

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59517

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.VI.1966 (P 115 253)

Pierwszeństwo: 25.VI.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 25.III.1970

Kl. 12 o, 17/01

MKP C 07 c

125

UKD

Właściciel patentu: Agripat S.A., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowego estru kwasu karbaminowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego estru kwasu karbaminowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza wodór lub rodnik metylowy, R_2 oznacza rodnik metylowy, R_3 oznacza wodór, atom chlorowca, grupę nitrową lub rodnik alkilowy lub rodnik alkoksylowy o 1—4 atomach węgla, R_4 oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub chlorowcowany rodnik alkilowy o 2—4 atomach węgla, zaś n oznacza cyfrę 1 lub 2. Sposobem według wynalazku związki te wytwarza się przez poddawanie reakcji w dowolnej kolejności, w obecności środka wiążącego kwas, dwuwodorotlenowego fenolu o ogólnym wzorze 2, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie, lub jego soli z nieorganicznymi lub organicznymi zasadami z pochodną halogenku alkilowego o ogólnym wzorze 3, w którym R_4 i n mają wyżej podane znaczenie i Hal oznacza atom chlorowca przeważnie chlor i bądź z halogenkiem kwasu dwumetylo- lub monometylokarbaminowego o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 , R_2 i Hal mają wyżej podane znaczenie, bądź też z metyloizocyjanianem CH_3NCO , który może być wytworzony przez odszczepienie chlorowcowodoru z halogenku kwasu monometylokarbaminowego o wzorze 4.

Jako środki wiążące kwas stosuje się zasady organiczne zwłaszcza trzeciorzędowe aminy, jak pirydyna i trójalkiloamina, zasady nieorganiczne,

2

na przykład wodorotlenki i węglany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych.

Halogenki kwasu karbaminowego o wzorze 4, stanowiące substancje wyjściowe mogą być również utworzone in situ w mieszaninie reakcyjnej z ich składników, fosgenu i alkiloaminy lub dwualkiloaminy. Podczas reakcji fosgenu z dwuwodorotlenowym fenolem o wzorze 2 może ewentualnie powstać najpierw związek, który z dodaną alkiloaminą prowadzi do uzyskania produktu pośredniego o ogólnym wzorze 5, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenia. Produkt pośredni reaguje następnie z pochodną chlorowcoalkilową o ogólnym wzorze 3 tworząc ester o ogólnym wzorze 1. Fenole o ogólnym wzorze 5 można również otrzymać, poddając reakcji ester kwasu o-hydroksyfenylo-o-alkilo-węglowego z alkiloaminą lub z dwualkiloaminą.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że w przypadku otrzymywania estru kwasu monometylokarbaminowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza wodór, a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie zamiast metyloizocyjanianu lub odpowiedniego halogenku kwasu monometylokarbaminowego o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 oznacza wodór, a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie, stosuje się mieszaninę obu tych związków. Jako dwuwodorotlenowe fenole wyjściowe o wzorze 2 stosuje się na przykład: pirokatechinę, rezorcyne,

hydrochinon lub 3-metoksypirokatechinę, które mogą być podstawione grupą alkilową, alkoksylową lub nitrową lub chlorowcem. Jako pochodne chlorowcoalkilowe o ogólnym wzorze 3 stosuje się na przykład następujące etery: eter α -chlorodwumetylowy, eter α -chloro-dwuetylowy, eter α -chlorometylo-etylowy, eter α -chloro-metylo- β -chloroetylowy, eter α -chlorometylo-n-propylowy, eter α -chlorometylo-izopropylowy, eter β -chloroetylo-n-propylowy i eter β -chloroetylowy-n-izopropylowy.

Sposobem według wynalazku reakcję prowadzi się korzystnie w obecności rozpuszczalników obojętnych względem związków biorących udział w reakcji i w obecności akceptora protonów. Jako rozpuszczalniki stosuje się aromatyczne węglowodory jak benzen, toluen, ksylen itp., jak również chlorowcowęglowodory, jak na przykład chloroform, chlorobenzen, dalej amidy, jak na przykład dwumetyloformamid i ketony. Jako akceptory protonów stosuje się nieorganiczne zasady, jak na przykład wodorotlenki i węglany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych i organiczne zasady, na przykład trzeciorzędowe amidy, jak pirydyna, trójetyloamina, trójetylenodwuamina itp.

Nowe estry kwasu karbaminowego o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, są substancjami trwałymi względem wody i dobrze rozpuszczalnymi w zwykłych organicznych rozpuszczalnikach. Ponadto posiadają właściwości insektobójcze.

Wyróżniającymi się substancjami biologicznie czynnymi są te estry kwasu karbaminowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_3 oznacza wodór, R_4 — rodnik metylowy lub etylowy i n — cyfrę 1, i w którym reszta $R_4-O-(CH_2)_n-O-$ podstawiona jest w położeniu orto lub para w stosunku do grupy karbamylowej. Jeśli jako podstawniki występują atomy chlorowca, to są to przeważnie atomy chloru.

Nowe substancje biologicznie czynne o ogólnym wzorze 1 wykazują doskonale długotrwałe działanie przeciw owadom rodzin: Muscidae, Stomoxidae i Culicidae, na przykład przeciw muchom domowym (*Musca domestica*), bolimuszkom (*Stomoxys calcitrans*) i komarom (na przykład *Aedes aegyptii*, *Culex fatigans*, *Anopheles stephensi*), przeciw insektom rodziny Curculionidae, Bruchidae, Dermestidae, Fenebrionidae i Chrysomelidae, na przykład wólkowi zbożowemu (*Sitophilus granarius*), strąkowcowi fasolowemu (*Bruchidius obtectus*), skórnikowatym (*Dermestes vulpinus*), mącznikowi (*Tenebris molitor*), stoncy ziemniaczanej (*Lepidotarsa decemlineata*) i ich larwom, owadom z rodziny Piralidae, na przykład gąsienicom moli mącznego (*Ephestia kuehniella*), owadom z rodziny Blattidae, na przykład prusakom (*Phyllodromia germanica*), owadom z rodziny Aphididae, na przykład mszycom (*Aphis fabae*) i owadom z rodziny Pseudococcidae, na przykład czerwem (*Planococcus citri*). Działają one również przeciw mszycom (*Aphis fabae*) i wędrownym szarańczom (*Schistocerca gregaria*) a także są skuteczne przeciw larwom i dorosłym stadiom pajęczaków, na przykład rodziny Tetranychidae, Ixodidae, Argosidae.

Substancje biologicznie czynne o ogólnym wzorze 1 można stosować jako środki owadobójcze w ochronie roślin, jak również w ochronie zwierząt i sprzętu domowego.

Następujące przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku. Części, oznaczają tu części wagowe, jeśli nie podano inaczej. Temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 44 części pirokatechiny rozpuszcza się w 500 częściach objętościowych benzenu i traktuje 37,4 częściami chlorku kwasu metylokarbaminowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godzin. Po ostudzeniu roztwór benzenowy 3-krotnie ekstrahuje się każdorazowo 100 objętościowymi częściami 2 n wodnego roztworu wodorotlenku sodowego ochłodzonego lodem, wyciągi NaOH dodaje się do 400 objętościowych części oziębionego lodem 2 n wodnego roztworu kwasu solnego. Wypada z roztworu krystaliczny karbaminian 2-hydroksy-fenilo-N-metylowy, który odsąca się i przemawia do uzyskania odczynu obojętnego i suszy w eksykatorze w temperaturze 50—60° nad H_2SO_4 . Otrzymany ester po przekrystalizowaniu z eteru wykazuje temperaturę topnienia 126—127,5°.

Roztwór 95 częściami karbaminianu 2-hydroksy-fenilo-N-metylowego w 400 objętościowych częściach absolutnego etanolu chłodzi się do temperatury 0—5° i w czasie mieszania wkrapla się roztwór 30,4 części metylanu sodowego w 200 objętościowych częściach absolutnego etanolu. Na koniec do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 0 do —5° dodaje się kroplami 45,6 części eteru α -chloro-dwumetylowego. Mieszaninę miesza się w ciągu 12 godzin. Następnie alkohol oddestylowuje się pod próżnią w temperaturze 50° i pozostałość przekrystalizowuje się z eteru. Otrzymany N-metylokarbaminian 2-(metoksy-metoksy)-fenyloowy ma temperaturę topnienia 95—97°.

Przykład II. Roztwór 55 części rezorcyny i 50,5 części trójetyloaminy w 300 objętościowych częściach dwumetoksyetanu traktuje się 40,0 częściami eteru chlorodwumetylowego, który dodaje się kroplami w temperaturze 20° w ciągu 30 minut. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze 60—70° w ciągu 8 godzin. Wytrącony z roztworu chlorowodorek trójetyloaminy odsąca się i przesącz odparowuje się w próżni do sucha. Pozostałość destyluje się pod próżnią. Otrzymany 3-(metoksy-metoksy)-fenol pod ciśnieniem 0,02 mm Hg wrze w temperaturze 102—105°C.

15,4 części 3-(metoksy-metoksy)-fenolu, 1 objętościową część trójetyloaminy, 6 części metyloizocyanianu i 50 objętościowych części benzenu ogrzewa się w ciągu 24 godzin w zatopionej rurze, w temperaturze 45—50°. Następnie benzen odparowuje się i pozostałość przekrystalizowuje się z eteru. Otrzymany N-metylokarbaminian 3-(metoksy-metoksy)-fenyloowy ma temperaturę topnienia 63—67°. Według sposobów opisanych w przykładach I i II przy użyciu równoważnych ilości odpowiednich substancji wyjściowych otrzymuje się następujące związki:

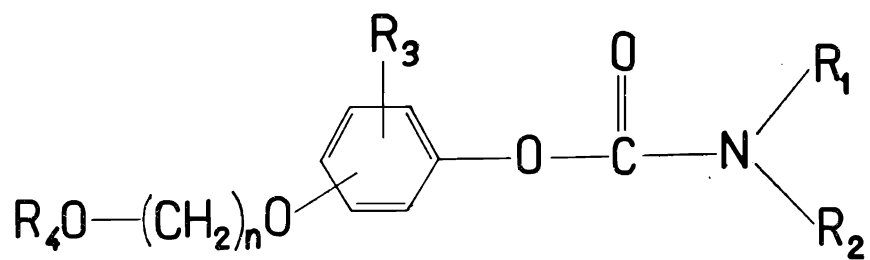
Związek	Temperatura topnie- nia względnie tem- peratura wrzenia
N,N-dwumetylokarbami- nian 2-(metoksy-metoksy)- -fenyłowy	124°/0,05 mm Hg
N-metylokarbaminian 2- (etoksy-metoksy)-feny- łowy	79—82°
N-N-dwumetylokarbami- nian 2-(etoksy-metoksy)- -fenyłowy	116—119°/0,05 mm Hg
N-metylokarbaminian 2- -(β-chloro-etoksy-metoksy)- -fenyłowy	97,5—100°
N-metylokarbaminian 2- (II-rzęd.-butoksy-meto- ksy)-fenyłowy	83,5—87°
N-metylokarbaminian 2- (izopropoksy-metoksy)- -fenyłowy	surowy olej
N-metylokarbaminian 2- (metoksy-metoksy)-chlo- ro-fenyłowy	surowy olej
N-metylokarbaminian 3- (etoksy-metoksy)-fenyło- wy	39—42°
N-metylokarbaminian 4- (metoksy-metoksy)-feny- łowy	77,5—80,5°
N-metylokarbaminian 2- (metoksy-metoksy)-4-ni- tro-fenyłowy	
N-metylokarbaminian 2- (metoksy-metoksy)-5-ni- tro-fenyłowy	
N-metylokarbaminian 2- (metoksy-metoksy)-6- -metoksy-fenyłowy	
N-metylokarbaminian 3- (metoksy-metoksy)-4- -izopropilo-fenyłowy	
N-metylokarbaminian 2- -metylo-3-(metoksy-me- toksy)-fenyłowy	

Związek	Temperaturę topnie- nia względnie tem- peratura wrzenia
5 N-metylokarbaminian 2- -(β-chloroetoksy-metoksy)- -fenyłowy.	

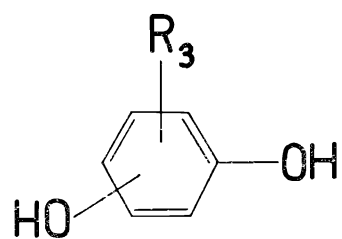
10 Zastrzeżenia patentowe

15 1. Sposób wytwarzania nowego estru kwasu kar-
baminowego o ogólnym wzorze 1, w którym R₁
oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R₂
oznacza rodnik metylowy, R₃ oznacza atom wo-
doru, atom chlorowca, grupę nitrową, rodnik al-
kilowy lub alkoksylowy o 1—4 atomach węgla,
R₄ oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla
lub chlorowcowany rodnik alkilowy o 2—4 ato-
mach węgla i n oznacza cyfrę 1 lub 2, **znamien-**
20 **ny tym**, że dwuwodorotlenowy fenol o ogólnym
wzorze 2, w którym R₃ ma wyżej podane znacze-
nie albo jego sól z nieorganicznymi lub organicz-
nymi zasadami poddaje się reakcji w dowolnej
25 kolejności, w obecności środka wiążącego kwas
z pochodną chlorowcoalkilową o ogólnym wzorze
3, w którym R₄ i n mają wyżej podane znaczenie,
a Hal oznacza atom chlorowca i bądź z halo-
genkiem kwasu dwumetylo- lub monometylokar-
30 baminowego o ogólnym wzorze 4, w którym R₁,
R₂ i Hal mają wyżej podane znaczenie bądź też
z metyloizocyjanianem CH₃CNO, otrzymanym
ewentualnie przez odszczepienie chlorowodoru
z halogenku kwasu monometylokarbaminowego o
35 ogólnym wzorze 4, w którym wszystkie podstaw-
niki mają wyżej podane znaczenie.

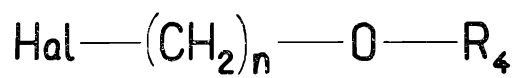
40 2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna**
tym, że w przypadku wytwarzania estru kwasu
monometylokarbaminowego o ogólnym wzorze 1,
w którym R₁ oznacza wodór a pozostałe podstaw-
niki mają znaczenie podane w zastrz. 1, stosuje
się mieszaninę halogenku kwasu monometylokar-
baminowego i metyloizocyjanianu.



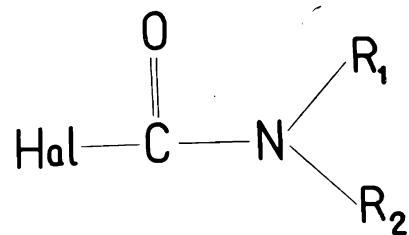
Wzór 1



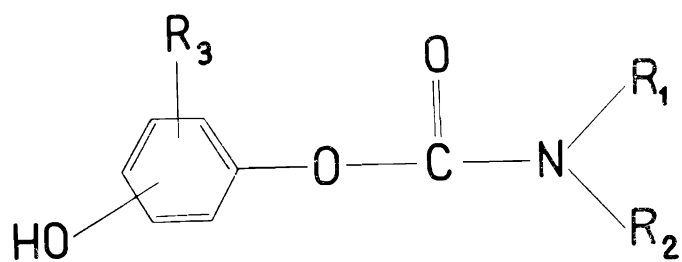
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5