



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

204714
(11) (B1)

(22) Prihlásené 29 06 79

(21) [PV 4554-79]

(40) Zverejnené 31 07 80

(45) Vydané 29 10 82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 123/00
A 01 N 47/40

(75)

Autor vynálezu

VESELÁ ZLATICA ing., VARKONDA ŠTEFAN RNDr. CSc. a ŽOVICOVÁ
VIERA prom. chem., BRATISLAVA

(54) Deriváty amidínov a spôsob ich prípravy

Predmetom vynálezu sú nové deriváty amidínov a spôsob ich prípravy.

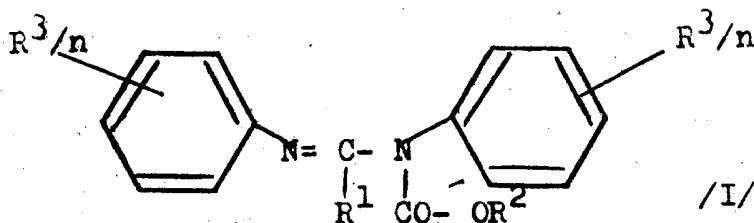
Nové deriváty amidínov vykazujú herbi-
cidný účinok.

Sú známe deriváty 1,3,5-triazo-4-penten-2-
-ónu ovplyvňujúce rast rastlín (čsl. aut.
osvedčenie č. 167 037).

Teraz boli zistené nové deriváty amidínov
všeobecného vzorca I

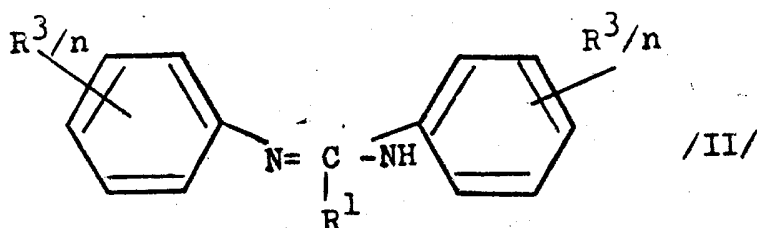
uhlíka s reťazcom priamym alebo rozvetve-
ným, propargyl, R^3 v závislosti od významu
symbolu n znamená jeden alebo dva rovna-
ké alebo rôzne substituenty vybraté zo sku-
piny zahrňujúcej atómy vodíka, fluóru, chlór-
u, brómu, jódu, skupiny metyl, metoxy a
trifluórmetyl a n má hodnotu odpovedajúcu
číslu 1 alebo 2.

Nové deriváty amidínov všeobecného vzor-

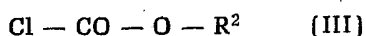


v ktorom R^1 znamená vodík alebo metylsku-
pinu, R_2 znamená alkyl s 1 až 5 atómami

ca I možno pripraviť tak, že sa na amidíny
všeobecného vzorca II



v ktorom R^1 , R^3 a n majú už uvedený význam, pôsobí chlórmmravčanom všeobecného vzorca III



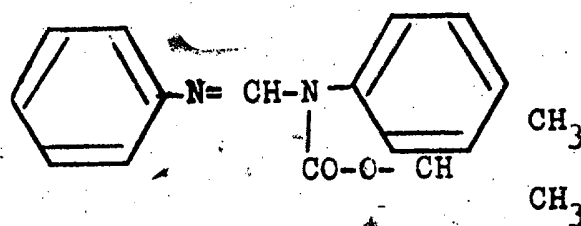
v ktorom R^2 má už uvedený význam, v prítomnosti činidiel viažúcich chlorovodík ako trietylamin, dimetylanilín, pyridín, uhličitany a kyslé uhličitany alkalických kovov a podobne a prípadne za prítomnosti aprotických rozpúšťadiel inertných voči zložkám reakčnej zmesi ako sú napríklad alifatické, aromatické uhľovodíky ako hexán, heptán, petroleter, benzén, toluén, xylén, prípadne chlоровané ako chloroform, chlórbenzén, étery a éterické zlúčeniny ako sú dialkyléter, diexán, tetrahydrofurán, ďalej dimetylsulfoxid, ako i zmesi týchto rozpúšťadiel navzájom.

Amidíny vzorca II používané ako východiskové látky sú známe, môžu sa pripraviť napríklad reakciou príslušných anilínov s ortomravčanmi alkylovými [J. Org. Chem., 28, 1110 [1963]].

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale nijako neobmedzujú postup prípravy zlúčenín.

Príklad 1

1,3-difenyl-1-izopropoxykarbonyl formamidín



K zmesi 7,86 g (0,04 M) N,N'-difenyľformamidínu a 4,5 g (0,044 M) trietylaminu v 80 ml bezvodého benzénu sa prikľapalo v priebehu 20 minút za intenzívneho miešania 5,4 g (0,044 M) chlórmmravčanu izopropylvého rozpusteného v 20 ml bezvodého benzénu. Reakčná zmes sa potom pomaly vyhriala na 50 °C a udržiavala sa pri tejto teplote 6 hodín. Po ochladiení na laboratórnu teplotu sa vylúčený trietylaminhydrochlorid odfiltraval a premyl 5 ml benzénu. Filtrát sa zahustil oddestilovaním prchavých podielov pri zníženom tlaku a teplote vodného kúpeľa cca 50 °C. Zvyšok po destilácii sa prekryštalizoval z heptánu. Získalo sa 8,6 g produktu, t. t. 98 °C.

Analýza:

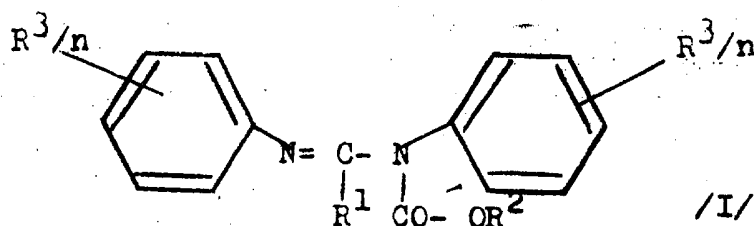
stan.: 72,20 % C 6,41 % H 9,50 % N

vyp.: 72,31 % C 6,42 % H 9,92 % N

Postupom podľa príkladu 1 možno pripraviť aj ďalšie deriváty amidínov všeobecného vzorca I.

Ako príklad možno uviesť zlúčeniny zhrnuté v tabuľke 1.

Tabuľka 1



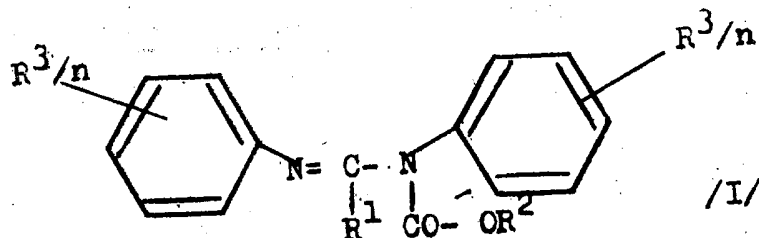
Zlúč. č.	$(R^3)_n$	R^1	R^2	t. t.	Analýza			
					% C	% H	% N	% halogénu
					stanovené vypočítané	stanovené vypočítané	stanovené vypočítané	stanovené vypočítané
2	2-F	H	izo C_3H_7	82-3	64,25 64,14	5,02 5,06	8,75 8,80	12,16 11,90
3	2-Cl	H	CH_3	61-2	55,59 55,74	3,65 3,74	8,52 8,66	21,75 21,94
4	2-Cl	H	C_2H_5	66,5	56,71 56,98	4,17 4,18	8,19 8,30	20,91 21,03
5	2-Cl	H	izo C_3H_7	58-9	58,21 58,13	4,51 4,59	8,17 7,97	20,27 20,18

Pokračovanie tabuľky 1

Zlúč. č.	$(R^3)_n$	R^1	R^2	t. t.	Analýza			
					% C	% H	% N	% halogénu
					stanovené vypočítané	stanovené vypočítané	stanovené vypočítané	stanovené vypočítané
6	4-Cl	H	CH ₃	156-7	55,86 55,74	3,69 3,74	8,50 8,66	21,98 21,94
7	4-Cl	H	izo C ₃ H ₇	162-3	58,02 58,13	4,61 4,59	8,06 7,90	20,14 20,18
8	3,4-diCl	H	CH ₃	160-5	46,18 45,94	2,56 2,57	7,08 7,14	36,31 36,17
9	3,4-diCl	H	C ₂ H ₅	164-6	49,22 49,01	2,94 2,97	6,42 6,89	34,61 34,92
10	3,4-diCl	H	izo C ₃ H ₇	157-8	48,23 48,59	3,89 3,95	6,32 6,66	33,48 33,75
11	2-Cl-5-CF ₃	H	izo C ₃ H ₇	107-8,5	46,55 46,83	2,79 2,89	5,60 5,75	— —
12	3-Cl-4-CH ₃	H	izo C ₃ H ₇	104-6	60,45 60,15	5,05 5,30	7,35 7,40	18,76 18,69
13	2-CH ₃ -5-Cl	H	izo C ₃ H ₇	167-9	59,86 60,16	5,29 5,31	7,16 7,38	18,51 18,69
14	2-Br	H	izo C ₃ H ₇	73-5	46,52 46,38	3,72 3,66	6,12 6,36	— —
15	3-Br	H	izo C ₃ H ₇	119-20	46,21 46,38	3,56 3,66	6,36 6,36	— —
16	4-Br	H	izo C ₃ H ₇	114-16	46,45 46,38	3,66 3,66	6,34 6,36	35,71 36,30
17	4-J	H	CH ₃	142	35,48 35,59	2,43 2,39	5,28 5,53	49,97 50,15
18	4-J	H	izo C ₃ H ₇	128-30	38,38 38,22	3,10 3,02	5,07 5,24	47,36 47,50
19	2-CH ₃	H	izo C ₃ H ₇	65-6,5	73,50 73,52	7,16 7,14	9,12 9,02	— —
20	4-CH ₃	H	izo C ₃ H ₇	104-6	73,34 73,52	7,37 7,14	9,01 9,02	— —
21	2,4-DiCH ₃	H	izo C ₃ H ₇	74-5	74,82 74,52	7,72 7,74	7,94 8,20	— —
22	2-CH ₃ O	H	izo C ₃ H ₇	114-6	66,26 66,65	6,51 6,47	7,82 8,10	— —
23	2,5-diCH ₃	H	izo C ₃ H ₇	75-6	62,35 62,67	6,49 6,51	6,90 6,96	— —
24	H	CH ₃	C ₂ H ₅	92-2,5	72,18 72,31	6,40 6,42	9,71 9,92	— —
25	H	CH ₃	izo C ₃ H ₇	86,5	73,01 72,94	6,76 6,80	9,21 9,45	— —
26	H	H	CH≡C-CH ₂	133	73,27 73,36	5,12 5,07	10,18 10,06	— —

PREDMET VYNÁLEZU

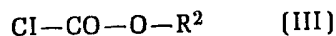
1. Deriváty amidínov všeobecného vzorca I



v ktorom R^1 znamená vodík alebo metylskupinu, R^2 znamená alkyl s 1 až 5 atómami uhlíka s reťazcom priamym alebo rozvetveným, propargyl, R^3 v závislosti od významu symbolu n znamená jeden alebo dva rovnaké alebo rôzne substituenty vybrané zo skupiny zahrňujúcej atómy vodíka, fluóru, chlór, brómu, jódu, skupiny metyl, metoxy a trifluórmetyl a n má hodnotu odpovedajúcu číslu 1 alebo 2.

2. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa na amidíny všeobecného vzorca II

v ktorom R^1 , R^3 majú už uvedený význam, pôsobí chlórmyravanom všeobecného vzorca III



v ktorom R^2 má už uvedený význam, v prítomnosti činidiel viažúcich chlór vodík ako trietylamín, dimetylanilín, pyridín, uhličitany a kyslé uhličitany alkalických kovov a prípadne za prítomnosti aprotických rozpúšťadiel inertných voči zložkám reakčnej zmesi.

