

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

229700
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 24 06 82

(21) (PV 1994-83)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 07 12 81
(56-195605) Japonsko

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 11 86

(51) Int. Cl.³
A 01 N 39/02
C 07 C 69/22

(72)
Autor vynálezu

AYA MASAHIRO, KODAIRA, SAITO JUNICHI, MITAKA,
YASUI KAZUOMI, TOKIO, SHIOKAWA KOZO, KAWASAKI,
MORIYA KOICHI, HACHIOJI [Japonsko]

(73)
Majitel patentu

NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K. K., TOKIO [Japonsko]

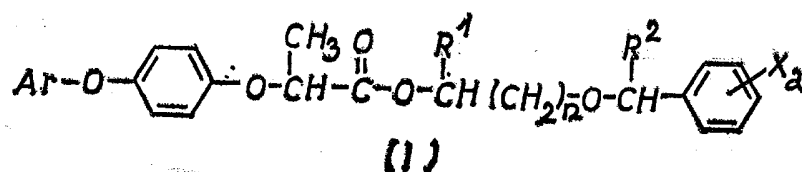
(54) Způsob výroby nových substituovaných fenoxypropionátů

1

Předložený vynález se týká způsobu výroby nových substituovaných fenoxypropionátů, které se používají jako účinné složky herbicidů.

2

Bylo zjištěno, že nové substituované fenoxypropionáty obecného vzorce I



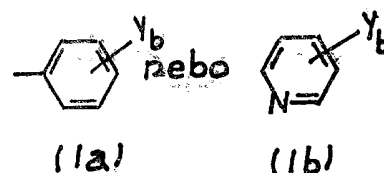
v němž

R¹ a R² znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

X znamená atom vodíku nebo atom halogenu nebo nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

a a n znamenají vždy nezávisle na sobě číslo 1 nebo 2 a

Ar znamená skupinu obecných vzorců Ia nebo Ib



kde

Y znamená trifluormethylovou skupinu, atom halogenu nebo nitroskupinu, kyanoskupinu nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

b znamená číslo 1, 2 nebo 3, mají herbicidní vlastnosti a mohou se tudíž používat jako účinné složky herbicidních prostředků.

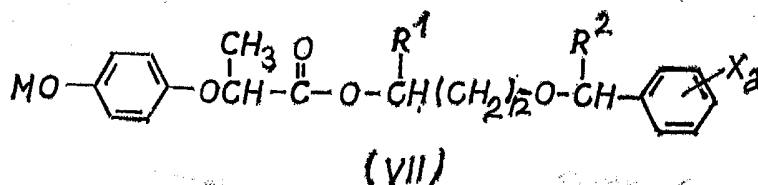
Podle tohoto vynálezu se nové sloučeniny obecného vzorce I vyrábějí tím, že se na sloučeninu obecného vzorce VI



(VI)

v němž

Ar a Z^1 mají shora uvedené významy, působí sloučeninou obecného vzorce VII



v němž

R^1 , R^2 , X, M, a a n mají shora uvedené významy.

S překvapením se mohou substituované fenoxypropionáty podle předloženého vynálezu, které nebyly dosud v literatuře popsány, snadno syntetizovat ve vysokých výtěžcích a představují nové účinné sloučeniny, které mají výtečnou selektivní herbicidní účinnost vůči travnatým plevelům, aniž by měly nějakou pozoruhodnou fytotoxicitu vůči zemědělským užitkovým rostlinám. Zejména překvapující je skutečnost, že tyto sloučeniny podle předloženého vynálezu mají vynikající vlastnosti, které strukturně podobné sloučeniny podle stavu techniky nemají, především pak to, že vykazují již v malém množství dostatečný herbicidní účinek a přitom jsou užitkovými rostlinami dobře snášeny a kromě toho dokonale působí také proti regeneraci plevelů, zejména vytrvalých jednoděložných plevelů vzhledem k tomu, že mají výtečný dlouhotrvající účinek.

Výhodnými sloučeninami vyráběnými podle předloženého vynálezu a v souhlase s tím i odpovídajícími výchozími látkami jsou takové sloučeniny, ve kterých

Ar znamená skupinu vzorce Ia nebo Ib, přičemž

Y znamená trifluormethylovou skupinu, atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jódu, nebo nitroskupinu, kyanoskupinu, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, n-, iso-, sek. nebo terc.butylovou skupinu;

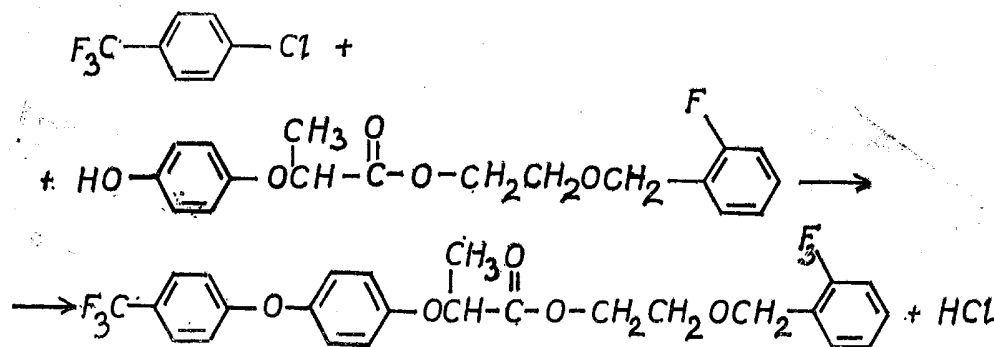
b znamená čísla 1, 2 nebo 3;

R^1 a R^2 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo methylovou skupinu, ethylovou skupinu, n-propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, n-, iso-, sek.- nebo terc.butylovou skupinu;

X znamená atom vodíku, atom fluoru, chloru, bromu nebo jódu, nitroskupinu, methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethylovou skupinu, ethoxyskupinu, n-propylovou skupinu, n-propoxyskupinu, isopropylovou skupinu, isopropoxyskupinu nebo n-, iso-, sek. nebo terc.butylovou skupinu nebo -butoxyskupinu a

a a n znamenají vždy nezávisle na sobě číslo 1 nebo 2.

Použije-li se jako výchozích látek 4-trifluormethylfenylchloridu a 2-(2-fluorbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionátu, pak lze průběh postupu podle vynálezu znázornit následujícím reakčním schématem:



Jako příklady sloučenin obecného vzorce VI, které se používají jako výchozí látky při provádění postupu podle vynálezu, lze uvést:

4-(nebo 2-)trifluormethylfenylchlorid,
4-fluorfenylchlorid,
2,4-dichlorfenylchlorid,
2-chlor-4-nitrofenylchlorid,
4-chlor-2-trifluormethylfenylchlorid,
2-chlor-4-trifluormethylfenylchlorid,
3,5-dichlor-2-pyridinylchlorid,
5-nitropyridinylchlorid,
4-nitrofenylchlorid,
4-brom-2-chlorfenylchlorid,
2-nitro-4-trifluormethylfenylchlorid,
2,6-dichlor-4-trifluormethylfenylchlorid,
2-kyan-4-trifluormethylfenylchlorid,
2-chlor-4-kyanfenylchlorid,
3-chlor-5-nitro-2-pyridinylchlorid,
5-trifluormethyl-2-pyridinylchlorid,
3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridinylchlorid,
5-brom-3-chlor-2-pyridinylchlorid a
4-chlor-2-methylfenylchlorid,
jakož i odpovídající bromidy.

Jako příklady dalších výchozích látek obecného vzorce VII, které se rovněž používají při provádění postupu podle vynálezu, lze uvést:

2-benzyloxyethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)-propionát,
3-benzyloxypropyl-2-(4-hydroxyfenoxy)-propionát,
1-methyl-2-benzyloxyethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2- α -methylbenzyloxyethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(2-fluorbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(4-fluorbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(2-chlorbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(4-chlorbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(2,4-dichlorbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(3,4-dichlorbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(2,6-dichlorbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(2-methylbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(3-nitrobenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(4-methoxybenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(4-brombenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
1-methyl-2- α -methylbenzyloxyethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(3-chlorbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(2-brombenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,

2-(3-fluorbenzyloxy)ethyl-2-(2-(4-hydroxyfenoxy))propionát,
1-methyl-2-(2-fluorbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
3-(2-fluorbenzyloxy)propyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(2-nitrobenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(4-nitrobenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
2-(2-methoxybenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát,
3-(4-fluorbenzyloxy)propyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát a
2-(4-methylbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionát.

Postup podle předloženého vynálezu se provádí výhodně v přítomnosti ředidla. Pro tento účel se mohou používat všechna inertní rozpouštědla.

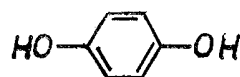
Jako příklady takových rozpouštědel nebo ředidel lze uvést vodu, alifatické, alicyklické a aromatické uhlovodíky, které mohou být vždy popřípadě chlorovány (jako hexan, cyklohexan, petrolether, ligroin, benzen, toluen, xylén, methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, ethylenchlorid, trichlorethylen a chlorbenzen); ethery (jako diethylether, methylethylether, diisopropylether, dibutylether, propylenoxid, dioxan a tetrahydrofuran); ketony (jako aceton, methylethylketon, methylisopropylketon a methylisobutylketon); nitrily (jako acetonitril, propionitril a akrylonitril); alkoholy (jako methanol, ethanol, isopropanol, butanol a ethylenglykol); estery (jako ethylacetát a amylacetát); amidy kyseliny (jako dimethylformamid a dimethylacetamid); sulfony a sulfoxidy (jako dimethylsulfoxid a sulfolan) a báze (jako pyridin).

Postup podle vynálezu se provádí výhodně v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu. Jako příklady takovýchto činidel, která vážou kyselinu, lze uvést hydroxidy, uhličitany, hydrogenuhlčitany, a alkoxidy alkalických kovů a terciární aminy jako triethylamin, diethylanilin a pyridin.

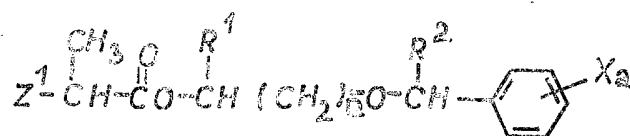
Postup podle vynálezu se může provádět v širokém rozmezí teplot. Obecně se pracuje při teplotách mezi -20°C a teplotou varu reakční směsi, výhodně při teplotách mezi 0°C a 100°C .

Postup podle vynálezu se může provádět za atmosférického tlaku, i když lze pracovat také při zvýšeném nebo sníženém tlaku.

Výchozí sloučeniny obecného vzorce VII jsou nové. Tyto nové sloučeniny obecného vzorce VII se vyrábějí tím, že se na sloučeninu vzorce



působí sloučeninou obecného vzorce III



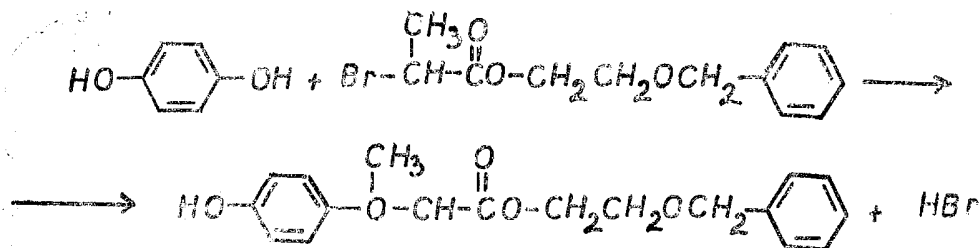
(III)

v němž

R^1 , R^2 , X , a , m a Z^1 mají shora uvedené významy.

Jestliže se jako výchozích látek použije

hydrochinonu a 2-benzyloxyethyl-2-brompropionátu, pak lze průběh reakce k výrobě sloučenin obecného vzorce VII vyjádřit dále uvedenou rovnicí:



Při výrobě sloučenin obecného vzorce VII se výhodně používá některého ze shora uvedených rozpouštědel nebo ředidel (viz postup podle vynálezu), aby se získaly vysoce čisté reakční produkty a ve vysokém výťažku. Tato reakce se stejně tak provádí výhodně v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu popsaného pro postup podle vynálezu.

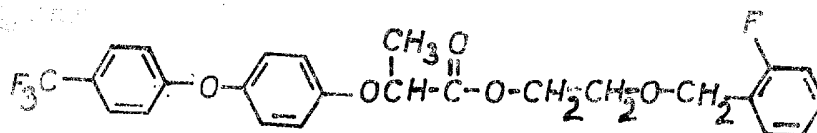
Reakční podmínky, tj. reakční teplota a

tlak se volí rovněž ve stejných mezích, jak byly uvedeny shora pro postup podle vynálezu.

Příprava nových sloučenin obecného vzorce III se popisuje v čs. patentním spise č. 229 683.

Vynález blíže ilustrují, avšak jeho rozsah nijak neomezuji, následující příklady:

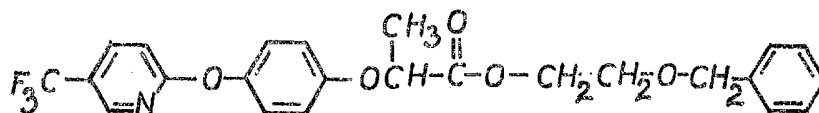
Příklad 1



33,4 g 2-(2-fluorbenzyloxy)ethyl-2-(4-hydroxyfenoxy)propionátu se rozpustí ve 120 ml dimethylformamidu a k tomuto roztoku se přidá 15,2 g uhličitanu draselného. Potom se směs zahřívá za míchání 1 hodinu na teplotu 95 °C. K roztoku se potom přidá 27,1 gramu 4-trifluormethylchlorbenzenu a reakční směs se potom zahřívá 5 hodin na teplotu 95 až 100 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční roztok vylije do ledové vody a poté se provede extrakce toluenem. Toluénová vrstva se postupně pro-

myje 1% vodným roztokem hydroxidu sodného a vodou a potom se vysuší a zfiltruje. Toluén se oddestiluje za sníženého tlaku a další těkavé vedlejší produkty se odstraní při teplotě 100 °C/13,3 Pa. Získá se 20,7 g 2-(2-fluorbenzyloxy)ethyl-2-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]propionátu jako reakčního produktu.
 $n_D^{20} = 1,5235$.

Příklad 2



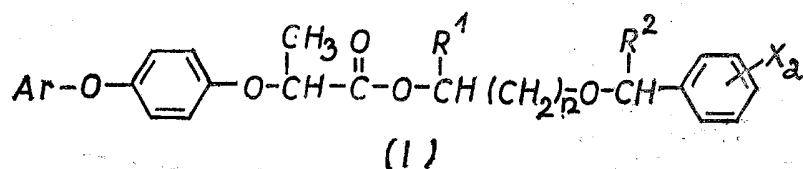
31,6 g 2-benzyloxyethyl-2-[4-hydroxyfenoxy]propionátu se rozpustí ve 100 ml dimethylsulfoxidu, a k tomuto roztoku se přidá 15,2 g uhlíčitanu draselného. Potom se reakční směs zahřívá 1 hodinu na teplotu 90 stupňů Celsia.

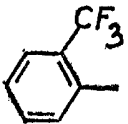
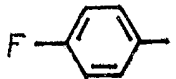
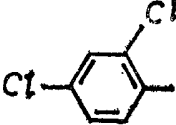
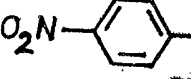
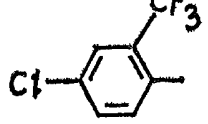
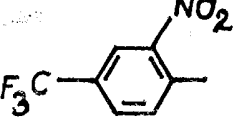
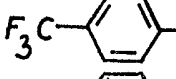
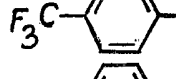
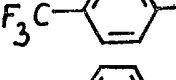
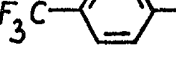
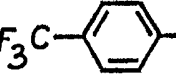
K reakční směsi se potom přikape 20,0 gramů 2-chlor-5-trifluormethylpyridinu a poté se reakční směs udržuje 2 hodiny na teplotě 90 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční roztok vylije do ledové vody

a potom se extrahuje etherem. Etherická vrstva se vysuší a zfiltruje a ether se oddestiluje. Ve výtěžku 41,0 g se získá 2-benzyloxyethyl-2-[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu. Teplota tání 44 až 47 °C.

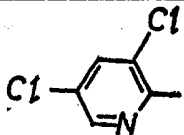
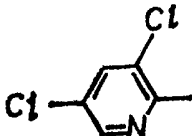
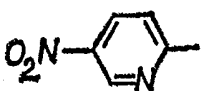
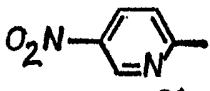
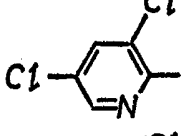
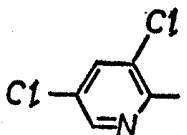
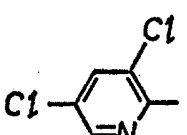
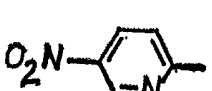
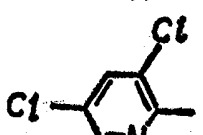
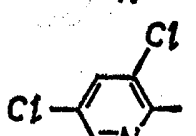
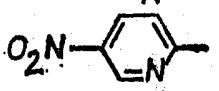
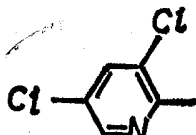
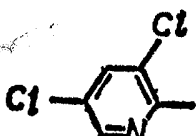
Analogickým způsobem se vyrobí další sloučeniny vzorce I, které jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka



příklad číslo	Ar	R ¹	R ²	n	X _a	fyzikální data
3		H	H	1	H	n _D ²⁰ 1,5322
4		H	H	1	H	n _D ²⁰ 1,5518
5		H	H	1	H	n _D ²⁰ 1,5696
6		H	H	1	H	n _D ²⁰ 1,5805
7		H	H	1	H	n _D ²⁰ 1,5397
8		H	H	1	H	n _D ²⁰ 1,5450
9		H	H	2	H	n _D ²⁰ 1,5268
10		-CH ₃	H	1	H	n _D ²⁰ 1,5260
11		H	-CH ₃	1	H	n _D ²⁰ 1,5266
12		H	H	1	2-F	n _D ²⁰ 1,5235
13		H	H	1	4-F	n _D ²⁰ 1,5214
14		H	H	1	2-Cl	n _D ²⁰ 1,5360

příklad číslo	Ar	R ¹	R ²	n	X _a	fyzikální data
15		H	H	1	2-Cl	n _D ²⁰ 1,5550
16		H	H	1	4-Cl	n _D ²⁰ 1,5360
17		H	H	1	4-Cl	n _D ²⁰ 1,5380
18		H	H	1	4-Cl	n _D ²⁰ 1,5450
19		H	H	1	4-Cl	n _D ²⁰ 1,5559
20		H	H	1	2,4-Cl ₂	n _D ²⁰ 1,5422
21		H	H	1	3,4-Cl ₂	n _D ²⁰ 1,5428
22		H	H	1	2-CH ₃	n _D ²⁰ 1,5305
23		H	H	1	3-NO ₂	n _D ²⁰ 1,5436
24		H	H	1	4-OCH ₃	n _D ²⁰ 1,5343
25		H	H	2	H	n _D ²⁰ 1,5440
26		H	H	1	4-Cl	n _D ²⁰ 1,5875
27		H	H	1	4-Br	n _D ²⁰ 1,5450
28		H	H	1	H	n _D ²⁰ 1,5650
29		H	H	1	2-Cl	n _D ²⁰ 1,5718
30		H	H	1	H	t. t. 59—61 °C

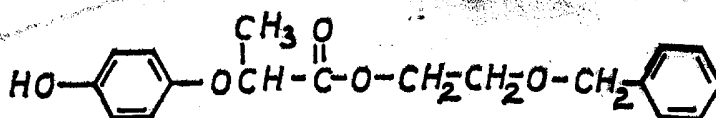
příklad číslo	Ar	R ¹	R ²	n	X _a	fyzikální data
31		H	CH ₃	1	H	n _D ²⁰ 1,5715
32		H	H	2	H	n _D ²⁰ 1,5721
33		H	H	1	H	olej
34		H	H	1	3-NO ₂	olej
35		H	H	1	2-F	t. t. 54—57 °C
36		H	H	1	2-Cl	t. t. 64—66 °C
37		H	H	1	4-Cl	n _D ²⁰ 1,5803
38		H	H	1	4-Cl	olej
39		H	H	1	3-NO ₂	n _D ²⁰ 1,5845
40		H	H	1	2-CH ₃	t. t. 83—85 °C
41		H	H	1	2,4-Cl ₂	olej
42		H	H	1	3,4-Cl ₂	n _D ²⁰ 1,5900
43		H	H	1	2,6-Cl ₂	n _D ²⁰ 1,5915

	11				12	
příklad číslo	Ar	R ¹	R ²	n	X _a	fyzikální data
44		H	H	1	4-OCH ₃	n _D ²⁰ 1,5735
45		H	H	1	4-Br	n _D ²⁰ 1,5870
46		H	CH ₃	1	H	n _D ²⁰ 1,5254
47		H	H	1	2-CH ₃	n _D ²⁰ 1,5273
48		H	H	1	2-Cl	n _D ²⁰ 1,5349
49		H	H	1	4-Br	n _D ²⁰ 1,5440
50		H	H	1	3-NO ₂	n _D ²⁰ 1,5428
51		H	H	1	2,4-Cl ₂	n _D ²⁰ 1,5424

Následující příklady blíže ilustrují způsob výroby nových sloučenin obecného vzor-

ce VII, které se používají jako výchozí látky pro postup podle vynálezu.

Příklad 52



(sloučenina vzorce VII)

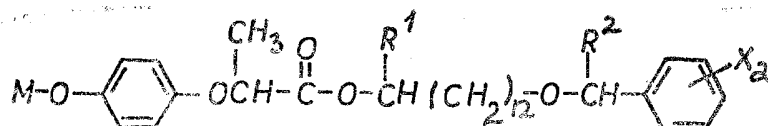
12,1 g hydrochinonu se rozpustí v 60 ml absolutního dimethylformamidu a k tomuto ve výtěžku 24,6 g. n_D^{21,5} 1,5390.

roztoku se pod pomalým proudem dusíku přidá 31,7 g uhličitanu draselného a potom se reakční směs zahřívá za míchání 1 hodinu na teplotu 90 °C až 95 °C. Po ochlazení reakční směsi na teplotu 60 °C se přikape 28,7 g 2-benzyloxyethyl-2-brompropionátu. Reakční směs se poté zahřívá 2 hodiny

na teplotu 90 °C. Po ochlazení reakční směsi na teplotu místnosti se směs vylije do ledové vody, upraví se na pH 7 a provede se extrakce 100 ml toluenu. Tolenová vrstva se vysuší a zfiltruje se. Z filtrátu se toluen odstraní destilací za sníženého tlaku. Bezbarvý olejovitý produkt, tj. 2-benzyloxyethyl-2-(4-hydroxyfenoxi)propionát se získá ve výtěžku 24,6 g. n_D^{21,5} = 1,5390.

Sloučeniny obecného vzorce VII, které se používají jako výchozí látky, a které jsou uvedeny v následující tabulce, se získají podobným způsobem jako je popsán shora.

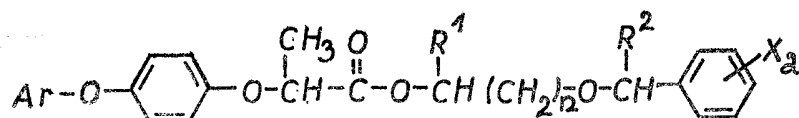
Tabulka 1



M	R ¹	R ²	n	X ₂	fyzikální konstanty
H	H	H	1	H	n _D ^{21.5} = 1,5390
H	H	H	1	2-F	n _D ^{21.5} = 1,5260
H	H	H	1	4-Cl	n _D ^{21.5} = 1,5473
H	H	H	1	3,4-Cl ₂	n _D ^{21.5} = 1,5570
H	CH ₃	H	1	H	n _D ^{20.5} = 1,5321
H	H	CH ₃	1	H	n _D ^{20.5} = 1,5336
H	H	H	2	H	n _D ^{21.5} = 1,5344
H	H	H	1	4-OCH ₃	n _D ^{20.5} = 1,5422

PŘEDMET VYNÁLEZU

Způsob výroby nových substituovaných fenoxypropionátů obecného vzorce I



(I)

v němž

kde

R¹ a R² znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

X znamená atom vodíku nebo atom halogenu nebo nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo alkokyskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

a a n znamenají vždy nezávisle na sobě číslo 1 nebo 2 a

Ar znamená skupinu obecných vzorců Ia nebo Ib

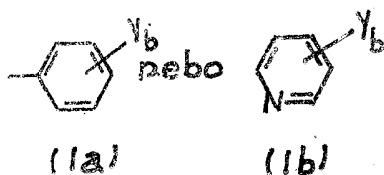
Y znamená trifluormethylovou skupinu, atom halogenu nebo nitroskupinu, kyano-skupinu nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

b znamená číslo 1, 2 nebo 3, vyznačující se tím, že se na sloučeninu obecného vzorce VI



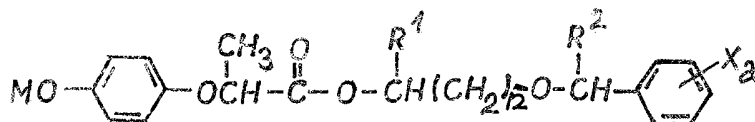
v němž

Ar a Z¹ mají shora uvedené významy, působí sloučeninou obecného vzorce VII



(Ia)

(Ib)



(VII)

v němž

R¹, R², X a a n mají shora uvedené významy, a

M znamená atom vodíku nebo atom al-

kalického kovu, popřípadě v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu a popřípadě v přítomnosti ředidla při teplotě mezi 0 °C a 100 stupni Celsia.