



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 D 407/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

628 631

21) Gesuchsnummer: 11156/77

22) Anmeldungsdatum: 13.09.1977

30) Priorität(en): 13.09.1976 GB 37760/76

24) Patent erteilt: 15.03.1982

45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.03.1982

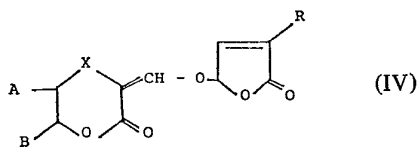
73) Inhaber:
International Development Research Centre,
Ottawa/Ontario (CA)

72) Erfinder:
Alan Woodworth Johnson, Falmer/Brighton (GB)
Ahmed Hassanali-Walji, Daressalam (TZ)

74) Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

54) Verfahren zur Herstellung von Butenolid-Derivaten.

57) Eine Verbindung der Formel IV

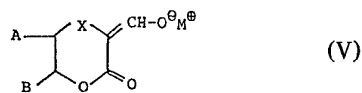


umsetzt.

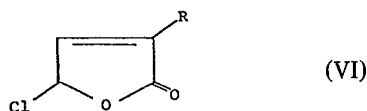
Die Substituenten sind in Anspruch 1 definiert.

Die Butenolid-Derivate können als solche oder als aktive Komponente in herbiziden Zusammensetzungen zur Bekämpfung der parasitischen Unkräuter *Striga hermonthica*, *Striga asiatica* (lutea), *Orobanche crenata*, *Orobanche ramosa* und *Orobanche aegyptiaca* verwendet werden.

wird erhalten, indem man eine Verbindung der Formel V

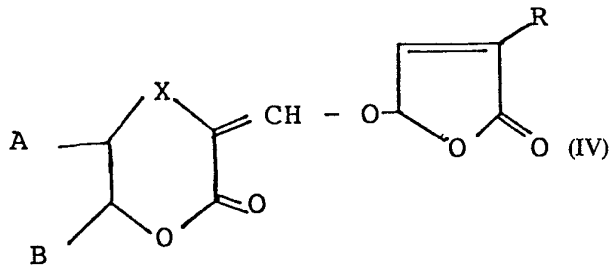


mit einem Chlor-Derivat der Formel VI

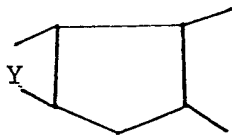


PATENTANSPRÜCHE

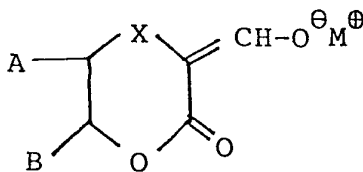
1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel IV



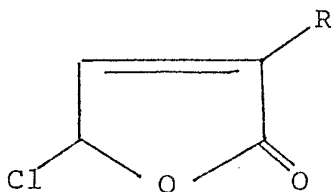
worin R Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet, X eine Einfachbindung oder eine $-CH_2-$ -Verknüpfung darstellt, sowie A und B je für ein Wasserstoffatom stehen oder sie mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zusammen zur Bildung der Ringstruktur



zusammengefügt werden können, worin Y zwei Wasserstoffatome, eine zusätzliche Bindung oder ein Sauerstoffatom darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel V



worin A, B und X die oben angegebene Bedeutung haben und M^{\oplus} ein Alkalimetallion ist, mit einem Chlor-Derivat der Formel VI



worin R die oben angegebene Bedeutung hat, umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionspartner der Formel VI eine Verbindung ist, worin der Alkylrest R für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsteilnehmer von Formel V eine Verbindung ist, worin X eine Einfachbindung bedeutet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsteilnehmer der Formel V eine Verbindung ist, worin Y eine zusätzliche Bindung ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsteilnehmer der Formel V das Natriumsalz von 3-Hydroxymethylen-1,4-Butyrolacton; das Natriumsalz von 4-Hydroxymethylen-1,5-valerolacton oder das Natriumsalz des γ -Lactons von 4-Hydroxycyclopentenyl-5-(α -formylelessigsäure) ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsteilnehmer von Formel VI 5-Chlor-but-2-enolid oder 5-Chlor-3-methylbut-2-enolid ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels ausgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel wasserfreier Glycoldimethylether oder Tetrahydrofuran ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Umgebungstemperatur ausgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Umgebungstemperatur von $15^{\circ}C$ bis $25^{\circ}C$ reicht.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IV herstellt, worin R für Methyl, A und B für Wasserstoff und X für eine Einfachbindung oder eine $-CH_2-$ -Verknüpfung stehen; oder worin R für Methyl, X für eine Einfachbindung und Y für eine zusätzliche Bindung stehen.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A und B die Ringstruktur bilden, worin Y für eine zusätzliche Bindung, X für eine Einfachbindung und R für Methyl stehen.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Natriumsalz des γ -Lactons von 4-Hydroxycyclopentenyl-5-(α -formylelessigsäure) mit 5-Chlor-3-methylbut-2-enolid in wasserfreiem Glycoldimethylether bei Raumtemperatur umgesetzt wird und die Verbindung der Formel IV erhalten wird, worin R Methyl bedeutet; A und B die Ringstruktur bilden, worin Y eine zusätzliche Bindung bedeutet, und X für eine Einfachbindung steht.

14. Verbindung der Formel IV, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

15. Verbindung der Formel IV, nach Anspruch 14, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass R für Methyl steht, X eine Einfachbindung ist, sowie A und B eine Ringstruktur bilden, worin Y eine zusätzliche Bindung ist.

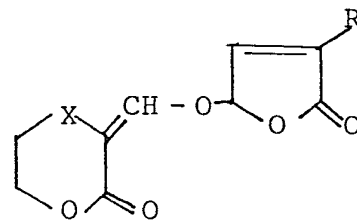
16. Verbindung der Formel IV, nach Anspruch 14, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass R für Methyl steht, X eine Einfachbindung bedeutet, sowie A und B eine Ringstruktur bilden, worin Y eine zusätzliche Bindung ist.

45

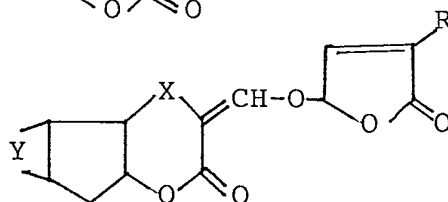
Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Butenolid-Derivaten, welche beispielsweise als solche oder als aktive Komponente in herbiziden Zusammensetzungen zur Bekämpfung der parasitischen Unkräuter *Striga hermonthica*, *Striga asiatica* (lutea), *Orobanche crenata*, *Orobanche ramosa* und *Orobanche aegyptiaca* nützlich sind.

Es ist bekannt, dass Verbindungen der Formel I oder II

55

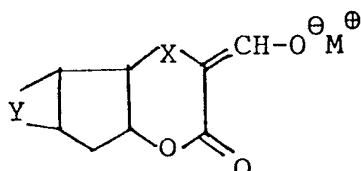
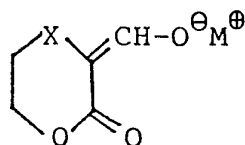


60

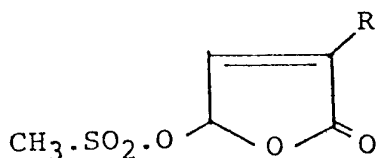


65

worin R Wasserstoff oder einen Alkylrest von 1 bis 5 Kohlenstoffatome bedeutet, X eine Einfachbindung oder eine $-CH_2-$ Verbindung darstellt und Y für 2 Wasserstoffatome, für eine zusätzliche Bindung oder für eine Epoxygruppe steht, durch Umsetzung eines Alkalimetallsalzes der Formeln IA oder IIA



worin X und Y die oben angegebene Bedeutung haben und M^\oplus ein Alkalimetallion ist, mit einem Methansulphonat-Derivat der Formel III

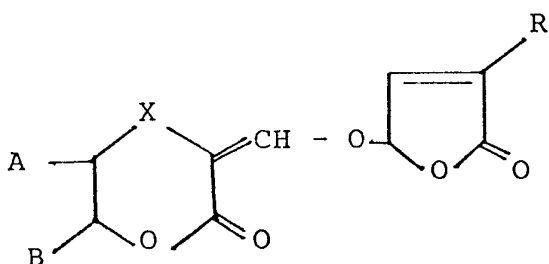


worin R die obige Bedeutung hat, hergestellt werden können.

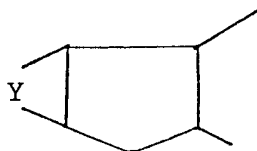
Der genannte Vorgang weist beispielsweise den Nachteil auf, dass das verwendete Methansulphonat-Derivat dazu neigt, relativ instabil als Reaktionspartner zu sein, sowie die Tendenz hat, beim Aufbewahren bis zu einem gewissen Ausmass zu polymerisieren.

Es wurde gefunden, dass, wenn das genannte Methansulphonat-Derivat durch das entsprechende Chlor-Derivat ersetzt wird, der genannte Nachteil vermindert oder verhindert wird.

Gemäss der Erfindung wird somit ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel IV geschaffen,

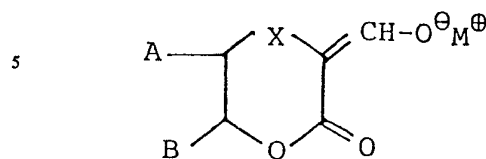


worin R Wasserstoff oder einen Alkylrest von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet, X eine Einfachbindung oder eine $-CH_2-$ Verbrückung darstellt, sowie A und B je für ein Wasserstoffatom stehen oder sie zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zur Bildung einer Ringstruktur

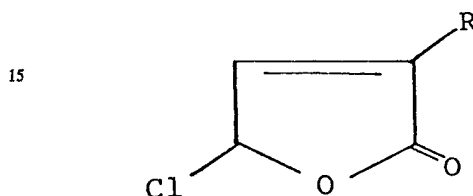


vereinigt werden können, worin Y zwei Wasserstoffatome, eine zusätzliche Bindung

oder ein Sauerstoffatom darstellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindungen der Formel V



10 worin A, B und X die oben angegebene Bedeutung haben und M^\oplus ein Alkalimetallion ist, mit einem Chlorderivat der Formel VI



20 worin R die obige Bedeutung hat, umsetzt.

Der Reaktionsteilnehmer der Formel VI kann eine Verbindung sein, worin der Alkylrest R für die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder Isopropylgruppe steht, wobei die Methylgruppe bevorzugt ist. Die Bedeutung von X ist bevorzugt eine Einfachbindung, diejenige von Y eine zusätzliche Bindung. Als eine geeignete Verbindung der genannten Formel können beispielsweise das Natriumsalz von 3-Hydroxymethylen-1,4-butyrolacton (Formel V, worin X eine Einfachbindung ist, A und B für Wasserstoff stehen und M Natrium bedeutet); das Natriumsalz von 4-Hydroxymethylen-1,5-valerolacton (Formel V, worin X eine $-CH_2-$ Verknüpfung ist, A und B Wasserstoff bedeuten und M für Natrium steht; und das Natriumsalz des γ -Lactons von 4-Hydroxycyclopentenyl-5-(α -formyllessigsäure), wie durch die Formel V dargestellt, worin X eine Einfachbindung bedeutet, Y eine zusätzliche Bindung darstellt und M für Natrium steht, genannt werden.

Als eine geeignete Verbindung der Formel VI können beispielsweise 5-Chlor-but-2-enolid und 5-Chlor-3-methylbut-2-enolid erwähnt werden.

Üblicherweise kann die Reaktion in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels, wie z.B. wasserfreiem Glykoldimethylether (glyme) oder wasserfreiem Tetrahydrofuran, und bei einer Umgebungstemperatur von etwa 15°C bis etwa 25°C ausgeführt werden.

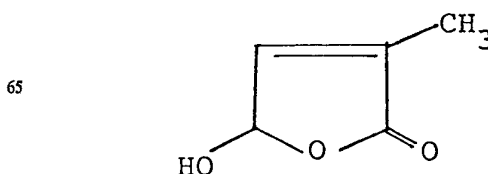
Besonders nützliche Verbindungen, welche nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden können, sind die Verbindungen der Formel IV, worin R für Methyl, A und B für Wasserstoff, sowie X für eine Einfachbindung oder eine $-CH_2-$ Verknüpfung stehen sowie die Verbindung der Formel IV, worin R für Methyl, X für eine Einfachbindung und Y für eine zusätzliche Bindung stehen.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele illustriert, aber nicht eingeschränkt werden, wobei die Beispiele die Herstellung der Verbindungen nach dem erfindungsgemässen Verfahren beschreiben.

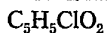
Beispiel 1

Herstellung des Chlorbutenolids (VI; $R = CH_3$)

Eine Lösung des Lactols (16,0 g) der Formel



in 50 ml Glycoldimethylether (glyme) wird tropfenweise während einer Zeit von 3 Stunden zu einer gerührten Mischung aus Thionylchlorid (30,0 g) und wasserfreiem Natriumcarbonat gegeben. Die Mischung wird während dieser Zeit etwa bei 40°C gehalten und während 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Sie wird dann abgekühlt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, um das Chlorbutenolid (IV; R=CH₃) zu erhalten, welches durch Destillation bei 60°/2 mm gereinigt werden kann.



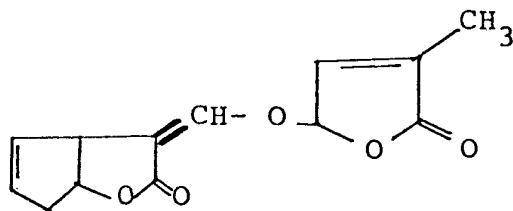
gefunden: C 45,42 H 3,79

berechnet: C 45,28 H 3,77

Herstellung des Dilatons (IV; R=CH₃; X=Einfachbindung; Y = zusätzliche Bindung)

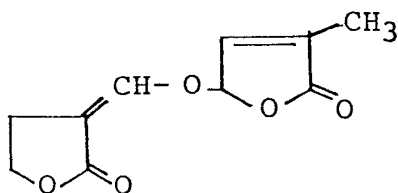
Eine Mischung aus dem Natriumsalz des γ -Lactons von 4-Hydroxycyclopentenyl-5-(α -formylelessigsäure) (V; M=Na; X=Einfachbindung; Y=zusätzliche Bindung) (0,87 g) und dem Chlorbutenolid (0,67 g) in 10 ml wasserfreiem Glycoldimethylether wird bei Raumtemperatur während 24 Stunden gerührt. Die Mischung wird dann in Eiswasser (50 ml) gegossen und mit Chloroform (3 \times 50 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit gesättigter Salzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft, um einen semi-kristallinen Rückstand (1,13 g) zu erhalten.

Die Umkristallisation aus einer Methylenchlorid-Ether-Mischung führte zum gewünschten Dilacton (0,98 g; 80%), Smp. 128-130°C mit der Formel



Beispiel 2

Wenn man das Natriumsalz in Beispiel 1 durch eine äquivalente Menge des Natriumsalzes von 3-Hydroxymethylen-1,4-butyrolacton ersetzt und ein ähnliches Verfahren wie in Beispiel 1 befolgt, wird somit die Verbindung der Formel IV (R=CH₃; A und B=H; X=Einfachbindung), Smp. 92-94°C mit der Formel



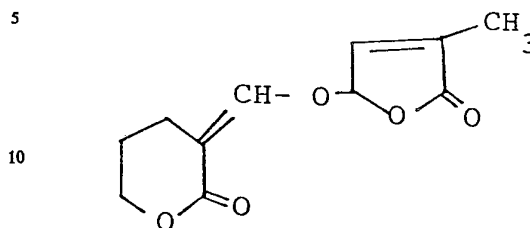
erhalten.

Beispiel 3

Wenn man das Natriumsalz in Beispiel 1 durch eine äquivalente Menge des Natriumsalzes von 4-Hydroxymethylen-

4

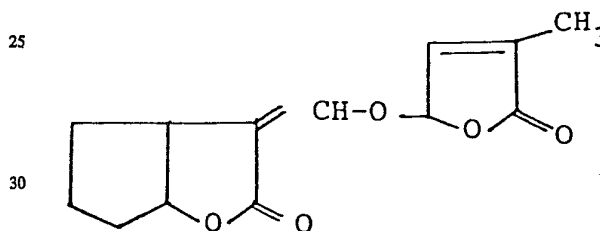
-1,5-valerolacton ersetzt und ein ähnliches Verfahren wie in Beispiel 1 befolgt, wird somit die Verbindung der Formel IV (R=CH₃; A und B=H; X=-CH₂-), Smp. 105-107°C mit der Formel



15 erhalten.

Beispiel 4

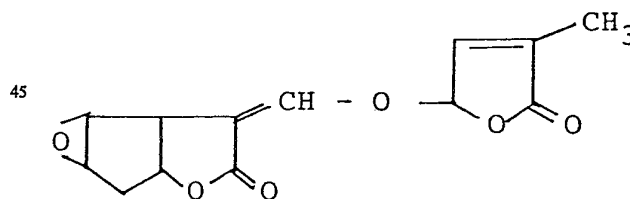
Wenn man das Natriumsalz in Beispiel 1 durch eine äquivalente Menge des Natriumsalzes des γ -Lactons von 2-Hydroxycyclopentan-formylelessigsäure ersetzt und ähnlich wie in Beispiel 1 vorgeht, wird somit die Verbindung der Formel IV (R=CH₃; X=Einfachbindung; Y=2H) mit der Formel



erhalten.

Beispiel 5

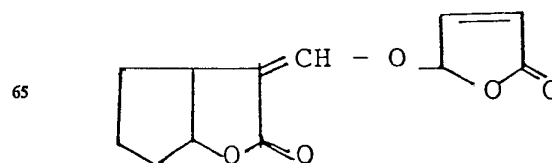
Wenn man das Natriumsalz in Beispiel 1 durch eine äquivalente Menge des Natriumsalzes des γ -Lactons von 2-Hydroxy-4,5-epoxycyclopentan-formylelessigsäure ersetzt und ähnlich wie in Beispiel 1 vorgeht, wird somit die Verbindung der Formel IV (R=CH₃; X=Einfachbindung; Y=O) mit der Formel



erhalten.

Beispiel 6

Wenn das Natriumsalz in Beispiel 1 durch eine äquivalente Menge des Natriumsalzes des γ -Lactons von 2-Hydroxycyclopentan-formylelessigsäure und das 3-Methyl-chlorbutenolid durch eine äquivalente Menge des Chlorbutenolids ersetzt werden und ein ähnliches Verfahren, wie in Beispiel 1 angewendet wird, so erhält man damit die Verbindung der Formel IV (R=H; X=Einfachbindung; Y=2H) mit der Formel



65

