

Analiza elementarna  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}$  (masa cząsteczkowa 263,98):

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

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

**Przykład V.** 18 g 1-chloro-1-(2',2',2'-trójchloroetylo)spiro(3,3)-heptanonu-2 wprowadza się do 200 ml kwasu mrówkowego i dodaje porcjami 8,5 g pyłu cynkowego tak, aby temperatura nie przekroczyła  $30^{\circ}\text{C}$ . Potem miesza się mieszaninę reakcyjną w ciągu 2 godzin w temperaturze  $30^{\circ}$  i sączy. Przesącz zagęszcza się, zadaje wodą i ekstrahuje eterem etylowym. Fazę eterową przemywa się wodą, wodnym roztworem węgla sodowego i znowu wodą, suszy się nad siarczanem sodowym i odparowuje. Pozostałość destyluje się w temperaturze  $75\text{--}80^{\circ}\text{C}$  pod ciśnieniem  $\sim 3,99962\div 6,66612\text{ Pa}$ . Otrzymuje się 1-(2',2',2'-trójchloroetylo)spiro(3,3)heptanon-2 o wzorze 7 jako klarowną ciecz. Widmo IR (ciecz):  $1788\text{ cm}^{-1}$  (C=O). Widmo NMR  $^1\text{H}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) w ppm: 1,7–3,2 (m, 10H); 3,4–3,6 (m, 1H, CH-(1)).

1-chloro-1-(2',2',2'-trójchloroetylo)spiro(3,3)heptanon-2, stosowany jako związek wyjściowy, można otrzymać w następujący sposób:

145,9 g (1,5 mola) 1,1-dwuchloroetyleny, 147,4 g (1 mol) chlorku dwuchloroacetylu, 200 ml acetonitrylu i 3 g chlorku miedziawego ogrzewa się w ciągu 8 godzin do temperatury  $130^{\circ}\text{C}$ . Mieszaninę reakcyjną odparowuje się, a pozostałość frakcyjnie destyluje. Otrzymuje się chlorek kwasu 2,4,4,4-czteromasłowego jako bezbarwną

ciecz: temperatura wrzenia 78–80°C/~ 1466,546 Pa. Widmo IR (CHCl<sub>3</sub>) w cm<sup>-1</sup>: 1780 (CO). Widmo NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) w ppm: 3,16–3,94 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 4,84–4,96 (m, 1H, CH).

Roztwór 25,3 g (0,25 mola) trójetyloaminy w 50 ml n-heksanu wkrapla się w ciągu 7 godzin do roztworu 25 g (0,37 mola) metylenocyklobutanu i 61,1 g (0,25 mola) chlorku kwasu 2,4,4,4-czterochloromastłowego w 200 ml heksanu, w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po mieszanii w ciągu dalszych 2 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, oddziela się przez odsączenie z jeszcze gorącej mieszaniny reakcyjnej utworzoną sól amonową. Przesącz zagęszcza się do około 1/3 objętości. Przy chłodzeniu oddziela się w postaci krystalicznej 1-chloro-1-(3',2',2'-trójchloroetylo)spiro(3,3)heptanon-2 o wzorze 8; temperatura topnienia 93–94°C. Widmo IR (CCl<sub>4</sub>) w cm<sup>-1</sup>: 1790 (C=O). Widmo NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) w ppm: 1,70–2,80 (m, 6H); 3,15–3,60 (m, 4H).

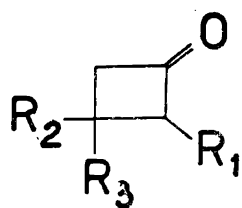
**P r z y k ł a d VI.** Do 1-litrowego autoklawu zawierającego 49 g (0,23 mola) chlorku kwasu 4,4,4-trójchloromastłowego w 280 ml cykloheksanu wtłacza się 261 g izobutyleny. Utrzymując temperaturę 70°C, w ciągu 4 godzin wpompowuje się roztwór 28,3 g (0,28 mola) trójetyloaminy w 233 ml cykloheksanu, po czym mieszaninę reakcyjną utrzymuje się jeszcze w ciągu 4 godzin w temperaturze 70°C. Strącony chlorowodorek trójetyloaminy odsącza się, otrzymany przesącz przemywa rozcieńczonym kwasem solnym a potem wodą, suszy nad siarczanem sodowym i odparowuje. Przez destylację pozostałości otrzymuje się 2-(2',2',2'-trójchloroetylo)-3,3-dwumetylocyklobutanon jako klarowną ciecz; temperatura wrzenia 118–122°C/~ 1866,5136 Pa.

#### Zastrzeżenia patentowe

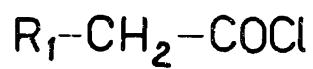
1. Sposób wytwarzania nowych 2-(2',2'-dwuchlorowcowinylo)-cyklobutanonów-1 i 2-(2',2',2'-trójchloro-woetylo)-cyklobutanonów-1 o ogólnym wzorze 1, w którym R<sub>1</sub> oznacza grupę -CH=CX<sub>2</sub> lub -CH<sub>2</sub>-CX<sub>3</sub> a X oznacza atom chloru lub bromu, jeden z symboli R<sub>2</sub> i R<sub>3</sub> oznacza rodnik metylowy a drugi atom wodoru lub rodnik metylowy albo R<sub>2</sub> i R<sub>3</sub> razem oznaczają rodnik alkilenowy o 2–4 atomach węgla, z n a m i e n n y t y m, że związek o ogólnym wzorze 2, w obecności zasady organicznej, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 3, przy czym R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> i R<sub>3</sub> mają wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako zasadę organiczną stosuje się pirydynę lub trójalkiloaminę zawierającą 2–4 atomy węgla w częściach alkilowych, a zwłaszcza trójetyloaminę.

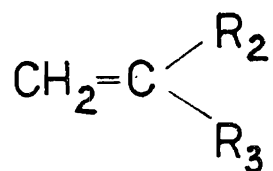
3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję przeprowadza się w obecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego, zwłaszcza alkanów o 5–8 atomach węgla, cyklopentanu, cykloheksanu, benzenu lub toluenu.



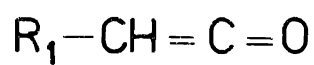
Wzór 1



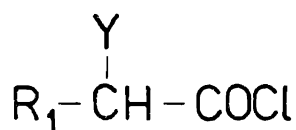
Wzór 2



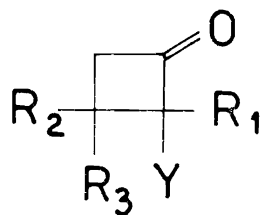
Wzór 3



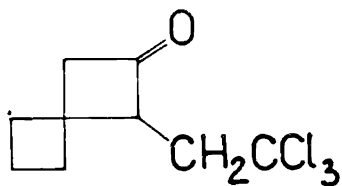
Wzór 4



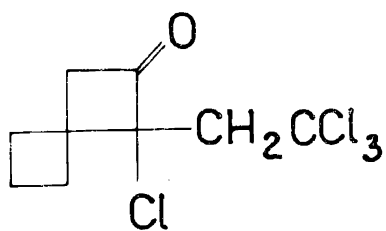
Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8