



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 850003

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 1906.78 (21) 2628302/23-04

(23) Приоритет — (32) 20.06.77

(31) 73721/77 (33) Япония

Опубликовано 230781 Бюллетень № 27

Дата опубликования описания 250781

(51) М. Кл.³

С 07 D 233/72/
А 01 N 43/42

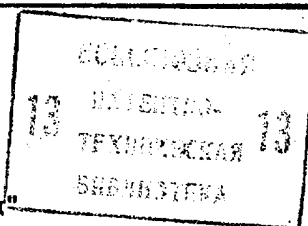
(53) УДК 547.783.
.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Нобусиге Итая и Масатика Хирано
(Япония)

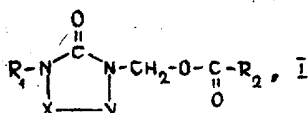
(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Сумитомо Кемикал Компани, Лимитед"
(Япония)

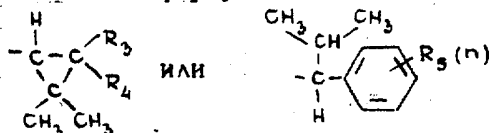


(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N-МЕТИЛОВЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
ГИДАНТОИНА

Изобретение относится к способу
получения N-метиловых сложных эфиров
гидантоина формулы



где один из радикалов X и Y является
карбонильной группой, а другой явля-
ется метиленом, этилиденом или про-
пилиденом, R₁ является низшим алки-
лом, низшим алкенилом, или низшим
алкинилом, имеющими до 3 атомов уг-
лерода, R₂ является группой, пред-
ставленной формулой



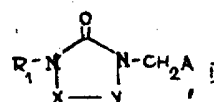
R₃ — атом водорода или метильная
группа, если R₃ является атомом во-
дорода, то R₄ является метоксимино-
метилом или 2,2-двузамещенный винил,
в котором заместители могут быть
выбраны из группы, включающей метил,
винил, хлор, фтор и бром, или оба
заместителя могут образовать тетра-

метиленовую цепь; если R₃ является
метильной группой, то R₄ тоже ме-
тильная группа, R₅ — метил, метокси-
группа, фтор, хлор, бром или 3,4-
-метилендиоксигруппа и n равно 1 или
2, которые могут быть использованы
в качестве инсектицидов и акарици-
дов.

Известен способ получения слож-
ных эфиров взаимодействием спиртов
с карбоновыми кислотами или их про-
изводными [1].

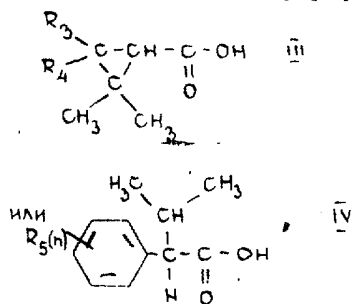
Цель изобретения — синтез новых
соединений, обладающих ценными свой-
ствами и позволяющих их использо-
вать в сельском хозяйстве.

Поставленная цель достигается тем,
что согласно способу получения N-ме-
тиловых сложных эфиров гидантоина
формулы I, спирт или его галогенид
формулы



где R₁, X и Y имеют значения, опре-
деленные выше, а A представляет со-
бой гидроксильную группу или атом

галогена, такого как хлор, или бром, с карбоновой кислотой формулы



в которых R_3, R_4, R_5 и n имеют определенные выше значения, или с ее реакционноспособным производным. Реакционноспособное производное карбоновой кислоты означает галоидангидриды (смешанные) ангидриды кислот, соли щелочных металлов и органические третичные основные соли. Если используют спирт формулы II (т.е. в данном случае А представляет собой гидроксильную группу) и карбоновую кислоту формулы III или IV, то реакцию преимущественно проводят в присутствии дегидратирующего агента такого, как дициклогексилкарбодиимид, в соответствующем растворителе таком, как бензол, толуол, диэтиловый эфир при температуре от 10°C до точки кипения используемого растворителя, и реакция протекает в течение времени от 30 минут до одного дня. Если используют спирт формулы II (т.е. А представляет в данном случае гидроксильную группу) и галоидангидрид, предпочтительно хлорид или бромид формулы III или IV, то реакцию проводят преимущественно в подходящем растворителе таком, как бензол, толуол, диэтиловый эфир при температуре от 0°C до точки кипения используемого акцептора, например органического третичного амина, т.е. пиридина или триэтиламина. Реакция завершается вскоре после смешения реагентов.

Если используется (смешанный) ангидрид кислоты вместо галоидангидрида, то реакцию проводят таким же способом, за исключением того, что реакция протекает более медленно и при повышенных температурах.

Если используют галоидное производное спирта формулы II (т.е. в данном случае А представляет собой хлор или бром), то карбоновая кислота формулы III или IV используется в виде соли щелочного металла или органической третичной основной соли или они могут быть добавлены в реакционную систему вместе с соответствующим основанием.

Спирт формулы II (т.е. при А в значении гидроксила) легко получают реакцией соответствующего гидантоина с формальдегидом или его эквивалентами (т.е. параформальдегидом).

Галоидзамещенные соединения спиртов формулы II (т.е. в которой А является атомом галогена такого, как хлор или бром) легко получают реакцией спирта формулы II с галогенизирующим агентом (т.е. с хлорокисью фосфора, треххлористым фосфором, трехбромистым фосфором, хлористоводородной кислотой, бромистоводородной кислотой, хлористым тионилем).

Пример 1. 8,4 г 1-пропаргил-3-гидантоинилметилового спирта растворяют в смеси 26 мл бензола и 6 г пиридина и к полученному раствору при перемешивании по каплям добавляют раствор 12,0 г хлорангидрида α -цис-транс-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропанкарбоновой кислоты в 36 мл бензола. Реакционную смесь оставляют на ночь и добавляют небольшое количество воды для растворения выпавшего в осадок хлоргидрата пиридина, а полученные соли отделяют друг от друга. Органический слой последовательно промывают 5%-ной водной хлористоводородной кислотой, водным раствором углекислого натрия и насыщенным водным раствором хлористого натрия и затем сушат над безводным сульфатом натрия. Раствор бензола концентрируют и очищают хроматографией на силикагеле. Выход 16,7 г (93,0%), n_D^{20} 1,5341.

Найдено, %: С 50,41, Н 4,32, N 7,62.

Вычислено, %: С 50,15, Н 4,4, N 7,80.

Пример 2. 8,4 г 1-пропаргил-2-гидантоинилметилового спирта и 9,0 г α -цис-транс-2,2-диметил-3-(2-метилбутадиенил)-циклопропанкарбоновой кислоты растворяют в 52 мл бензола и в раствор добавляют при перемешивании 16,5 г дициклогексилкарбодиимида и смесь оставляют на ночь. На следующий день реакционный раствор нагревают при температуре обратного холодильника в течение 2 ч и охлаждают. Выпавшую в осадок дициклогексилмочевину удаляют фильтрацией, а растворитель концентрируют. Последующую обработку проводят по примеру 1. Выход 11,1 г (67,3%), n_D^{20} 1,5373.

Найдено, %: С 65,19, Н 6,78, N 8,40.

Вычислено, %: С 65,43, Н 6,71, N 8,48.

Пример 3. 8,5 г 1-аллил-3-гидантоинилметилового спирта растворяют в смеси 26 мл толуола и 6 г пиридина, в раствор добавляют 20,4 г α -(4-хлорфенил)изовалерианового ангидрида с последующим нагреванием при температуре обратного холодильника в течение 3 ч. После охлаждения полученный раствор толуола экстрагируют 5%-ной гидроокисью натрия для удаления карбоновой кислоты, образовавшейся в качестве побочного продук-

та, с последующей промывкой насыщенным водным раствором хлористого натрия. Раствор толуола концентрируют и остальные операции проводят аналогично примеру 1. Выход 13,0 (71,0%), n_D^{25} 1,5357.

Найдено, %: С 58,92, Н 5,77, Н 7,49.

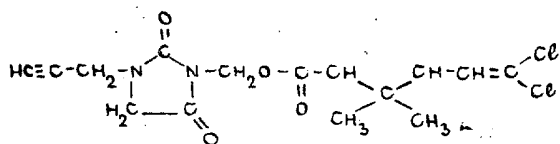
Вычислено, %: С 59,26, Н 5,80, Н 7,68.

Пример 4. 9,3 г 1-пропаргил-3-гидантоинилметилхлорида и 11,7 г $d\ell$ -транс-2,2-диметил-3-циклопентилиденметилциклопропанкарбоновой кислоты растворяют в 63 мл ацетона и к нему добавляют раствор 8,1 г триметиламина в 63 мл ацетона по каплям. Реакционную смесь постепенно нагревают до температуры обратного холодильника и нагревание продолжают при этой температуре в течение 2 ч. После охлаждения солянокислый триэтиламин удаляют фильтрацией, к фильтрату добавляют воду и бензол, которые перемешивают встряхиванием, и разделяют на два слоя. Органический слой последовательно промывают 5%-ным водным раствором гидроокиси натрия и насыщенным водным раствором хлористого натрия и растворитель концентрируют. Последующие операции выполняют аналогично примеру 1. Выход 10,7 г (62,1%), $n_D^{25,5}$ 1,5172.

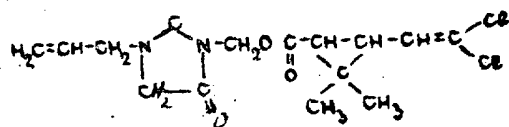
Найдено, %: С 66,30, Н 7,08, Н 8,39.

Вычислено, %: С 66,26, Н 7,02, Н 8,13.

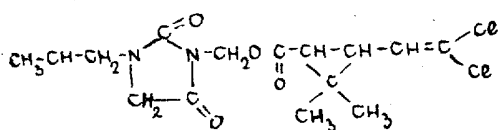
Получают следующие соединения



1-пропаргил-3-гидантоинилметил-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропанкарбоксилат
($d\ell$ -цис-транс-эфир: $n_D^{19,5}$ 1,5341)
(α -транс-эфир: $n_D^{22,5}$ 1,5328)

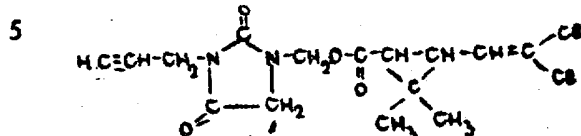


1-аллил-3-гидантоинилметил-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропанкарбоксилат
($d\ell$ -цис-транс-эфир: n_D^{18} 1,5303)

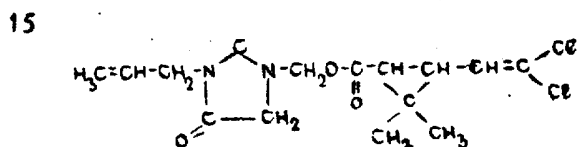


1-пропил-3-гидантоинилметил-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропанкарбоксилат

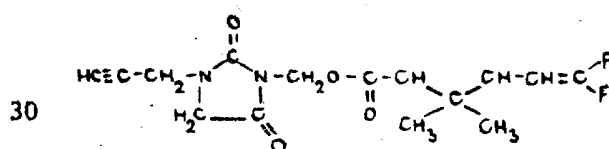
($d\ell$ -цис-транс-эфир: n_D^{19} 1,5288)



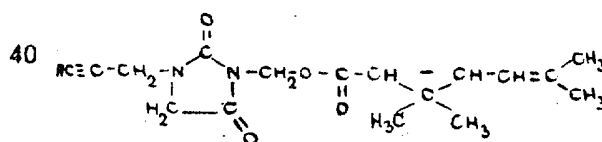
3-пропаргил-1-гидантоинилметил-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропанкарбоновой кислоты
($d\ell$ -цис-транс-эфир: n_D^{20} 1,5365)



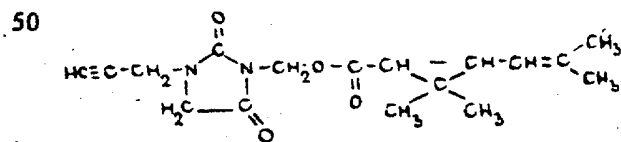
3-аллил-1-гидантоинилметил-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропанкарбоновой кислоты
($d\ell$ -цис-транс-эфир: $n_D^{17,5}$ 1,5290)



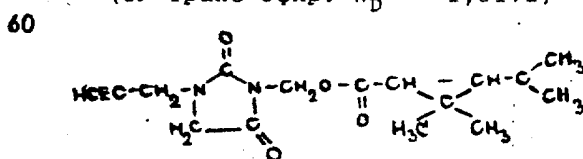
1-пропаргил-3-гидантоинилметил-2,2-диметил-3-(2,2-диформетил)-циклопропанкарбоновой кислоты
($d\ell$ -транс-эфир: n_D^{20} 1,4925)



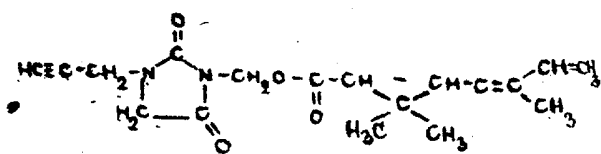
1-пропаргил-3-гидантоинилметил-2,2-диметил-3-(2,2-диформетил)-циклопропанкарбоновой кислоты
(d -транс-эфир: $n_D^{19,5}$ 1,5185)



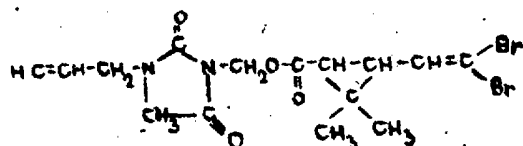
1-пропаргил-3-гидантоинилметил-2,2-диметил-3-циклопентилиденметилциклопропанкарбоновой кислоты
($d\ell$ -транс-эфир: $n_D^{25,5}$ 1,5172)



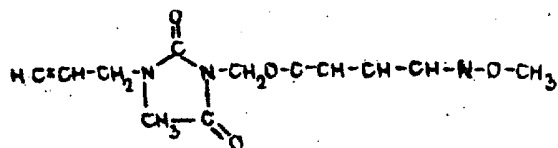
1-пропаргил-3-гидантоинилметилловый
эфир 2,2-3,3-тетраметил-циклопропан-
карбоновой кислоты
(точка плавления 86-93°С)



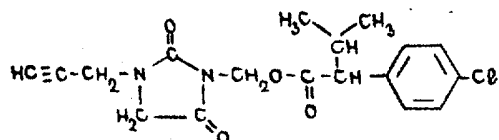
1-пропаргил-3-гидантоинилметилловый
эфир 2,2-диметил-3-(2-метилбутадие-
нил)-циклопропанкарбоновой кислоты
(d-транс-эфир: $n_D^{20,0}$ 1,5773)



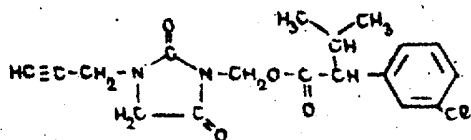
1-пропаргил-3-гидантоинилметилловый
эфир 2,2-диметил-3-(2,2-дибромвинил)-
циклопропанкарбоновой кислоты
(d-транс-эфир: n_D^{25} 1,5925)
(d-цис-эфир: n_D^{25} 1,5921)



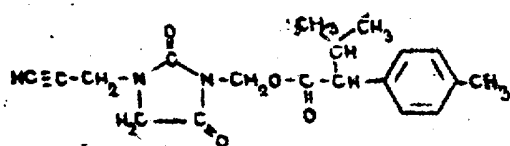
1-пропаргил-3-гидантоинилметилловый
эфир 2,2-диметил-3-метоксиимино-
метилциклопропанкарбоновой кислоты
(d-транс-эфир: n_D^{20} 1,5175)



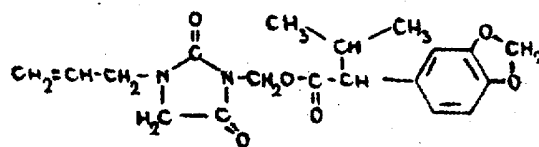
1-пропаргил-3-гидантоинилметилловый
эфир α-(4-хлорфенил)-изовалериановой
кислоты
($n_D^{22,5}$ 1,5377)



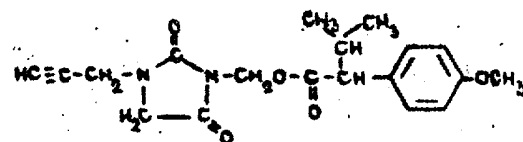
1-пропаргил-3-гидантоинилметилловый
эфир α-(3-хлорфенил)-изо-валериановой
кислоты
(n_D^{24} 1,5391)



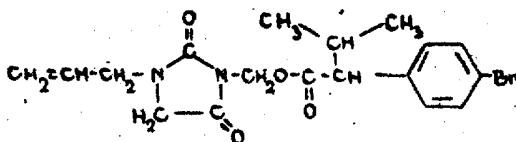
1-пропаргил-3-гидантоинилметилловый
эфир α-(4-метилфенил)-изовалериано-
вой кислоты
($n_D^{20,0}$ 1,5257)



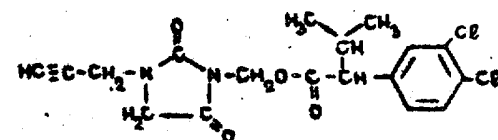
1-пропаргил-3-гидантоинилметилловый
эфир α-(3,4-метилендиоксифенил)-изо-
валериановой кислоты
($n_D^{21,5}$ 1,5371)



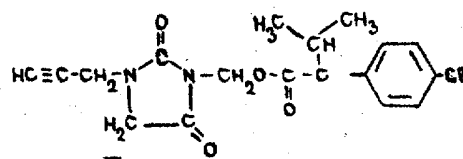
1-пропаргил-3-гидантоинилметилловый
эфир α-(4-метоксифенил)-изовалериан-
новой кислоты
(n_D^{22} 1,5290)



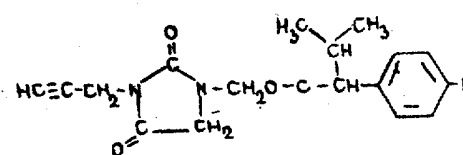
1-аллил-3-гидантоинилметилловый эфир
α-(4-бромфенил)-изовалериановой кис-
лоты
(n_D^{24} 1,5423)



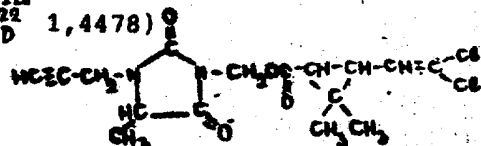
1-пропаргил-3-гидантоинилметилловый
эфир α-(3,4-дихлорфенил)-изовалериан-
новой кислоты
(n_D^{23} 1,5403)



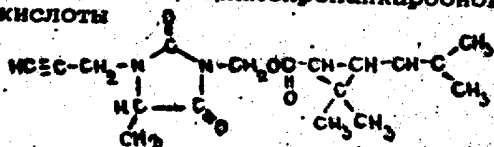
1-аллил-3-гидантоинилметилловый эфир
α-(4-хлорфенил)-изовалериановой кис-
лоты
(n_D^{23} 1,5357)



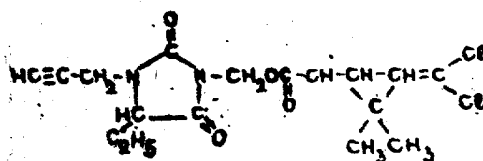
3-пропаргил-1-гидантоинилметил-
эфир α -(4-фторфенил)-изовалериановой
кислоты
(n_D^{22} 1,4478)



1-пропаргил-5-метил-3-гидантоинил-
метил-эфир 2,2-диметил-2-(2,2-
дихлорвинил)-циклопропанкарбоновой
кислоты

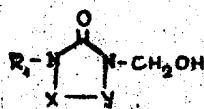


1-пропаргил-5-метил-3-гидантоинил-
метил-эфир хризантемовой кислоты



1-пропаргил-5-этил-3-гидантоинил-
метил-эфир 2,2-диметил-3-(2,2-
дихлорвинил)-циклопропанкарбоновой
кислоты.

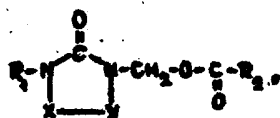
В таблице приведены
значения радикалов R_1 , X , Y и n_D^{26}
в соединении формулы



R_1	X	Y	n_D^{26}
$HC\equiv C-CH_2-$	$-CH_2-$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	1,5230
$HC\equiv C-CH_2-$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	$-CH_2-$	1,5250
$HC\equiv C-CH_2-$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C- \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	1,5107
$H_2C=CH-CH_2-$	$-CH_2-$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	1,5102
$H_2C=CH-CH_2-$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	$-CH_2-$	1,5107
$H_3C-CH_2-CH_2-$	$-CH_2-$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	1,5092
$CH\equiv C-CH_2-$	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \\ -C- \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	1,5070

формула изобретения

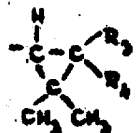
1.Способ получения N-метиловых
сложных эфиров гуантоина формулы



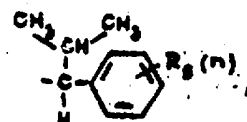
где один из радикалов X и Y является
карбонильной группой, а другой - ме-
тиленовой, этилиденовой или пропи-
леновой группой, R_1 является низшим

алкилом, низшим алкенилом или низшим
алкинилом, имеющими до 3 атомов уг-
лерода, R_2 является группой формул

55



или

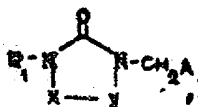


60

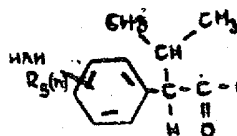
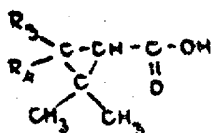
в которых R_3 представляет собой атом
водорода или метильную группу, R_4
является метоксииминотетил- или
2,2-двузамещенной винильной группой,

65

в которой заместители могут быть выбраны из группы, включающей метил, винил, фтор, хлор и бром или оба заместителя могут образовать тетраметиленовую цепь; если R_3 является метильной группой, то R_4 тоже метильная группа, R_5 представляет собой метил, метокси, фтор, хлор, бром или 3,4-метилendioксигруппу и n равно 1 или 2, отличающийся тем, что спирт или его галогенид формулы II



где R_1 , X и Y имеют вышеуказанные значения, A является гидроксильной группой или атомом галогена, подвергают взаимодействию с карбоновой кислотой формулы III или IV



где R_3 , R_4 , R_5 и n имеют значения, указанные выше, или с ее реакционным

производным, с выделением целевого продукта.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что, когда A является гидроксильной группой, в качестве реакционноспособного производного карбоновой кислоты используют ее галогенид или ангидрид и процесс проводят в среде органического растворителя в присутствии акцептора кислоты.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что, когда A является гидроксильной группой, взаимодействие соединения формулы II с карбоновой кислотой ведут в среде органического растворителя в присутствии дегидратирующего агента.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что, когда A является галогеном, в качестве реакционноспособного производного карбоновой кислоты используют ее соль щелочного металла или ее органическую третичную основную соль.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Каррер П. Курс органической химии. Л., "Хим. литература", 1960, с. 262.

Редактор С. Патрушева Составитель Г. Жукова
Техред. М. Голинка Корректор С. Цомак

Заказ 6145/83 Тираж 443 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4