

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53819

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28.II.1964 (P 103 864)

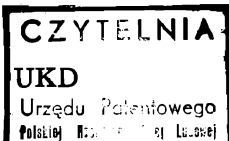
Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15. IX. 1967

Kl. 12 o, 16

MKP C 07

d 5/00



Współtwórcy wynalazku: Richard Joseph Mohrbacher, George Ireland
Poos, Adolph Peter Roszkowski

Właściciel patentu: Mc Neil Laboratories, Incorporated, Fort Washington
Stany Zjednoczone Ameryki

Sposób wytwarzania pochodnych kwasu norborneno-2, 3-dwukarboksylowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania szeregu nowych pochodnych kwasu norborneno-2,3-dwukarboksylowego o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają heterocykliczny i monocykliczny rodnik arylowy, taki jak rodnik fenyłowy oraz podstawiony rodnik fenyłowy, w którym podstawnikiem w pierścieniu jest grupa hydroksylowa, zestryfikowana hydroksylowa, zeteryfikowana hydroksylowa, nitrowa, I-rzęd. aminowa. II-rzęd. aminowa, III-rzęd. aminowa lub chlorowiec. Grupami heterocyklicznymi są grupy cykloalkilenowe o 4-9 atomach węgla, zawierające jeden lub kilka atomów siarki, azotu lub tlenu. Przykładem takich nienasyconych heterocyklicznych reszt są reszty pirydylowa, chinolilowa, imidazoilowa, pirazynoilowa, pirolilowa, tienylowa i furanylowa, Z oznacza atom tlenu lub grupę o wzorze $=N-R_5$, w którym R_5 oznacza wodór lub niższą grupę alkilową. W przypadku, gdy Z oznacza atom tlenu wzór 1 odpowiada bezwodnikowi kwasu 2,3-dwukarboksylowego. Gdy Z oznacza grupę $=N-R_5$ wzorowi ogólnemu 1 odpowiadają imidy kwasu 2,3-dwukarboksylowego. W imidach dwukarboksylowych o wzorze 1 atom azotu może być niepodstawiony, to znaczy może być do niego przyłączony atom wodoru lub może być podstawiony niższą grupą alkilową o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, zawierającą 1-7 atomów węgla. Ponadto we wzorze ogólnym co najmniej jeden z symboli R_1 i R_2 musi oznaczać szes-

2

cioczonową heterocykliczną grupę, zawierającą azot korzystnie grupę pirydylową.

Podstawniki R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są związane z atomem węgla, znajdującym się w położeniu 5 pierścienia norbornenowego i wiążą się z mostkiem metylenowym pierścienia norbornenowego w położeniu 7, za pomocą wiązania węgiel-węgiel. Heterocykle zawierające azot mogą być ewentualnie dalej podstawione przy atomach azotu, np. reszta 2-pirolilowa może być alkilowana do odpowiedniego N-alkilo-2-pirolilu. Ponadto wiązanie węgiel-węgiel może występować przy każdym z atomów węgla heterocykla, np. w położeniu 2, 3 lub 4 reszty pirydylowej.

Według wynalazku imidy kwasu norborneno-2, 3-dwukarboksylowego o wzorze 1 wytwarza się przez kondensację $\alpha-R_1-\alpha-(6-R_3-6-R_4)-2$ -fulwenylo- R_2 -metanolu i podstawionego lub niepodstawionego imidu kwasu maleinowego w warunkach reakcji Diels-Adlera. W przypadku syntezy bezwodników kwasu 5-norborneno-2,3-dwukarboksylowego kondensację prowadzi się w takich samych warunkach, stosując bezwodnik kwasu maleinowego zamiast imidu kwasu maleinowego.

Jakkolwiek można prowadzić kondensację N-podstawionego imidu kwasu maleinowego, korzystnie grupę alkilową wprowadza się do otrzymanego imidu dwukarboksylowego. Alkilowanie prowadzi się łatwo halogenkiem węglowodoru, takim jak jodek metylu, bromek etylu, chlorek allilu lub bromek butylu lub estrem alkilowym kwasu nieorga-

nicznego, takim jak siarczan dwumetylu, siarczan dwuetylu, siarczan dwu-n-butyli, p-toluenosulfonian n-butyli itd. Można również w tym celu stosować chlorohydrynę alkilenu, to znaczy chlorohydrynę etylenu. Alkilowanie prowadzi się w różnych rozpuszczalnikach polarnych lub niepolarnych, takich jak niższe alkanole, np. alkohol metylowy, alkohol etylowy, alkohol izopropylowy, eter, estry i węglowodory. Reakcję prowadzi się w obecności wodorotlenku lub alkoholatu metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, takiego jak wodorotlenek sodowy, wodorotlenek potasowy, metanolan sodowy, etanolan sodowy itd.

Chociaż syntezę Diels-Adlera korzystnie przeprowadza się w rozpuszczalnikach, takich jak benzen i ksylen, można jednak stosować wiele innych obojętnych rozpuszczalników, takich jak np. toluen, heksan, heptan, czterowodorofuran, dioksan itd.

Inna droga syntezy norbornenów polega na tym, że kondensacji Diels-Adlera poddaje się odpowiednio podstawiony fulwenylometanol z bezwodnikiem kwasu maleinowego, następnie rozkłada się utworzony bezwodnik kwasu dwukarboksylowego amoniakiem lub aminą, w celu otrzymania amidu kwasu, który cyklizuje się z powrotem do imidu kwasu dwukarboksylowego przy usunięciu wody. Kondensacja fulwenylometanolu z kwasem maleinowym lub jego estrami daje bezpośrednio amid kwasu norbornenowego, który można jak wyżej przeprowadzić w imid kwasu dwukarboksylowego.

Jeszcze inny sposób polega na stosowaniu jako produktu wyjściowego imidu kwasu dwucykłodwuketodwukarboksylowego i reakcji tego związku z odpowiednimi reagentami metalodwuarylowymi (alkilolit lub odczynnik Grignarda). Otrzymuje się 5,7-dwu-(dwuarylometyleno)-norbornan, który następnie przeprowadza się w pożądaną imid kwasu dwukarboksylowego w znany sposób.

W przypadku wytwarzania sposobem według wynalazku związków o wzorze 1, w którym Z oznacza grupę $=N-R_5$, a R_5 oznacza wodór lub niższą grupę alkilową, zawierającą 1–7 atomów węgla, tak jak to przedstawiono na wzorze 2, wówczas $\alpha-R_1-\alpha(6-R_3-6-R_4-2\text{-fulwenylo})-2-R_2\text{-metanol}$ kondensuje się w warunkach Diels-Adlera ze związkiem o wzorze 3, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie i ewentualnie alkiluje się otrzymany imid kwasu dwukarboksylowego, gdy R_3 oznacza wodór do odpowiedniej pochodnej alkilowej imidu kwasu dwukarboksylowego.

Stosowany jako materiał wyjściowy $\alpha-R_1-\alpha(6-R_3-6-R_4)\text{-fulwenylo}-R_2\text{-metanol}$ otrzymuje się przez reakcję odpowiedniego ketonu, np. fenylo-2-pirydyloketonu z cyklopentadienem, w obecności zasadowego katalizatora, takiego jak wodorotlenek, alkohol, wodorek lub amidek metalu alkalicznego, związek węglowodoru z metalem alkalicznym lub metalem ziem alkalicznych, np. z sodem lub potasem, trzeciorzędowa amina cykliczna, zasadowa żywica jonitowa lub czwartorzędowy wodorotlenek amoniowy. Przykładami odpowiednich katalizatorów są alkohol sodowy, alkohol potasowy, trójetylamina i wodorotlenek metylobenzyloamoniowy. Po zakończeniu reakcji mieszaninę przesącza się. Niepożądany 6,6-dwupodstawiony fulwen znaj-

duje się w przesączu, oddzielony zostaje stały $\alpha-R_1-\alpha[6-R_1-6-(R_2)-2\text{-fulwenylo}]-R_2\text{-metanol}$. R_1 i R_2 oznaczają nienasycone heterocykliczne zawierające azot podstawniki, grupy monocykliczne aryłowe i monocykliczne grupy aminoaryłowe.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku, korzystnie w postaci soli addycyjnych z kwasami, czwartorzędowych związków amonowych i N-tlenków absorbują światło nadfioletowe i są użyteczne jako materiały filtrujące światło w balsmach i maściach.

Ponadto wskutek swej rozpuszczalności w związkach organicznych mogą być stosowane jako absorbenty nadfioletu w tworzywach sztucznych i żywicach, takich jak polistyren, polietylen, polipropylen, produktach poliakrylowych (żywice metakrylanowe, włókna poliakrylamidowe, poliakrylonitrylowe), we włóknach poliamidowych (np. nylon) i we włóknach poliestrowych. W tym ostatnim zastosowaniu, wprowadzenie 0,01 — 5% absorbenta w stosunku do ciężaru polimeru zapewnia dostateczną ochronę wobec światła nadfioletowego, zarówno w błonach z sztucznych tworzyw jak i w filtrach świetlnych. Absorbent można wprowadzać do mieszaniny monomerów przed polimeryzacją, lub do polimeru w każdym stadium jego obróbki, przez zmieszanie polimeru wraz z innymi dodawanymi składnikami lub podczas przedzenia włókien z polimeru itd.

Nowe związki posiadają ponadto inne cenne właściwości. Najbardziej nieoczekiwaną właściwością imidów kwasów dwukarboksylowych o wzorze 1 jest wysoki stopień toksyczności szczególnego rodzaju. U szczurów przy podawaniu doustnym imidu kwasu 5- α -hydroksy- α -fenylo- α -(2-pirydylo)-metylo-7-(fenylo-2-pirydylo-metyleno)-(-5-norborneo-2,3-dwukarboksylowego LD₅₀ wynosi 5 mg na kilogram wagi ciała. W przeciwieństwie do tego przy podawaniu tą samą drogą znacznie wyższych dawek tego samego związku okazuje się on stosunkowo nietoksyczny wobec psów i myszy. Związek ten nie powoduje gwałtownej śmierci w dawkach 1000 mg na 1 kg wagi ciała u laboratoryjnych zwierząt, innych niż szczury. Ta szczególna właściwość gryzoniobójcza występuje specjalnie u imidów kwasu 2,3-dwukarboksylowych podstawionych co najmniej jedną grupą pirydylową w położeniu 7-metylo-, lub 7-metyleno-.

Tego rodzaju specyficzna właściwość gryzoniobójcza nowych imidów kwasów 2,3-dwukarboksylowych jest zupełnie nieoczekiwana. Związki te podawane innym zwierzętom w dawkach znacznie przewyższających dawki śmiertelne dla szczurów, u tych innych zwierząt nie powodują śmierci.

Stosowane jako środki gryzoniobójcze imidy kwasu 2,3-dwukarboksylowego rozpuszcza się w wodzie w postaci ich soli addycyjnych z kwasami. Sole te otrzymuje się przez reakcję tych związków z nieorganicznymi lub organicznymi kwasami, takimi jak kwas solny, siarkowy, fosforowy, fumarowy, jabłkowy, szczawiowy, malonowy, maleinowy itd.

Korzystnie związki te w postaci zasad lub soli addycyjnych z kwasami wprowadza się do odpowiedniej przynęty dla gryzoniów, takiej jak mięso,

ekstrakty mięsne, ziarno, papka z gotowanego ziarna, owoce, jarzyny i inne znane produkty z nośnikami, takimi jak skrobia, glina, kaolina, glina montorylonitowa, ziemia krzemkowa, sacharoza i tym podobne materiały.

Końcowe preparaty mogą być w różnych postaciach, takich jak roztwory, zawiesiny, emulsje, pasty, proszki, granulki, tabletki, pastylki itd.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku o aktywności gryzoniobójczej wprowadza się do zestawów stanowiących przynętę w ilości takiej, żeby zawartość substancji czynnej w dawce wynosiła 0,0001 — 1%, korzystnie 0,001 — 0,1%.

Korzyści wynikające ze stosowania tych preparatów są oczywiste. Preparaty te lub sama czynna substancja gryzoniobójcza mogą być stosowane swobodnie i bezpiecznie w otoczeniu uszczęszczanym przez zwierzęta domowe oraz znajdujące się w nim zwierzęta hodowane, takie jak norki lub króliki, bez obawy zagrożenia ich życia.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek nie ograniczając przy tym jego zakresu.

Przykład I. 5,4 części wagowe mieszaniny geometrycznych izomerów α -fenylo- α -[6-fenylo-6-(2-pirydylo)-2-fulwenylo]-2-pirydynometanolu i 1,26 części wagowych amidu kwasu maleinowego wprowadza się do 25 części objętościowych benzenu i roztwór ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin. Po trzynastu godzinach stania w temperaturze pokojowej roztwór ogrzewa się do wrzenia w ciągu 90 minut, po czym oziębia w kąpieli z lodem i odsacza. Otrzymuje się 5,4 części wagowe białego, stałego imidu kwasu 5-[α -hydroksy-2-fenylo- α -(2-pirydylo)-metylo]-7-(fenylo-2-pirydylometyleno)-5-norborneno-2, 3-dwukarboksylowego. Przesąc stęża się pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje drugi rzut o temperaturze topnienia 190—198°C. Pierwszy rzut przekształca się dwukrotnie z octanu etylu i otrzymuje biały, krystaliczny i niskotopniejący izomer w postaci półwodzianu imidu kwasu 5-[α -hydroksy- α -fenylo- α -(2-pirydylo)-metylo]-7-(fenylo-2-pirydylometyleno)-5-norborneno-2, 3-dwukarboksylowego o temperaturze topnienia 193,5 — 194,5°C.

Drugi rzut kryształów z mieszaniny reakcyjnej przekształca się trzykrotnie z octanu etylu i otrzymuje biały, krystaliczny, wysokotopniejący izomer imidu kwasu 5-[α -hydroksy- α -fenylo- α -(2-pirydylo)-metylo]-7-(fenylo-2-pirydylometyleno)-5-norborneno-2, 3-dwukarboksylowego o temperaturze topnienia 213 — 214°C.

W podobny sposób czysty izomer α -fenylo- α -[6-fenylo-6-(2-pirydylo)-2-fulwenylo]-2-pirydynometanolu, o temperaturze topnienia 175—176°C kondensuje się z imidem kwasu maleinowego i otrzymuje niskotopniejący izomer imidu kwasu 5-[α -hydroksy- α -fenylo- α -(2-pirydylo)-metylo]-7-(fenylo-2-pirydylometyleno)-5-norborneno-2, 3-dwukarboksylowego, topniejący w temperaturze 193,5 — 194,5°C.

W podobny sposób izomer α -fenylo- α -[6-fenylo-6-(2-pirydylo)-2-fulwenylo]-2-pirydynometanolu, o temperaturze topnienia 181—182°C kondensuje się z imidem kwasu maleinowego i otrzymuje wysoko-

topniejący izomer imidu kwasu 5-[α -hydroksy- α -fenylo- α -(2-pirydylo)-metylo]-7-(fenylo-2-pirydylometyleno)-5-norborneno-2, 3-dwukarboksylowego, o temperaturze topnienia 213—214°C.

Trzeci, wyżej topniejący izomer (temperatura topnienia 236—237°C), przypuszczalnie *exo* izomer tylko niekiedy jest wyosobniany z mieszaniny reakcyjnej.

Przykład II. 1,0 części wagowa imidu kwasu 5-[α -hydroksy- α -fenylo- α -(2-pirydylo)-metylo]-7-(fenylo-2-pirydylometyleno)-5-norborneno-2, 3-dwukarboksylowego, 0,13 części wagowej wodorotlenku potasowego, 4 części objętościowe wody i 6,6 części objętościowych etanolu miesza się aż do utworzenia roztworu. Dodaje się 0,25 części wagowych siarczanu dwumetylu i roztwór miesza w temperaturze pokojowej 30 minut, po czym ogrzewa do wrzenia w ciągu 2 godzin. Rozpuszczalniki usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszcza w benzenie. Przez dodanie heksanu i oziębienie otrzymuje się białe kryształy imidu kwasu 5-[α -hydroksy- α -fenylo- α -(2-pirydylo)-metylo]-7-(fenylo-2-pirydylometyleno)-N-metylo-5-norborneno-2,3-dwukarboksylowego.

Przykład III. 14,1 części wagowych dwu-2-pirydylo- (6,6-dwu-2-pirydylo-2-fulwenylo)-metanolu i 3,7 części wagowych imidu kwasu maleinowego dodaje się do 75 części objętościowych gorącego benzenu i czerwony roztwór ogrzewa się do wrzenia przez noc. Po dodaniu heksanu i oziębieniu w kąpieli z lodem dekantuje się warstwę wodną znad produktu w postaci żywicy. Żwicę tę oczyszcza się przeprowadzając jej roztwór w chloroformie i eterze przez kolumnę chromatograficzną, wypełnioną tlenkiem glinu. Eluat odparowuje się do suchości i otrzymuje czysty imid kwasu 5-[α -hydroksy- α -(dwu-2-pirydylo)-metylo]-7-dwu-2-(pirydylometyleno)-5-norborneno-2,3-dwukarboksylowego.

Przykład IV. 0,39 części wagowej α -fenylo- α -[6-fenylo-6-(4-pirydylo)-fulwenylo]-4-pirydynometanolu i 0,09 części wagowej imidu kwasu maleinowego dodaje się do 4 części objętościowych benzenu, po czym czerwony roztwór ogrzewa się do wrzenia w ciągu 19 godzin. Po oziębieniu w kąpieli z lodem stały produkt oddziela się przez odsączenie i krystalizuje w eterze 2-propanolu. Otrzymuje się białe kryształy imidu kwasu 5-[α -hydroksy- α -fenylo- α -(4-pirydylo)-metylo]-7-(fenylo-4-pirydylometyleno)-5-norborneno-2,3-dwukarboksylowego, o temperaturze topnienia 275°C (rozkład).

Przykład V. 0,3 części wagowych dwu-3-pirydylo- (6,6-dwu-3-pirydylo-2-fulwenylo)-metanolu i 0,81 części wagowych imidu kwasu maleinowego dodaje się do 120 części objętościowych ksylenu i ogrzewa do wrzenia. Po stężeniu i oziębieniu roztworu, utworzone i oddzielone kryształy po przekształceniu z etanolu dają czysty imid kwasu 5-[α -hydroksy- α , α -(dwu-3-pirydylo)-metylo]-7-(dwu-3-pirydylometyleno)-5-norborneno-2,3-dwukarboksylowego.

Przykład VI. 10 części wagowych α -fenylo- α -[6-fenylo-6-(2-pirydylo)-2-fulwenylo]-2-pirydynometanolu i 2,7 części wagowych bezwodnika maleinowego rozpuszcza się w 200 częściach obję-

tościowych benzenu podczas mieszania. Po pozostawieniu w temperaturze pokojowej utworzone kryształy oddziela się przez odsączenie. Po przekrystalizowaniu z dioksanu otrzymuje się bezwodnik kwasu 5-[α -hydroksy- α -fenylo- α - (2-pirydylo) -metylo] -7- (fenylo-2-pirydylo-metyleno) -5-norborneno-2,3-dwukarboksylowego w postaci białych kryształów, o temperaturze topnienia 228°C.

Przykład VII. 8,2 części wagowych mieszaniny geometrycznych izomerów α -fenylo- α - [6-fenylo-6- (2-pirydylo) -2-fulwenylo] -2-pirydynometanolu i 2,5 części wagowych imidu kwasu N-etylo-maleinowego dodaje się do 20 części objętościowych benzenu i roztwór ogrzewa do wrzenia w ciągu 1 godziny. Po pozostawieniu na noc roztwór zatężeja aż do otrzymania żywicy, która rozpuszczona w gorącym eterze, po oziębieniu roztworu daje 6,2 części wagowych stałego krystalicznego produktu. Produkt ten rozciera się z eterem i przekrystalizowuje dwukrotnie z octanu etylu — eteru — eteru naftowego (30—60°C). Otrzymuje się białe kryształy imidu kwasu 5-[α -hydroksy- α -fenylo- α - (2-pirydylo) -metylo] -7-fenylo-2-pirydylo-metyleno)-N-etylo -5-norborneno-2,3-dwukarboksylowego, o temperaturze topnienia 168—180°C.

Przykład VIII. Do zimnego (łążnia z lodem) roztworu etanolu sodowego, utworzonego przez rozpuszczenie 0,8 części wagowych metalicznego sodu w 380 częściach objętościowych absolutnego etanolu dodaje się 64 części wagowych fenylo-2-pirydyloketonu, a następnie w ciągu dwudziestu minut dodaje się 40 części świeżo przedestylowanego cyklopentadienu. Roztwór utrzymuje się w atmosferze azotu; podczas dodawania reagentów roztwór gwałtownie ciemnieje. Miesza się go w temperaturze kąpieli z lodem w ciągu 2 godzin, po czym zaczynają wytrącać się kryształy produktu reakcji. Po mieszaniu w ciągu 15 godzin w atmosferze azotu, w temperaturze kąpieli z lodem oddziela się krystaliczny produkt przez odsączenie. Przesącz zawiera 6-fenylo-6- (2-pirydylo) -fulwen. Stały produkt w postaci oranżowych kryształów w ilości 49 części wagowych topnieje w temperaturze 144—168°C. Po przekrystalizowaniu z absolutnego etanolu otrzymuje się czysty α -fenylo- α - [6-fenylo-6- (2-pirydylo) -2-fulwenylo] -2-pirydynometanol w postaci oranżowych słupków topniejących w temperaturze 164—170°C.

Przykład IX. Do ciepłego (35°C) roztworu etanolu sodowego, utworzonego przez rozpuszczenie 2,3 części wagowych metalicznego sodu w 150 częściach objętościowych absolutnego etanolu dodaje się 18,3 części wagowych fenylo-4-pirydyloketonu i 11,5 części wagowych świeżo przedestylowanego cyklopentadienu w ciągu 20 minut. Roztwór reakcyjny utrzymywany w atmosferze azotu gwałtownie ciemnieje podczas dodawania reagentów. Roztwór ten miesza się w kąpieli z lodem w ciągu 2 godzin, po czym zaczynają powstawać kryształy. Po zakończeniu mieszania w ciągu 15 godzin w atmosferze azotu, w temperaturze kąpieli z lodem, krystaliczny produkt oddziela się przez odsączenie. Przesącz zawiera 6-fenylo-6- (4-pirydylo) -fulwen. Otrzymuje się 12,8 części wagowych stałego produktu w postaci oranżowych kryształów topniejących

w temperaturze 192—195°C. Po dwóch krystalizacjach z absolutnego etanolu otrzymuje się czysty α -fenylo- α - [6-fenylo-6- (4-pirydylo) -2-fulwenylo] -4-pirydynometanol w postaci oranżowych słupków topniejących w temperaturze 206—209°C.

Przykład X. Do zimnego (kąpiel z lodem) roztworu etanolu sodowego, otrzymanego przez rozpuszczenie 0,8 części wagowych metalicznego sodu w 380 częściach objętościowych absolutnego etanolu dodaje się 64 części wagowych fenylo-3-pirydyloketonu, a następnie 40 części wagowych świeżo przedestylowanego cyklopentadienu w ciągu 20 minut. Roztwór reakcyjny utrzymywany w atmosferze azotu, gwałtownie ciemnieje podczas dodawania reagentów. Po 15 godzinach mieszania w atmosferze azotu, w temperaturze kąpieli z lodem, stały produkt wydziela się z roztworu. Roztwór zawiera 6-fenylo-6- (3-pirydylo) -fulwen. Stały produkt składa się z α -fenylo- α - [6-fenylo-6- (3-pirydylo) -2-fulwenylo] -3-pirydynometanolu.

Przykład XI. Do zimnego (kąpiel z lodem) roztworu etanolu sodowego otrzymanego przez rozpuszczenie 0,3 części wagowych metalicznego sodu w 100 częściach objętościowych absolutnego etanolu, dodaje się 25 części wagowych 2,2-dwupirydyloketonu, a następnie 15,7 części wagowych świeżo przedestylowanego cyklopentadienu w ciągu 20 minut. Roztwór reakcyjny utrzymuje się w atmosferze azotu podczas dodawania reagentów. Roztwór ten miesza się w temperaturze kąpieli z lodem w ciągu 2 godzin, po czym zaczynają wytrącać się kryształy. Po 15 godzinach mieszania w temperaturze kąpieli z lodem, krystaliczny produkt oddziela się przez odsączenie. Przesącz zawiera 6,6- (dwu-2-pirydylo) -fulwen. Stałego produktu otrzymuje się 15 części wagowych. Produkt występuje w postaci oranżowych kryształów topniejących w temperaturze 141—144°C. Po przekrystalizowaniu z octanu etylu otrzymuje się czysty dwu-2-pirydylo- (6,6-dwu-2-pirydylo-2-fulwenylo) -metanol w postaci oranżowych słupków o temperaturze topnienia 146,5 — 147,5°C.

Zastrzeżenia patentowe

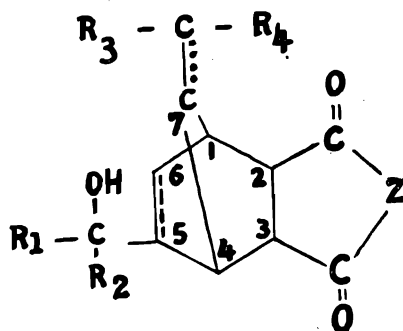
1. Sposób wytwarzania pochodnych kwasu norborneno-2,3-dwukarboksylowego o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają rodniki fenyłowy, podstawiony fenyłowy lub cykloalkilenowy o 4-9 atomach węgla, zawierający co najmniej jeden atom tlenu, azotu lub siarki, a Z oznacza atom tlenu lub grupę o wzorze $=N-R_5$, w którym R_5 oznacza wodór lub niższy rodnik alkilowy, **znamienny tym**, że α - R_1 - α - (6- R_3 -6- R_4 -2-fulwenylo) - R_2 -metanol kondensuje się z ewentualnie podstawionym imidem kwasu maleinowego w warunkach Diels-Adlera i otrzymany imid ewentualnie alkiluje bądź też podstawiony fulwenylo-metanol kondensuje się z bezwodnikiem kwasu maleinowego, utworzony bezwodnik kwasu dwukarboksylowego wprowadza się w reakcję z amoniakiem lub z aminą i otrzymany amid kwasu cyklizuje do imidu kwasu dwukarboksylowego przy usuwaniu wo-

dy lub podstawiony fulwenylometanol kondensuje się z kwasem maleinowym lub jego estrem i utworzony amid kwasu norbornenowego cyklizuje się do imidu kwasu dwukarboksylowego go przy usuwaniu wody.

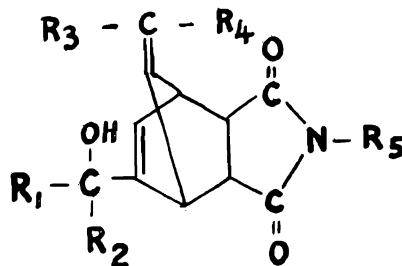
2. Sposób według zastrz. 1, w przypadku wytwarzania związków o wzorze ogólnym 1, w którym Z oznacza grupę o wzorze $=N-R_5$, przy czym R_5 oznacza wodór lub niższą grupę alkilową zawierającą 1-7 atomów węgla, **znamienny tym**, że $\alpha-R_1-\alpha$ [6- R_3 -6- R_4 -2-fulwenylo] -2- R_2 -metanol kondensuje się w warunkach Diels-Adlera ze związkiem o wzorze ogólnym 3, w którym R_5 ma wyżej podane znaczenie i otrzymany imid kwasu dwukarboksylowego gdy R_5 oznacza wodór ewentualnie alkiluje do odpowiedniego imidu

kwasu dwukarboksylowego, w którym R_5 oznacza niższą grupę alkilową.

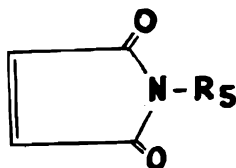
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fulwenylometanol stosuje się α -fenylo- α -[6-fenylo-6-(2-pirydylo)-2-fulwenylo] -2-pirydynometanol.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fulwenylometanol stosuje się dwu-2-pirydylo-(6,6-dwu-2-pirydylo-2-fulwenylo)-metanol.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fulwenylometanol stosuje się α -fenylo- α -[6-fenylo-6-(4-pirydylo)-2-fulwenylo] -4-pirydynometanol.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fulwenylometanol stosuje się dwu-3-pirydylo-(6,6-dwu-3-pirydylo-2-fulwenylo)-metanol.



wzór 1



wzór 2



wzór 3