

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



6 NOV. 1978 (19) ES (21)

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	(10) AI
468565	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
-5 ABR. 1978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO P 27 15 336.2	(32) FECHA 6 de abril de 1.977	(33) PAIS Alemania.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07c	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CICLOBUTANONAS.		
(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES) Dr. Hans-Georg Heine, Dr. Willy Hartmann.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.		

El objeto de la invención es un procedimiento simplificado para la obtención de cetonas cíclicas de cuatro miembros por cicloadición de α -clorenaminas, producidas in situ, a olefinas y ulterior hidrólisis.

5 Ya se conoce la obtención de cetonas cíclicas de 4 miembros a partir de cetenos y olefinas o alquinas (veáse D. Seebach en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol 4/4, G. Thieme, Stuttgart 1971).

10 Este procedimiento se puede realizar en numerosas variantes (veáse por ejemplo loc. cit página 185), pero tiene limitaciones en los siguientes puntos:

- 15 1) La disponibilidad de los cetenos para la cicloadición a, por ejemplo, olefinas depende en gran escala de la sustitución de las olefinas. Así, las enaminas y enoléteres reaccionan con dimetilcetenos en un múltiplo más rápido que las olefinas insustituidas; las olefinas halogenadas en el enlace doble prácticamente no se someten a una cicloadición.
- 2) Los cetenos dimerizan fácilmente. Este procedimiento puede competir eficazmente con la cicloadición deseada.
- 20 3) Los cetenos forman en presencia de oxígeno muy fácilmente peróxidos cuya presencia en las mezclas de reacción en bruto puede dar origen a reacciones secundarias incontrolables.

Asímismo es conocido (J. Am. Chem. Soc. 94 2870 (1972); Angew. Chem. 86, 272 (1974); Angew. Chem 87, 552 (1975))
25 obtener las cetonas cíclicas de 4 miembros a partir de α -clorenamina, tetrafluorborato de plata o cloruro de zinc y olefinas o alquinas y ulterior hidrólisis. Mediante este procedimiento se eliminan algunas de las desventajas mencionadas que implican las adiciones de ceteno a olefinas y alquinas (ciclodimerización, formación de peróxido). Pero también esta cicloadición
30

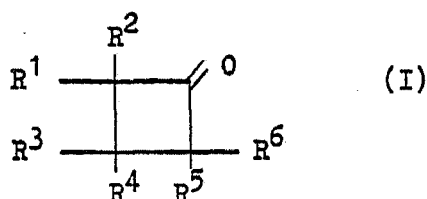
tiene defectos: así, las α -clorenaminas necesarias como compuestos de partida son costosas y debido a su sensibilidad a la hidrólisis frecuentemente solo se aislan bajo grandes pérdidas. Las α -clorenaminas se obtienen, como es sabido (Angew Chem. 81, 468 (1969) por deshidrohalogenación de los cloruros de amida obtenibles por reacción de amidas de ácido carboxílico N,N-disustituidas y haluros de ácidos inorgánicos. Estos tienden fácilmente a la dimerización térmica y básicamente catalizada (Angew. Chem 72, 836 (1960), publicación alemana DAS 1.080.760), si en la posición α no se encuentran como mínimo uno, por lo general, sin embargo, dos sustituyentes. Se imponen por lo tanto límites a la variación de los sustituyentes: por ejemplo, hasta la fecha se desconoce el 1-cloro-1-dialquilamino-etileno equivalente al ceteno.

Sorprendentemente reaccionar las α -clorenaminas, contrario a los cetenos más reactivos, con olefinas desactivadas bajo condiciones de reacción benignas totalmente a los correspondientes productos de cicloadición. Así se adiciona 1-cloro-1-dimetilamino-2-metil-prop-1-eno, ya a 20°C - 30°C, en cloruro metilénico y en presencia de cloruro de zinc en el transcurso de pocas horas llanamente a 1,1-diclorobutadieno. La hidrólisis del producto de cicloadición suministra hasta un 80% 2,2-dimetil-3-(β,β -diclorovinil)-ciclobutanona cuya promoción y ulterior tratamiento con lejía sódica acuosa da cuantitativamente el ácido permetrínico (ácido 2,2-dimetil-3-(β,β -diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico) esencial para la preparación de numerosos insecticidas del tipo piretrum. Estas etapas de procedimiento son objeto de nuestra propia solicitud P 26 38 356.2 en Alemania, aún sin publicar. Estas se realizan, sin embargo, individualmente y se aislan los productos in-

termedios en cada caso. Esto no es ideal, ante todo, para una realización industrial.

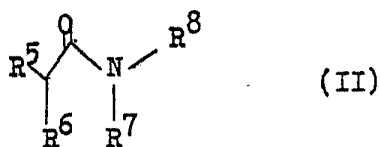
5 Existe por lo tanto un interés en poner a disposición un procedimiento de realización industrial sencilla, para la transformación de amidas de ácido carboxílico N,N-di-
sustituidas, a través de los correspondientes cloruros de amida y su deshidrohalogenación a α -clorenamina y ulterior
reacción con olefinas acetonas cíclicas de 4 miembros.

10 Se ha hallado ahora un procedimiento para la obtención de cetonas cíclicas de 4 miembros de fórmula general



15 donde R^1 - R^6 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquenilo, alquinilo, cada vez en caso dado sustituidos, además halógeno, ciano, alcoxi, alcocarbonilo, carbonamido, dialquilfosfeno, además
 R^1 y R^2 y/o R^3 y R^4 y/o R^5 y R^6 ó
 R^1 y R^3 y/o R^2 y R^4 y/o R^5 y R^6

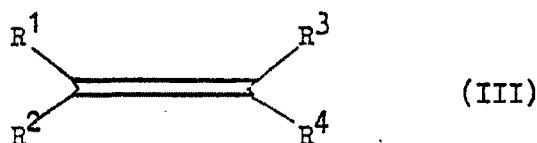
20 forman con los átomos con los cuales están enlazados un anillo en caso dado sustituido, que se caracteriza porque una amida de ácido carboxílico N,N-disustituida de fórmula II



25 donde R^5 y R^6 tienen el significado anteriormente indicado, R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes y significan alquilo, cicloalquilo, alquenilo, arilo, aralquilo, en caso dado sustituidos y, además, R^7 y R^8 forman con los átomos con los cuales

están enlazados, un anillo, en caso dado sustituido, se hace reaccionar con un haluro de ácido inorgánico, preferentemente fosgeno o cloruro tionílico, y a continuación se hace reaccionar con una amina terciara, una olefina de fórmula general

5



donde R¹ - R⁴ tienen el significado anteriormente indicado, y un ácido Lewis así como, a continuación se hidroliza.

En el procedimiento de la presente invención se hace reaccionar la mezcla de productos obtenida por tratamiento de una amida de ácido carboxílico N,N-disustituida con un haluro de ácido inorgánico y a continuación una amina terciara, con una olefina en presencia de un ácido Lewis. Si bien los ácidos Lewis reaccionan con los hidrcloruros de amina y en parte exotérmicamente con las terc.-aminas, con lo cual se liga el ácido Lewis que es necesario para la reacción con la α -clorrenamina formada in situ, se logra sin embargo la cicloadición y esto en rendimientos inesperadamente altos.

Estos hallazgos son sorprendentes y abren, partiendo de compuestos de partida baratos y facilmente obtenibles, nuevas posibilidades para aprovechar también industrialmente las cicloadiciones con α -clorrenaminas reactivas para la obtención de cetonas cíclicas de 4 miembros.

El procedimiento de la presente invención se puede describir como secuencia de 4 etapas parciales que se pueden realizar sin aislamiento de los productos intermedios que se forman.

25

ETAPA PARCIAL A:

5 En la etapa parcial A se hace reaccionar una amida de ácido carboxílico de fórmula general II, en caso dado en un diluyente tal como por ejemplo dietiléter, cloroformo, tolueno, cloruro metilénico, clorobenceno, tetrahidrofurano, dibutiléter, benceno, 1,2-dicloroetano, 1,2,2,2-tetracloroetano, tetraclorocarbano, acetonitrilo, ciclohexano o éter de petróleo, en un margen de temperatura de -10°C hasta 100°C , preferentemente -10°C hasta 40°C , con un haluro de ácido inorgánico en forma en sí conocida por la literatura (véase Loc-cit).

10 Haluros de ácido inorgánicos adecuados son, por ejemplo, cloruro tionílico, fosgeno, pentacloruro de fósforo, bromuro tionílico, tricloruro de fósforo, teniendo especial preferencia el fosgeno.

15 Por ejemplo, la reacción se realiza introduciendo la amida del ácido carboxílico y, en caso dado, un diluyente en un recipiente provisto de agitador y alimentando en porciones el haluro de ácido inorgánico, preferentemente el fosgeno o el cloruro tionílico, bajo enfriamiento o temperatura moderadamente elevada. El haluro de ácido inorgánico se emplea aquí preferentemente en una cantidad molar correspondiente a la amida de ácido carboxílico. A veces se emplean 1,1 hasta 1,3 moles-equivalente de haluro de ácido en la reacción.

25 En algunos casos se forma, en dependencia del disolvente y de la amida de ácido carboxílico de fórmula general II empleada en o después de la adición del haluro de ácido inorgánico un compuesto de adición cristalino. Terminada la adición del haluro de ácido inorgánico se puede realizar la etapa parcial B. Sin embargo, frecuentemente es conveniente agitar primeramente durante cierto tiempo a temperatura ambiente

30

para retirar el haluro de ácido inorgánico en caso dado no reaccionado, por ejemplo, por destilación, en caso dado bajo presión más reducida.

5 En una ulterior variante del procedimiento se introduce el haluro de ácido inorgánico en un diluyente adecuado y bajo enfriamiento o a temperatura moderadamente elevada se agrega en porciones la amida de ácido carboxílico. También en esta variante del procedimiento se mantiene la proporción molar arriba indicada.

10 Como compuestos de partida para el procedimiento de la presente invención se pueden emplear un gran número de amidas de ácido carboxílico de fórmula general (II). Como ejemplo sean mencionadas:

Las amidas que se derivan de los siguientes ácidos carboxílicos:

15 ácido isobutírico, ácido acético, ácido propiónico, ácido isovalérico, ácido butírico, ácido caprónico, ácido laúrico, ácido esteárico, ácido isovalérico, ácido cloroacético, ácido fenilacético, ácido α -etilbutírico, ácido α -metilbutírico, ácido adípico, adipato de monoetilo, ácido β, β -dimetilbutírico, ácido ciclohexancarboxílico, ácido ciclohexilacético, 20 ácido ciclobutilacético, ácido ciclopentancarboxílico, ácido ciclobutancarboxílico, ácido ω -clorocaprónico.

Como componente amina de estas amidas de ácido carboxílico son adecuadas, entre otras:

25 Dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, metiletilamina, disobutilamina, dicitclohexilamina, piperidina, pirrolidina, morfolina, metilbencilamina, dibencilamina.

Preferentemente se emplean como amidas de fórmula general (II) las dimetilamidas, especialmente la dimetilamina del ácido isobutírico.

30

ETAPA PARCIAL B:

En la etapa parcial B se deshidrohalogena la amida de ácido carboxílico de fórmula general II, reaccionada con un haluro de ácido inorgánico según la etapa parcial A, en caso dado en uno de los diluyentes mencionados, en un margen de temperatura de -30°C hasta 100°C , preferentemente -20°C hasta 40°C , con un medio básico, por ejemplo, una amina terciaria y, en caso dado en presencia de un ácido Lewis.

Por ejemplo, la deshidrohalogenación se realiza haciendo reaccionar la mezcla de reacción obtenida en la etapa parcial A, en el mismo recipiente de reacción bajo enfriamiento o a temperatura ambiente (20°C) en porciones con la terc.amina. La amina se emplea aquí en cantidades como mínimo estequiométricas, convenientemente en un ligero exceso. Terminada la adición de la amina se realiza con la mezcla de reacción obtenida la etapa parcial C.

Sin embargo también puede ser conveniente agitar la mezcla de reacción aún durante cierto tiempo bajo las condiciones de la deshidrohalogenación, en caso dado hasta temperatura moderadamente más elevada, y solo entonces proceder según la etapa parcial C.

Otra variante del procedimiento consiste en hacer reaccionar el producto de reacción obtenido según la etapa parcial A bajo enfriamiento primero con 1 a 1,3 mol-equivalentes de un ácido Lewis y agregar después en porciones la amina terciaria.

Otra variante del procedimiento consiste en separar, antes de la realización de la etapa parcial C, el hidrocloreuro que se ha formado en la reacción de la mezcla de reacción obtenida según la etapa parcial B.

Como ácidos Lewis se pueden emplear, por ejemplo: cloruro de zinc, tetracloruro de titanio, cloruro de aluminio, bromuro de zinc, cloruro de hierro-III, cloruro de estaño-II, cloruro de estaño-IV.

5 Como aminas terciarias, que se pueden utilizar para la deshidrohalogenación se pueden emplear bases inorgánicas u orgánicas. Preferentemente se emplean aminas orgánicas terciarias, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, dimetil-anilina, piridina, quinolina, tributilamina, dicitclohexilmetil-
10 amina, dimetilbencilamina.

ETAPA PARCIAL C:

En la etapa parcial C se hace reaccionar la mezcla de reacción obtenida según la etapa parcial B con una olefina de fórmula general III. Para ello es necesario trans-
15 formar el producto de deshidrohalogenación existente en la mezcla de reacción en una forma reactiva. Esto se puede efectuar por reacción del producto de deshidrohalogenación, por ejemplo, por ejemplo, con tetrafluorborato de plata. También se pueden emplear otras sales, tales como por ejemplo hexafluorofosfato
20 de plata, perclorato de plata, hexafluorarsenato de plata. Tienen preferencia sin embargo los ácidos Lewis arriba indicados, especialmente el cloruro de zinc.

La reacción de un producto de deshidrohalogenación según la etapa parcial B con una olefina de fórmula general
25 III se puede realizar introduciendo la olefina, en caso dado en un disolvente, junto con un ácido Lewis y goteando la solución de reacción de la etapa parcial B. Aquí se puede presentar un aumento del calor positivo. Otra variante consiste en juntar los componentes de reacción (producto de deshidrohalogenación según la etapa parcial B, ácido Lewis, olefina (en caso
30

dado en un disolvente y agitar. También aquí se puede presentar una elevación de la temperatura. Si en la etapa parcial B ya se hubiese empleado un ácido Lewis entonces es innecesaria su adición en la etapa parcial C.

5 A veces puede ser ventajoso efectuar la deshidrohalogenación según la etapa parcial B ya en presencia de una olefina y de un ácido Lewis.

10 La cicloadición del producto de deshidrohalogenación existente en la mezcla de reacción de la etapa parcial B a una olefina en presencia de un ácido Lewis es una reacción de desarrollo estequiométrico. Sin embargo, de caso en caso puede ser recomendable seleccionar un pequeño defecto o o exceso de olefina (aproximadamente un 20%).

15 La temperatura de reacción se puede seleccionar en un amplio margen. Así se puede realizar la reacción tanto a -10°C como también a $+80^{\circ}\text{C}$. En muchos casos se ha demostrado que la cicloadición se presenta ya en un margen de temperatura sencillamente de dominar industrialmente de 40 a 400°C , es decir, a temperatura ambiente o ligeramente superior. Para una
20 transformación completa es suficiente un tiempo de reacción de $\frac{1}{2}$ hasta 24 horas.

25 Olefinas adecuadas de fórmula III son, por ejemplo, etileno, ciclohexeno, ciclopenteno, ciclobuteno, propeno, 1-deceno, vinilcarbonato, vinilacetato, isopreno, 3,3-dimetilciclopropeno, metilviniléter, cicloocteno, pentadieno-1,3, 4-metilpentadieno-1,3, 2,5-dimetilhexadieno-2,4, ciclododeceno, N-vinilpirrolidona, sorbinato de etilo, hexadieno-1,5, 2,2-dimetildioxol, diciticlopentadieno, indeno, 3,3-dimetil-buteno, metilenciclopropano, metilenciclobutano, estireno, metilenciclohexano, ciclooctadieno-1,5, además
30

- 1-clorobutadieno-1,3,
- 2-clorobutadieno-1,3,
- 1,1-difluorbutadieno-1,3,
- 1,1,2-trifluorbutadieno-1,3
- 5 1,1,2-triclorobutadieno-1,3
- 1,1-diclorobutadieno-1,3
- 1,1-dicloro-2-fluorbutadieno-1,3
- 1,1-dicloro-2-metilbutadieno-1,3
- 1,1-dicloro-2-etilbutadieno-1,3
- 10 1,1-dicloro-3-metilbutadieno-1,3
- 1,1,2-trifluor-3-metilbutadieno-1,3
- 1,1,2-tricloro-3-metilbutadieno-1,3
- 1,1-dicianbutadieno-1,3
- 1,1-dician-2-metilbutadieno-1,3
- 15 1,1-difluor-2-clorobutadieno-1,3
- 1,1,2-tricloro-3-cianbutadieno-1,3
- 1,1-dicloro-2-bromobutadieno-1,3
- 2-cloro-3-metilbutadieno-1,3
- 1,2-diclorobutadieno-1,3
- 20 1,2-dibromobutadieno-1,3
- 1,1-dibromobutadieno-1,3
- 1,1-dibromo-2-fluor-butadieno-1,3
- 1,1-dibromo-2-cloro-butadieno-1,3
- 1,1-dicloro-pentadieno-1,3
- 25 1,1-dicloro-hexadieno-1,3
- 1,1,2-tricloro-pentadieno-1,3
- 1,1-dicloro-3-metilpentadieno-1,3
- 1,1,2-tricloro-3-metilpentadieno-1,3
- 1,1-dicloro-heptadieno-1,3
- 30 1,1,2-tricloro-heptadieno-1,3

- 1,1-dicloro-octadieno-1,3
 1,1-dicloro-nonadieno-1,3
 1,1-dibromo-pentadieno-1,3
 1,1-acetoxi-2-cloro-butadieno-1,3
 5 1,1-bis-trifluormetil-butadieno-1,3
 2-metansulfonil-butadieno-1,3
 1,1-dibromo-2-fluor-pentadieno-1,3
 1,1-dicloro-2-fluor-pentadieno-1,3
 1,3-dibromo-2-metil-pentadieno-1,3
 10 1-(β , β -diclorovinil)-ciclohexeno-1
 1-vinil-2-cloro-ciclohexeno-1
 1-(β , β -diclorovinil)-ciclopenteno-1

ETAPA PARCIAL D:

En la etapa parcial D se hidroliza la mezcla de
 15 reacción de la etapa parcial C mediante adición de agua, de
 una base acuosa o ácido. Aquí se transforma la sal de ciclobu-
 tanonimonio intermediariamente formada, en caso dado por ca-
 lentamiento de la solución a temperaturas entre 20 y 100°C,
 preferentemente 40 hasta 60°C, en la ciclobutanona de fórmula
 20 general I que en cada caso bien se separa directamente o des-
 pués de una destilación con vapor de agua por extracción con
 un disolvente orgánico, tal como por ejemplo tolueno, dibutil-
 éter, clorobenceno, cloruro metilénico.

Mediante destilación fraccionada, en caso dado
 25 bajo presión reducida y/o cristalización se puede obtener en
 forma de análisis puro para su caracterización. En muchos casos
 es innecesaria la purificación y la ciclobutanona en bruto se
 puede emplear para ulteriores reacciones.

Las ciclobutanonas de fórmula general I, obteni-
 30 bles fácilmente y en forma múltiple según el procedimiento de

la presente invención sin, en parte, valiosas etapas intermedias par distintos agentes protectores de las plantas. Así, las ciclobutanonas 2,2-dimetil-3halogenovinil-sustituidas se pueden halogenar en la posición α al grupo carbonilo y a continuación transformar directamente en los insecticidas biológicamente eficaces del tipo piretrum, por ejemplo permetrina, (m-fenoxibenciléster del ácido 2,2-dimetil-3-(β, β -diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico) (véase nuestra solicitud alemana P 2 638.356.2 aún sin publicar).

Los ejemplos a continuación explican el procedimiento de la presente invención sin ser limitativos con respecto a su aplicación universal.

EJEMPLO 1.-

Obtención del cloruro amídico de una dimetilamida del ácido isobutírico.

En un recipiente provisto de agitador, refrigerador de reflujo, embudo goteador y tubería de alimentación de gas se introduce la solución 345,0 g(3,0 moles) de dimetilamida de ácido isobutírico en 2000 cc de cloruro metilénico y bajo enfriamiento a 0°C se introducen 330,0 g (3,3 moles) de fosgeno bajo agitación. Se deja calentar la solución a 20 - 25°C y después de reposar durante la noche (15 horas) se separa por destilación el fosgeno sin reaccionar junto con aproximadamente 1/3 del cloruro metilénico empleado como disolvente. El residuo se diluye mediante adición de cloruro metilénico a 2100 cc.

EJEMPLO 2.-

Obtención de 2,2-dimetil-3-(α, β, β -triclorovinil)-ciclobutanona.

A 350 cc de la solución obtenida según el ejemplo 1 del cloruro de amida de la dimetilamida del ácido isobu-

tírico en cloruro metilénico se gotean bajo agitación y enfriamiento a 20°C 50,0 g (0,5 moles) de trietilamina en 100 cc de cloruro metilénico y a continuación se calienta durante una hora bajo reflujo. A 10°C se agregan entonces 75,0 g (0,55 moles) de cloruro de zinc y en la solución de reacción se gotean en el transcurso de 60 minutos. 79,0 g (0,5 moles) de 1,1,2-triclorobutadieno. Después de calentar durante 5 horas bajo reflujo se mezcla con 400 cc de agua y se agita durante la noche (15 horas). La separación de las bases, el secado de la fase orgánica sobre sulfato sódico y la destilación fraccionada suministran 10,5 g de 1,1,2-triclorobutadieno, 11,5 g de dimetilamida del ácido isobutírico y 76,8 g (59%, referido a la dimetilamida del ácido isobutírico empleada) de cetona del p. eb. 10 112-117°C n_D^{20} 1,509.

EJEMPLO 3.-

Obtención de 2,2-dimetil-3- (α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona.

A 350 cc de la solución del cloruro de amida de la dimetilamida del ácido isobutírico preparada según el ejemplo 1 en cloruro metilénico se gotean bajo enfriamiento a 20°C 50,0 g (0,5 moles) de trietilamina en 100 cc de cloruro metilénico y a continuación se calienta durante una hora bajo reflujo. Se agregan entonces 79,0 g (0,5 moles) de 1,1,2-triclorobutadieno y a continuación, en porciones, bajo agitación a 10°C 75,0 g (0,55 moles) de cloruro de zinc. Después de calentar durante 5 horas bajo reflujo se elabora según el ejemplo 2 y se obtienen 6,3 de 1,1,2-triclorobutadieno, 7,6 g de dimetilamida del ácido isobutírico y 70,7 g (62% referido a la dimetilamida del ácido isobutírico empleado) de cetona del p. eb. 14-15 117-122°C n_D^{20} 1,509.

EJEMPLO 4.-

Obtención de 2,2-dimetil-3-(α , β , β -triclorovinil)-ciclobutanona.

5 A 350 cc de la solución del cloruro de amida de la dimetilamida del ácido isobutírico preparada según el ejemplo 1 en cloruro metilénico se agregan bajo enfriamiento y agitación a 0°C 75,0 g (0,55 moles) de cloruro de zinc y a continuación se gotean 50,0 g (0,5 moles) de trietilamina en 100 cc de cloruro metilénico. Después de calentar a 20 - 25° se calienta durante una hora bajo reflujo y a continuación se
10 getan 79,0 g (0,5 moles) de 1,1,2-triclorobutadieno, a 20°C. Después de calentar durante 5 horas bajo reflujo se elaboran según el ejemplo 2 y se obtienen 7,2 g de 1,1,2-triclorobutadieno, 6,3 g de dimetilamida del ácido isobutírico y 62,3 g
15 (55% referido a la dimetilamida del ácido isobutírico empleada) de cetona del p.eb.₁₂ 114-118°C n_D^{20} 1,510.

EJEMPLO 5.-

Obtención de 2,2-dimetil-3-vinil-ciclobutanona.

20 A 350 cc de la solución del cloruro de amida de la dimetilamida del ácido isobutírico preparada según el ejemplo 1, en cloruro metilénico, se agregan bajo enfriamiento y agitación a 0°C 75,0 g (0,55 moles) de cloruro de zinc y a continuación se introducen 54,0 g (1,0 moles) de butadieno previamente condensado. A continuación se gotean 50,0 g (0,5 moles) de trietilamina en 100 cc de cloruro metilénico, bajo enfriamiento, y se deja calentar bajo agitación a 20-25°C. Después de reposar durante la noche (15 horas) se calienta durante
25 dos horas bajo reflujo, se agregan 200 cc de agua y se agita durante 8 horas. La elaboración según el ejemplo 2 suministra
30 27,1 g (44% referido a la dimetilamida del ácido isobutírico

empleada) de cetona del p.eb. $_{100}$ 89-91°C n_D^{20} 1,4454.

EJEMPLO 6.-

Obtención de 2,2-dimetil-3-(β -clorovinil)-ciclobutanona.

5 A 350 cc de la solución del cloruro de amida de la dimetilamida del ácido isobutírico preparada según el ejemplo 1, en cloruro metilénico, se agregan bajo enfriamiento y agitación a 0°C 44,25 g (0,5 moles) de 1-clorobutadieno (mezcla de isómeros) y después 50,0 g (0,5 moles) de trietilamina en 100 cc de cloruro metilénico. Después de calentar a 20°C se agregan en porciones, bajo enfriamiento, 75,0 g (0,55 moles) de cloruro de zinc y se calienta a continuación durante 6 horas bajo reflujo. Después de agregar 250 cc de agua y elaboración usual se obtienen 54,2 g (68% referido a la dimetilamida del ácido isobutírico empleada) del p.eb. 11-12 81-85°C n_D^{20} 1,4759.

15 EJEMPLO 7.-

Obtención de 2,2-dimetil-3-isopropenilciclobutanona.

A 350 cc de la solución del cloruro de amida de la dimetilamida del ácido isobutírico obtenida según el ejemplo 1, en cloruro metilénico, se agregan bajo enfriamiento y agitación 34,0 (0,5 moles) de isopreno y a continuación, a 0-10°C 75,0 g (0,55 moles) de cloruro de zinc. Se gotean a continuación, a la misma temperatura, 50,0 g (0,5 moles) de trietilamina y la mezcla se calienta, después de haber calentado a 20-25°C bajo reflujo y se elabora según el ejemplo 2. Se obtienen 40,4g (58% referido a la dimetilamida del ácido isobutírico empleado) de cetona del p.eb. $_{100}$ 109-110°C, n_D^{20} 1,4518 (impurificada aproximadamente en un 10% por 2,2,3-trimetil-3-vinil-ciclobutanona).

25 EJEMPLO 8.-

30 Obtención de 2,2,-dimetil-3-(β, β -diclorovinil)-

ciclobutanona.

A la solución de 57,5 g (0,5 moles) de dimetilamida del ácido isobutírico en 300 cc de cloruro metilénico se agregan a 0°C bajo agitación 50,0 g (0,5 moles) de fosgeno.

5 La solución se deja calentar a 20 - 25°C, se separan por destilación aproximadamente 100 cc de cloruro metilénico junto con el fosgeno sin reaccionar y a continuación se gotean, bajo agitación y enfriamiento, 50,0 g (0,5 moles) de trietilamina en unos 100 cc de cloruro metilénico. Después de calentar
10 durante una hora al reflujo se enfría y a 10-20°C se agregan 75,0 g (0,55 moles) de cloruro de zinc. A continuación se gotean 61,5 g (0,5 moles) de 1,1-diclorobutadieno en 80 cc de cloruro metilénico de manera que la solución hierva ligeramente. Se calienta durante 5 horas bajo reflujo, a 20°C se agregan
15 400 cc de agua y se agita durante la noche (15 horas). La separación de las bases, lavado y secado de la fase orgánica suministra, después de destilación fraccionada, 56,7 g (59% referido a la dimetilamida del ácido isobutírico empleada, o bien un 71% referido al 1,1-diclorobutadieno empleado) de
20 2,2-dimetil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona del p.eb. 13-14 106-110°C, n_D^{20} 1,4928.

EJEMPLO 9.-

Obtención de 2,2-dimetilciclobutanona.

25 A la solución del cloruro de amida de la dimetilamida del ácido isobutírico preparada según el ejemplo 1 se gotean bajo enfriamiento a 15°C 50,0 g (0,5 moles) de trietilamina en 100 cc de cloruro metilénico. Se hierve durante una hora bajo reflujo, se enfría y se agregan 75,0 g (0,55 moles) de cloruro de zinc. Bajo agitación a -10°C se introduce
30 etileno, que previamente fluyó a través de una torre secadora.

alimentada con cloruro de calcio, a través de la solución de reacción y se deja calentar a 20-25°C. Continuando la introducción de etileno se calienta la solución de reacción durante 4 horas al reflujo, a 20°C se agregan 250 cc de agua y se sigue agitando durante 15 horas. La saturación de la fase acuosa con sal común, extracción exhaustiva con cloruro metilénico, secado de la fase orgánica con sulfato sódico y evaporación del disolvente dan unos 80,0 g de cetona en bruto que se destila fraccionadamente. Rendimiento: 33,0 g (67,2%). p.eb.₁₀₀ 56-59°C. n_D^{20} 1,4156.

EJEMPLO 10.-

Obtención de 3-(β , β -diclorovinil)-espiro [3,5]nonanona-1.

En la solución de 77,5 g (0,5 moles) de dimetilamida de ácido ciclohexancarboxílico y 300 cc de clorobenceno se introducen a 20°C 55,0 g (0,55 moles) de fosgeno. Después de agitar durante 5 horas a 30-40°C se extrae el fosgeno sin reaccionar bajo presión reducida y a continuación se gotean 55,0 g (0,55 moles) de trietilamina a 20°C. Se calienta durante una hora a 40-50°C, se enfría, a 20°C se agregan 75,0 g (0,55 moles) de cloruro de zinc y a continuación se gotean 51,5 g (0,5 moles) de 1,1-diclorobutadieno en 50 cc de clorobenceno. Después de calentar durante 6 horas a 40-50°C se elabora como descrito en el ejemplo 8. La destilación fraccionada suministra 69,6 g de cristales del p.f. 58-60°C en n-hexano).

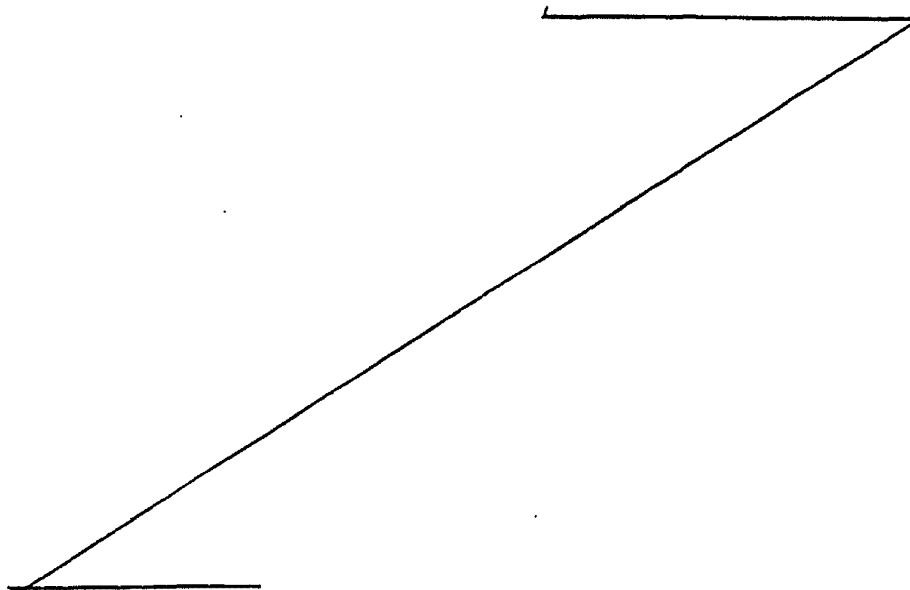
EJEMPLO 11.-

Obtención de 2,2-dietil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona.

En la solución de 31,0 g (0,31 moles) de fosgeno en 130 cc de cloruro metilénico se gotean bajo agitación, en el transcurso de 45 minutos, a 10-20°C, 36,6 g (0,25 moles) de dimetilamida del ácido dietilacético en 70 cc de cloruro

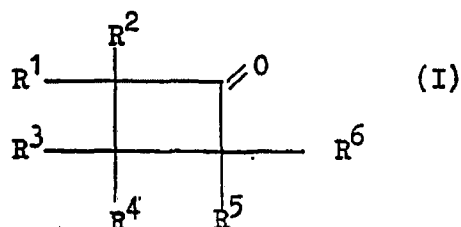
metilénico y después de 15 horas se retira el fosgeno sin reaccionar bajo presión reducida. Bajo enfriamiento se agregan en porciones 30,0 g (0,30 moles) de trietilamina en 100 cc de cloruro metilénico y se calienta durante dos horas bajo reflujo. A continuación se agregan, bajo enfriamiento, 47,5 g (0,25 moles) de tetracloruro de titanio, en la solución se go-
5 tean entonces 33,0 g (0,25 moles) de 1,1-diclorobutadieno y se calienta durante 4 horas bajo reflujo. Después de agregar 150 cc de agua y la elaboración usual se obtienen 7,2 g de
10 1,1-diclorobutadieno sin reaccionar y 30,3 g de 2,2-dietil-3-(β , β -diclorovinil)-ciclobutanona (54% referido a la dimetilamida del ácido dietilacético empleada) del p.eb.₁₅ 130 hasta 133°C n_D^{20} 1,4969.

Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
15 to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

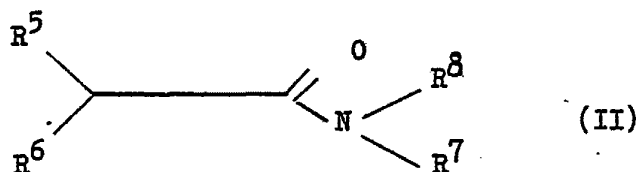
1.-Procedimiento para la obtención de ciclobutano-
nas de fórmula general(I)



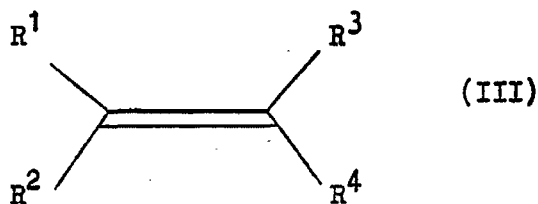
5 donde R¹ - R⁶ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquenoilo, cada vez en caso dado sustituido, halógeno, ciano, alcoxi, alcoxicarboni-
lo, carbonamido, dialquilfosfono, además

10 R¹ y R² y/o R³ y R⁴ y/o R⁵ y R⁶ ó
R¹ y R³ y/o R² y R⁴ y/o R⁵ y R⁶

forman con los átomos con los cuales están enlazados un anillo en caso dado sustituido, caracterizado porque una amida de ácido carboxílico N,N-disustituida de fórmula general (II)



15 donde R⁵ y R⁶ tienen el significado arriba indicado, R⁷ y R⁸ pueden ser iguales o diferentes y significan alquilo, cicloalquilo, alquenoilo, arilo, aralquilo, en caso dado sustituido, además R⁷ y R⁸ forman con los átomos con los cuales están enlazados un anillo en caso dado sustituido, se hacen reaccionar
20 con cloruro de ácido inorgánico al correspondiente cloruro de amida y éste, a continuación, se hace reaccionar con una amina terciaria así como una olefina de fórmula general (III)



donde R¹ - R⁴ tienen el significado arriba indicado y un ácido Lewis, y a continuación se hidroliza.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una amida de ácido carboxílico de fórmula general(II)se hace reaccionar con un haluro de ácido inorgánico, a continuación se deshidrohalogenan con una amina terciaria, seguidamente se agrega un ácido Lewis, se deja reaccionar con una olefina de fórmula general (II) y a continuación se hidroliza.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una amida de ácido carboxílico de fórmula general (II) se hace reaccionar con un haluro de ácido inorgánico, se agrega un ácido Lewis, a continuación una amina terciaria y seguidamente una olefina de fórmula general (III), se deja reaccionar y a continuación se hidroliza.

15 4.-Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, caracterizado porque como amida de ácido carboxílico de fórmula general (II) se emplea dimetilamida del ácido isobutírico, como cloruro de ácido inorgánico fosgeno, como amina terciaria trietilamina y como ácido Lewis cloruro de zinc ó tetracloruro de titanio.

20 5.-Procedimiento para la obtención de ciclobutano-

na, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria,

Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, -5 ABR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEDO Y FORNIE
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

