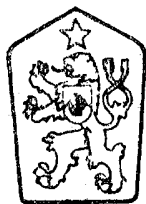


POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241500
(11) (B2)



ŘÁD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 14 05 81

(21) (PV 3395-84)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 05 80
(P 30 18 866.0)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 09 87

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 303/02

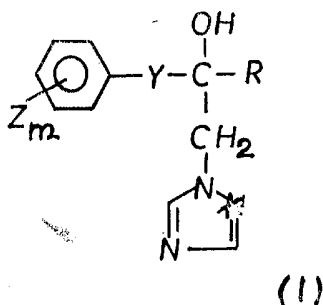
(72) Autor vynálezu HOLMWOOD GRAHAM dr., WUPPERTAL; BÜCHEL KARL HEINZ prof. dr., BURSCHIED; LÜRSSEN KLAUS dr., BERGISCHE-GLADBACH; FROHBERGER PAUL-ERNST dr., LEVERKUSEN; BRANDES WILHELM dr., LEICHLINGEN (NSR)

(73) Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Způsob výroby nových oxiranů

1

Předložený vynález se týká způsobu výroby nových oxiranů dále uvedeného obecného vzorce II, které se používají jako výchozí látky při výrobě nových derivátů 1-hydroxyethylazolu obecného vzorce I



v němž

R znamená terc.butylovou skupinu, cyklopropylovou skupinu nebo popřípadě chlorem substituovanou fenylovou skupinu,

X znamená atom dusíku nebo skupinu —CH—,

Y znamená skupinu —OCH₂—, —CH₂CH₂— nebo —CH=CH—,

Z znamená atom fluoru, atom chloru, methylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, methoxyskupinu, methylthioskupinu, trifluor-

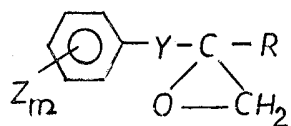
2

methoxyskupinu nebo/a popřípadě chlorem substituovanou fenylovou skupinu a

m znamená číslo 0, 1, 2 nebo 3, jakož i jejich adičních solí s chlorovodíkovou kyselinou a naftalen-1,5-disulfonovou kyselinou.

Sloučeniny obecného vzorce I a jejich adiční soli s kyselinami se používají jako účinné složky prostředků k regulaci růstu rostlin a fungicidních prostředků.

Oxirany obecného vzorce II



v němž

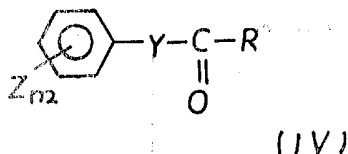
R znamená terc.butylovou skupinu, cyklopropylovou skupinu nebo popřípadě chlorem substituovanou fenylovou skupinu,

Y znamená skupinu —OCH₂—, —CH₂— —CH₂— nebo —CH=CH—,

Z znamená atom fluoru, atom chloru, methylovou skupinu, terc. butylovou skupinu, methoxyskupinu, methylthioskupinu, trifluor-methoxyskupinu nebo/a popřípadě chlorem substituovanou fenylovou skupinu a

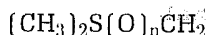
m znamená číslo 0, 1, 2 nebo 3, jsou novými sloučeninami.

Podle tohoto vynálezu se oxirany obecného vzorce II vyrábějí tím, že se na ketony obecného vzorce IV



v němž

R, Y, Z a m mají shora uvedený význam, působí sloučeninou obecného vzorce



v němž

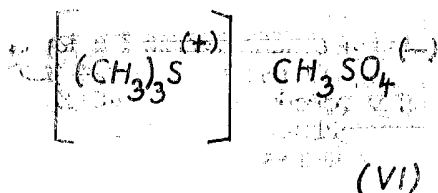
n znamená číslo 0 nebo 1, v přítomnosti rozpouštědla.

Výhodně se ketony vzorce IV uvádějí v reakci α) s dimethyloxosulfoniummethylidem vzorce V



v přítomnosti ředidla nebo

β) s trimethylsulfoniummethylsulfátem vzorce VI



v přítomnosti inertního organického rozpouštědla jakož i v přítomnosti báze.

Ketony vzorce IV, které se používají jako výchozí látky při výrobě oxiranů obecného vzorce II, jsou známé [srov. německý patentový spis č. 2 201 063, DOS 2 705 678, DOS 2 737 489, Tetrahedron **31**, 3 (1975) a Chemical Abstracts **84**, 73 906 n] nebo se dají vyrábět principiálně známými postupy.

Dimethyloxosulfoniummethylid vzorce V, který je potřebný jako výchozí látka při výrobě podle varianty α), je rovněž známou látkou [srov. J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1 363—1 364 (1965)]. Při shora uvedené reakci se zpracovává v čerstvě připraveném stavu tím, že se vyrábí in situ reakcí trimethyl-

oxosulfoniumjodidu s hydridem sodným popřípadě s amidem sodným v přítomnosti ředidla.

Trimethylsulfoniummethylsulfát vzorce VI nutný při výrobě podle varianty β) je rovněž známou látkou [srov. Heterocycles **8**, 397 (1977)]. Při shora uvedené reakci se používá rovněž v čerstvě připraveném stavu tím, že se vyrábí reakcí dimethylsulfidu s dimethylsulfátem in situ.

Při variantě α) postupu přípravy oxiranů vzorce II přichází jako ředidlo v úvahu výhodně dimethylsulfoxid.

Reakční teploty se mohou při shora popsané variantě postupu α) měnit v širokém rozmezí.

Obecně se pracuje při teplotách mezi 20 stupni Celsia a 80 °C.

Při provádění postupu přípravy oxiranů vzorce II podle varianty α) a při zpracování reakční směsi vznikající touto syntézou se postupuje podle obvyklých metod [srov. J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1 363—1 364 (1965)].

Při variantě β) postupu přípravy oxiranů vzorce II přichází jako inertní organické rozpouštědlo v úvahu výhodně acetonitril

Jako báze se mohou při variantě β) postupu podle vynálezu používat silné anorganické nebo organické báze. V úvahu přichází výhodně methoxid sodný.

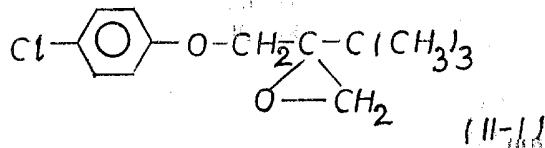
Reakční teploty se mohou při shora popsané variantě β) postupu podle vynálezu měnit v určitém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 °C a 60 °C, výhodně při teplotě místnosti.

Při provádění postupu přípravy oxiranů vzorce II podle varianty β) a při zpracování reakční produktu, který vzniká při této syntéze, se postupuje podle obvyklých metod [srov. Heterocycles **8**, 397 (1977)].

Pro další použití jako výchozí látky pro přípravu sloučenin obecného vzorce I se mohou oxirany vzorce II popřípadě bez izolace přímo uvádět v další reakci.

Postup podle vynálezu blíže objasňují následující příklady, které však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuji.

Příklad 1



K roztoku 189 ml (2,0 mol) dimethylsulfátu v 1 200 ml absolutního acetonitrilu se při teplotě místnosti přidá roztok 162 ml (2,2 mol) dimethylsulfidu ve 400 ml absolutního acetonitrilu. Reakční směs se nechá míchat přes noc při teplotě místnosti. Potom se přidá 118,8 g (2,2 mol) methoxi-

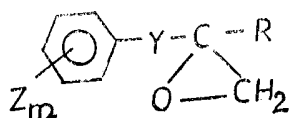
du sodného. Reakční směs se nechá míchat 30 minut a potom se k ní během 30 minut přikape roztok 272 g (1,2 mol) 1-(4-chlorfenoxi)-3,3-dimethylbutan-2-onu v 600 ml absolutního acetonitrilu. Reakční směs se nechá míchat přes noc. Potom se reakční směs zahustí, zbytek se rozdělí mezi vodu a ethylacetát, organická fáze se oddělí, dvakrát se promyje vodou a jednou nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem sodným, zahustí se a zbytek se destiluje ve vakuu. Získá se 242,4 g (84 % teorie) 2-(4-chlorfenoxy)methyl)-2-terc.butyloxiranu o teplotě varu 115 až 122 °C/0,4 Pa a o teplotě tání 50 až 52 °C.

Tabulka 1

příklad číslo	Z _m	Y	R	teplota varu (°C)/ tlak (Pa)
II— 2	2,4-Cl ₂	—O—CH ₂ —	—C(CH ₃) ₃	125—127/40
II— 3	4-CH ₃	—O—CH ₂ —	—C(CH ₃) ₃	85/9,3
II— 4	2-CH ₃	—O—CH ₂ —	—C(CH ₃) ₃	89/9,3
II— 5	4-Cl, 2-CH ₃	—O—CH ₂ —	—C(CH ₃) ₃	114—117/40
II— 6	4-Cl	—CH ₂ —CH ₂ —	—C(CH ₃) ₃	99—103/0,7
II— 7	2,4-Cl ₂	—CH ₂ —CH ₂ —	—C(CH ₃) ₃	79/0,5
II— 8	4-F	—CH ₂ —CH ₂ —	—C(CH ₃) ₃	79—89/0,4
II— 9	4-CH ₃	—CH ₂ —CH ₂ —	—C(CH ₃) ₃	74—78/0,4
II—10	2-CH ₃	—CH ₂ —CH ₂ —	—C(CH ₃) ₃	95/0,7
II—11	4-Cl	—CH=CH—	—C(CH ₃) ₃	t. t. 61—62,5
II—12	2,4-Cl ₂	—CH=CH—	—C(CH ₃) ₃	produkt neizolován
II—13	4-CH ₃	—CH=CH—	—C(CH ₃) ₃	produkt neizolován
II—14	4-F	—CH=CH—	—C(CH ₃) ₃	75/0,7
II—15	2-CH ₃	—CH=CH—	—C(CH ₃) ₃	71—74/1,3
II—16	2,6-Cl ₂	—CH=CH—	—C(CH ₃) ₃	produkt neizolován

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby nových oxiranů obecného vzorce II



(II)

v němž

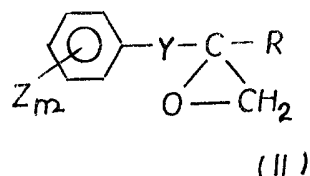
R znamená terc.butylovou skupinu, cyklopropylovou skupinu nebo popřípadě chlorem substituovanou fenylovou skupinu,

Y znamená skupinu —OCH₂—, —CH₂—, —CH₂— nebo —CH=CH—,

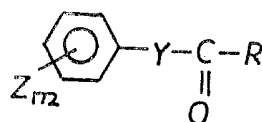
Z znamená atom fluoru, atom chloru, metylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, methoxyskupinu, methylthioskupinu, trifluor-methoxyskupinu nebo/a popřípadě chlorem substituovanou fenylovou skupinu a

m znamená číslo 0, 1, 2 nebo 3, vyznačující se tím, že se na ketony obecného vzorce IV

Analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1 se získají také následující sloučeniny obecného vzorce II uvedené v tabulce 1:



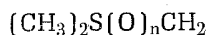
(II)



(IV)

v němž

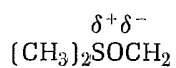
R, Y, Z a m mají shora uvedený význam, působí sloučeninou obecného vzorce



v němž

n znamená číslo 0 nebo 1, v přítomnosti rozpouštědla.

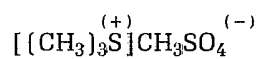
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na ketony obecného vzorce IV působí dimethyloxosulfoniummethylidem vzorce V



(V)

v přítomnosti ředidla.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na ketony obecného vzorce IV působí trimethylsulfoniummethylsulfátem vzorce VI



(VI)

v přítomnosti inertního organického rozpouštědla a v přítomnosti báze.