



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248918

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 307/34
A 01 N 43/08

/22/ Prihlášené 15 11 84
/21/ PV 8713-84

(40) Zverejnené 16 10 85

(45) Vydané 15 01 88

(75)
Autor vynálezu

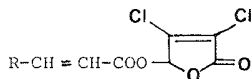
KRUTOŠIKOVÁ ALŽBETA doc. ing. CSc., KOREŇOVA ANNA RNDr.,
KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc., KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
BRATISLAVA

(54) Substituované 3,4-dichlór-5-propenoyl-oxy-2(5H)-furanóny a spôsob ich prípravy

Vynález sa týka odboru organickej chémie a rieši prípravu nových zlúčenín substituovaných 3,4-dichlór-5-propenoyloxy-2/5H/furanónov.

Podstata spôsobu prípravy substituovaných 3,4-dichlór-5-propenoyloxy-2/5H/furanónov spočíva v tom, že sa na kyselinu mukochlórovú pôsobí chloridom alebo zmiešaným anhydridom substituovanej kyseliny propénovej v prostredí organického riedidla s výhodou benzénu alebo toluénu pri teplotách 60 až 80 °C.

Substituované 3,4-dichlór-5-propenoyloxy-2/5H/furanóny podľa vynálezu sú charakterizované vzorcom:



Vynález sa týka 3,4-dichlór-5-propenoyloxy 2/5H/ furanónov a spôsobu ich prípravy. Vhodnou metódou na ich prípravu je reakcia chloridov alebo zmiešaných anhydrido-3-substituovaných kyselín propénových s kyselinou mukochlórovou.

5-acyloxy-3,5-disubstituované 2/5H/furanóny majú dobré fungicídne vlastnosti vhodné najmä na potlačenie rastu fytopatogénnych húb ako *Fusarium nievale*, *Tilletia tritici*, *Sclerotinia fructicola*, *Botrytis cinerea* /čsl. pat. 166 140 /1976//.

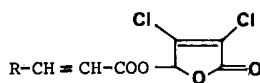
Uvedené zlúčeniny /J. Amer. Chem. Soc. 72, 2535 /1950/; US pat. 2786798 /1957// môžu slúžiť ako moridlo semien najmä na ochranu raže proti fuzarioze a pšenice proti mazľavej snetipšeničnej.

Čs. patentom /čsl. patent 148 592 /1973// je chránený spôsob prípravy acetylenických pseudoesterov 3,4-dihalogén-2/5H/ furanónov a ich fungicídna účinnosť predovšetkým proti fytopatogénnym hubám.

Ako sa uvádza v ďalších patentoch /čsl. patenty: 138 821 /1970/, 149 048 /1973/ 170 448 /1977// sa ďalšie pseudoestery kyseliny mukochlórovej hodia tiež na potieranie fytopatogénnych húb.

Štúdium literatúry ukázalo, že substituované 3,4-dichlór-5-propenoyloxy-2/5H/furanóny neboli doteraz pripravené.

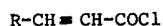
Predmetom vynálezu sú substituované 3,4-dichlór-5-propenoyloxy-2/5H/furanóny vzorca



/I/

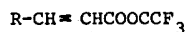
kde R je fenyl, 3-chlórfenyl, 3,4-dichlórfenyl, 3-metoxifenyl, 4-metylfenyl, 2-furyl, 5-nitro-2-furyl

Podstata spôsobu prípravy substituovaných 3,4-dichlór-5-propenoyloxy-2/5H/furanónov spočíva v tom, že sa chloridom substituovanej kyseliny propénovej vzorca II



/II/

alebo zmiešaným anhydridom vzorca II



/III/

kde R má horeuvedený význam

pôsobí na kyselinu mukochlórovú v prostredí organického riedidla s výhodou benzénu alebo toluénu pri teplotách 60 až 80 °C.

Výhody spôsobu prípravy zlúčenín podľa vynálezu spočívajú okrem iného v tom, že sa reakcia chloridov alebo zmiešaných anhydridov substituovaných kyselín propénových s kyselinou mukochlórovou uskutočňuje v jednom stupni v nenáročných podmienkach s dobrým výťažkom sa získajú zlúčeniny I.

Nasledovné príklady ilustrujú, ale neobmedzujú nové látky a spôsob ich prípravy.

P r í k l a d 1

3,4-dichlór-5-/3-fenylpropenoyloxy/-2/5H/furanón /Ia/

3,4-dichlór-5-hydroxy-2-furanón /2,1 g/ v benzéne 15 ml a chlorid kyseliny 3-fenylpropénovej /2,7 g/ sa zahrieva pri teplote varu /dokiaľ uniká plynný HCl/. Po skončení reakcie sa oddestiluje 10 ml benzénu, zvyšok sa ochladí a vykryštalizovaný produkt sa prekrýštalizuje z benzénu.

P r í k l a d 2

3,4-dichlór-5-[3-73,4-dichlórfenyl/propenoyloxy]-2-/5H/furanón /Ib/

3,4-dichlór-5-hydroxy-2-furanón /kys. mukochlórová/ /2,1 g/ v toluénu a zmiešaný anhydrid kyseliny trifluoroctovej a 5-/3-metoxifyenyl/propénovej sa mieša pri laboratórnej teplote 2 hod. Po skončení reakcie sa rozpúšťadlo vákuovo oddestiluje a reakčný produkt sa prekrýštalizuje z metanolu alebo benzénu.

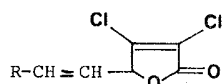
Podobne sa syntetizovali zlúčeniny: 3,4-dichlór-5-[3-/3-chlorfenyl/propenoyloxy]-2-/5H/furanón /IC/; 3,4-dichlór[3-/4-metylfenyl/propenoyloxy]-2/5H/furanón /Id/; 3,4-dichlór-5-[3-/3-metoxifyenyl/propenoyloxy]-2/5H/furanón /Ie/; 3,4-dichlór-5-[3-2-fenylpropenoyloxy]-2/5H/furanón /If/; 3,4-dichlór-5-[3-/5-nitro-2-furyl/propenoyloxy]2/5H/furanón /Ig/.

Spektrálne meranie

^1H NMR spektrá boli namerané na 80 MHz spektrofotometri MS 487C Tesla v hexadeuteroacetóne za použitia tetrametylsilánu ako vnútorného štandardu. Chemické posuny sa udávajú v ppm.

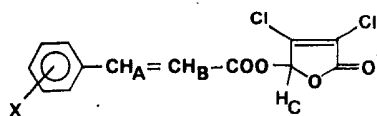
T a b u l k a 1

Substituované 3,4-dichlór-5-propenoyloxy-2/5H/ furanóny



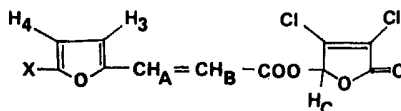
Zlúčenina číslo	Sumárny vzorec /MH/	Vypočítané/nájdene				T.t. °C /výťažok/
		% C	% H	% Cl	% N	
Ia	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ O ₃ /283,1/	55,15 55,10	2,84 2,72	25,04 25,20		93 až 94 /75/
Ib	C ₁₃ H ₆ Cl ₄ O ₃ /352,0/	44,35 44,32	1,72 1,70	40,28 40,26		145 až 148 /70/
Ic	C ₁₃ H ₇ Cl ₃ O ₄ /317,6/	49,17 49,07	2,22 2,08	33,49 33,39		92 až 95 /65/
Id	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ O ₃ /297,1/	56,59 56,49	3,39 3,29	23,86 23,76		85 až 86 /65/
Ie	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ O ₄ /313,1/	53,70 53,80	3,22 3,20	22,64 22,60		85 až 87 /68/
If	C ₁₁ H ₆ Cl ₂ O ₄ /273,1/	48,38 48,40	2,21 2,28	25,96 25,92		100 až 101,5 /60/
Ig	C ₁₁ H ₅ Cl ₂ NO ₆ /218,1/	41,54 41,38	1,58 1,70	22,29 22,09	4,40 4,32	135 až 138 /60/

T a b u l k a 2

¹H NMR dáta substituovaných 3,4-dichlór-5-propenoyloxy-2/5H/furanónov /Ia-Ie/

Zlúčenina	X	H _A	H _B	J _{AB}	H _C	H _{arom}	Iné
Ia	H	7,92	6,63	16,0	7,24	7,37 až 8,87	
Ib	3,4-Cl ₂	7,90	6,67	16,0	7,24	7,62 až 8,12	
Ic	3-Cl	7,92	6,75	16,0	7,27	7,37 až 7,87	
Id	4-CH ₃	7,87	6,57	16,0	7,23	7,26 až 7,62	2,37/CH ₃ /
Ie	3-OCH ₃	7,90	6,66	16,0	7,26	6,93 až 7,50	3,85/OCH ₃ /

T a b u l k a 3



		H _A	H _B	H _{AB}	H _C	H ₃	H ₄	J _{3,4}
If	H	7,90	6,65	16,0	7,23	7,64	7,30	3,8

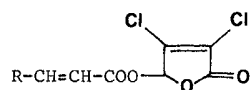
T a b u l k a 1

Fungicídna účinnosť zlúčenín Ia až g

Zlúčenina	Tilletia caries	Tusarium avenaceum	Botrytis cinerea	Alternaria Alternata	Phytophthora infestans
Ia	3	0	0	0	3
Ib	3	0	0	0	3
Ic	0	3	0	3	3
Id	0	3	0	3	3
Ie	3	3	0	3	3
If	3	3	0	3	3
Ig	3	3	0	4	4
Vitavax št.	4	-	-	-	-
Captan št.	-	4	4	4	-
Ditiane M-4567	-	-	-	-	4

Metodika stanovenia účinnosti je opísaná v čs. AO 248215.

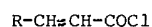
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Substituované 3,4-dichlór-5-propenoyloxy-2/5H/furanóny vzorca I

/I/

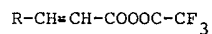
kde R je fenyl, 3-chlórphenyl, 3,4-dichlórphenyl, 3-metoxýfenyl, 4-metylphenyl, 2-furyl, 3-nitro-2-furyl

2. Spôsob prípravy substituovaných 3,4-dichlór-5-propeonyloxy-2/5H/furanónov podľa bodu I, vyznačený tým, že sa pôsobí chloridom substituovanej kyseliny propénovej vzorca



/II/

alebo zmiešaným anhydridom vzorca II



/III/

kde R má horeuvedený význam

na kyselinu mukochlórovú v prostredí organického riedidla s výhodou benzénu alebo toluénu pri teplotách 60 až 80 °C.