

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248919

(11)

(B1)

/22/ Prihlášené 15 11 84
/21/ PV 8714-84

(51) Int. Cl.⁴

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

(40) Zverejnené 16 10 85

(45) Vydané 15 01 88

(75)

Autor vynálezu

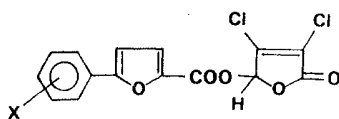
KRUTOŠÍKOVÁ ALŽBETA doc. ing. CSc., KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc.,
KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) 3,4-Dichlór-5-/5-aryl-2-furoyl/oxy-2/5H/furanóny a spôsob ich prípravy

Vynález sa týka odboru organickej syntézy i rieši prípravu nových zlúčenín 3,4-dichlór-5-/5-aryl-2-furoyl/oxy-2/5H/-furanónov s fungicídnym účinkom.

Podstata spôsobu prípravy podľa vynálezu spočíva v tom, že sa pôsobí chloridom alebo zmiešaným anhydridom kyseliny 5-aryl-2-furánkarboxylovej na kyselinu mukochlórovú v benzéne alebo toluéne pri teplotách 60 až 80 °C.

3,4-dichlór-5-/5-aryl-2-furoyl/oxy-2-/5H/furanóny sú charakterizované vzorcom



kde X je 2-NO₂, 2-Cl, 3-NO₂, 3-CF₃

Vynález sa týka 3,4-dichlór-5-/5-aryl-2-furoyl/oxy-2/5H/furanónov a spôsobu ich prípravy. Vhodnou metódou na ich prípravu je reakcia chloridov alebo zmiešaných anhydridov 5-aryl-2-furánkarboxylových kyselín s kyselinou mukochlórovou.

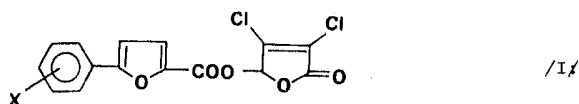
Je známe /čsl. pat. 166140 /1976//, že 5-aryloxy-3,4-disubstituované 2/5H/furanóny majú dobré fungicídne vlastnosti vhodné najmä na potlačanie rastu fytopatogenných húb ako *Fusarium nivale*, *Tilletia tritici*, *Scierotinia fructicola*, *Botrytis cineres*.

Uvedené zlúčeniny /J. Amer. Chem. Soc. 72, 2535 /1950/, US pat. 2786 798 /1957// môžu slúžiť ako moridlo semien najmä na ochranu raže proti fuzarióze a pšenice proti mazľavej sneti pšeničnej. Čs.patentom /čsl. patent 148592 /1973// je chránený spôsob prípravy acetylenických pseudoesterov 3,4-dihalogén-5/2H/furanonov a ich fungicídna účinnosť predovšetkým proti fytopatogenným hubám.

Ako sa uvádza v ďalších patentoch /čsl. patenty: 138621 /1970/, 149048 /1973/, 170448 /1977// sa ďalšie pseudoestery kyseliny mukochlórovej hodia na potieranie fytopatogenných húb.

Stúdium literatúry ukázalo, že 3,4-dichlór-5-/5-aryl-2-furoyl/oxy-2/5H/furanóny neboli doteraz pripravené.

Predmetom vynálezu sú 3,4-dichlór-5-/5-aryl-2-furoyl/oxy-2/5H/furanóny vzorca

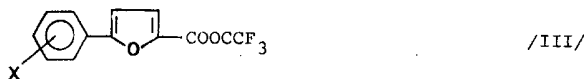


kde X je 2-NO₂, 2-Cl, 3-NO₂, 3-CF₃ a spôsob ich prípravy

Podstata spôsobu prípravy 3,4-dichlór-5-/5-aryl-2-furoyl/oxy-2/5H/furanónov spočíva v tom, že chloridom 5-aryl-2-furánkarboxylovej kyseliny vzorca II



alebo zmiešaným anhydridom vzorca III



kde X má horeuvedený význam, pôsobí na kyselinu mukochlórovú v benzéne alebo toluéne pri teplotách 60 až 80 °C.

Výhody spôsobu prípravy zlúčenín I podľa vynálezu spočívajú okrem iného v tom, že sa reakcia chloridov alebo zmiešaných anhydridov 5-aryl-2-furánkarboxylových kyselín s 3,4-dichlór-2/5H/furanónom uskutočňuje v jednom stupni v nenáročných podmienkach s dobrým výťažkom, pričom 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-[5-/3-nitrofenyl/-2-furoyloxy]-2/5H/furanón

3,4-dichlór-5-hydroxy-2-furanón /kys. mukochlórová/ /2,1 g/ v benzéne /15 ml/ a chlorid kyseliny 5-/3-nitrofenyl pyrosilizovej sa zahrieva pri teplote varu /dokiaľ uniká plynný HCl/. Po skončení reakcie sa reakčná zmes ochladí a vykryštalizovaný produkt sa prekryštalizuje /z benzénu alebo zmesi etanol-voda/.

P r í k l a d 2

3,4-dichlór-5-[5-/3-trifluórmetyl/-2-furoyloxy]-2/5H/furanón /IV/

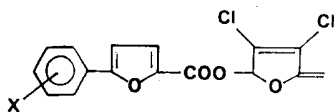
3,4-dichlór-5-hydroxy-2-furanón /kys. mukochlórová/ /2,1 g/ v toluéne /10 ml/ a zmiešaný anhydrid kyseliny trifenoctovej a 5-/3-trifluórmetylphenyl/ pyrosilizovej sa mieša pri laboratórnej teplote 2 h. Po skončení reakcie sa rozpúšťadlo vákuovo oddestiluje a reakčný produkt sa prekryštalizuje /z metanolu/.

Podobne sa syntetizovali zlúčeniny I a II. Výťažky, t. t., výsledky elementárnej analýzy a hodnoty ^1H NMR spektier sú uvedené v tabuľkách I a II.

Spektrálne meranie

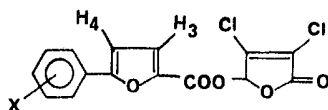
^1H NMR spektrá boli namerané na 80 MHz spektrofotometri MS 487 C Tesla v hexadeuteroacetone za použitia tetrametylsilná ako vnútorného štandardu Chemické posuny sa udávajú v ppm.

T a b u l k a I



Zlúč. číslo	X	Sumárny vzorec MH	Vypočítané/nájdene				T. t. °C /výťažok/
			%C	%H	%Cl	%N	
I	2-NO ₂	C ₁₅ H ₇ Cl ₂ NO ₆ /368,1/	48,94	1,92	19,26	3,80	160 až 162
			48,92	1,90	19,20	3,62	/75/
II	2-Cl	C ₁₅ H ₇ Cl ₃ O ₄ /357,6/	50,38	1,97	29,74		94 až 95
			50,30	1,90	29,72		/70/
III	3-NO ₂	C ₁₅ H ₇ Cl ₂ NO ₆ /368,1/	48,94	1,92	19,26	3,80	162 až 163
			48,73	1,90	19,03	3,76	/74/
IV	3-CF ₃	C ₁₆ H ₇ F ₃ Cl ₂ O ₄	49,13	1,80	18,12		139 až 141
			49,10	1,82	18,04		/80/

T a b u l k a II

¹H NMR spektrá ^a /δ^o, ppm, J Hz/ 3,4-dichlór-5-/5-aryl-2-furoyl/oxy-2/5H/-furanónov

Zlúčenina	X	H ₃	H ₄	J _{3,4}	H _C	H _{arom}
I	2-NO ₂	7,63	7,04	3,6	7,33	7,75 až 8,12
II	2-Cl	7,63	7,34	3,6	7,36	7,40 až 8,10
III	3-NO ₂	7,66	7,44	3,6	7,38	7,80 až 8,60
IV	3-CF ₃	7,64	7,37	3,8	7,37	7,75 až 8,37

^a merané v CD₃COCD₃

T a b u l k a I

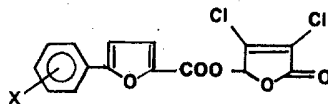
Fungicídna účinnosť zlúčenín

Zlúčenina	Tilletia caries	Fusarium avenaceum	Botrytis cinerea	Alternaria Alternata	Phytophthora infestans
I	1	0	3	0	0
II	0	0	3	3	0
III	3	3	3	0	3
IV	0	0	3	3	0
Vitavax št.	4	-	-	-	-
Captan št.	-	4	4	4	-
Dithiane M-45	-	-	-	-	4

Metódika stanovenia účinnosti je opísaná v čs. AO 248215.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

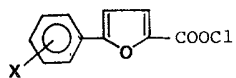
1. 3,4-dichlór-5-/5-aryl-2-furoyl/oxy-2/5H/-furanóny vzorca I



/I/

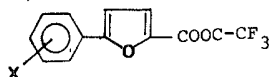
kde X je 2-NO₂, 2-Cl, 3-NO₂, 3-CF₃

2. Spôsob prípravy 3,4-dichlóř-5-/5-aryl-2-furoyl/oxy-2/5H/furanónov podľa bodu I vyznačený tým, že sa pôsobí chloridom kyseliny 5-aryl-2-furánkarboxylovej vzorca II



/II/

alebo zmiešaným anhydridom vzorca III



/III/

kde X má horeuvedený význam na kyselinu mukochlóřovú v benzéne, alebo toluéne pri teplotách 60 až 80 °C.