

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

80 806

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.05.70 (P. 140829)

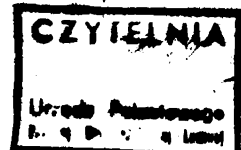
Pierwszeństwo: 12.11.69
Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

MKP
C07d 49/36

Int. Cl.²
C07D 233/24



Twórcy wynalazku: Erik Regel, Karl-Heinz Büchel

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania nowych acyloimidazoli

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych acyloimidazoli, które znajdują zastosowanie jako półprodukty do wytwarzania środków ochrony roślin.

Jak wiadomo imidazoloketony są na ogół trudno wytwarzalnymi związkami, ponieważ imidazoli nie można poddać reakcji Riedel-Craftsa. (Hofmann, The Chemistry of Heterocyclic Compounds 1955). Na przykład 2-benzoiimidazol wytwarza się przez utlenienie 2-benzylimidazolu kwasem chromowym (Ber.66,1900/1933). Przy próbie acylowania imidazoli środkami acylującymi najpierw ulega wymianie atom wodoru przy atomie azotu. Oprócz tego powstają jednak różne produkty uboczne w trudnej do skontrolowania reakcji.

Stwierdzono, że nowe acyloimidazole o wzorze 1, w którym R oznacza trzeciorzędowy rodnik alkilowy, chlorowcoalkilowy, grupę alkoksylową, alkilotio, grupę fenoksylową, rodnik fenyłowy chlorowcofenylowy, grupę nitrofenylową, rodnik bifenyliłowy, alkilofenyłowy, naftyłowy cykloheksenyłowy, pirydyłowy, chlorowcopirydyłowy, pikolinyłowy, chlorowcopikolinyłowy, pirazolilowy, alkilopirazolilowy oksazolilowy, alkilooksazolilowy, 1,2,3-tiadiazolilowy, furyłowy lub tienylowy, albo grupę o wzorze 2, w której A oznacza bezpośrednie wiązanie lub grupę -CO-, R' oznacza rodnik alkilowy, alkenylowy, fenyłowy, chlorowcofenylowy, benzylowy, chlorowcobenzylowy lub grupę cyjanową, a X i Y oznaczają atomy wodoru lub grupę nitrową albo razem oznaczają grupę -CH = CH-CH = CH-, otrzymuje się przez reakcję pochodnych imidazolu o wzorze 3, w którym R' ma wyżej podane znaczenie, ze związkiem o wzorze ogólnym R''-CO-Z, w którym R'' oznacza atom chlorowca, grupę chlorowco-CO- lub ma znaczenie podane dla R, a Z oznacza atom chlorowca lub grupę R-CO-O-, w której R ma wyżej podane znaczenie, w obecności rozcieńczalników o dużej polarności i mocnych zasad.

Stwierdzono niespodziewanie, że sposobem według wynalazku otrzymuje się 2-acyloimidazole prościej i z większymi wydajnościami, przy czym nie zachodzą reakcje uboczne, takie jak acylowanie w położeniu 4 lub 5.

Przy stosowaniu N-metyloimidazolu i chlorku benzoilu, jako związków wyjściowych, przebieg reakcji według wynalazku przedstawia podany na rysunku schemat.

Związki poddane reakcji z imidazolami przedstawia wzór $R''-CO-Z$. We wzorze tym R'' korzystnie ma wyżej podane dla R znaczenie, a więc R'' oznacza korzystnie trzeciorzędowy rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla, atom chloru, fluoru, bromu, grupę alkoksylową, rodnik fenyłowy ewentualnie jedno lub kilkakrotnie podstawiony atomem chloru, fluoru, bromu, grupą nitrową. Ponadto R oznacza korzystnie rodnik cykloalkilowy o 5–6 atomach węgla, pirydylowy, lub furyłowy lub grupę o wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a Z we wzorze $R''-CO-Z$ oznacza korzystnie atom chloru lub grupy $R-CO-O-$, w której R ma korzystnie wyżej podane znaczenie.

Typowe przykłady związków o wzorze $R''-CO-Z$ są następujące: dwuchlorek kwasu węglowego, chlorek oksalilu, chlorek trófluoroacetylu, chlorek tróchloroacetylu, chlorek III-rzęd-butylu, chloromrówczan etylu, chloromrówczan fenylu, ester S-etyłowy kwasu chlorotiomrówkowego, chlorek dwumetylokarbamoilu, chlorek benzoilu, chlorek p-chlorobenzoilu, chlorek o-fluorobenzoilu, ester S-fenyłowy kwasu chlorotiomrówkowego, chlorek m-bromobenzoilu, chlorek p-jodobenzoilu, chlorek 3,5-dwuchlorobenzoilu, chlorek 4-nitrobenzoilu, chlorek o-metoksybenzoilu, chlorek dwumetyloantranilu chlorowodorek- chlorku kwasu naftaleno-1-karboksylowego, chlorowodorek chlorku kwasu pirydyno-4-karboksylowego, chlorek kwasu furano-2-karboksylowego, chlorek kwasu tiofeno-2-karboksylowego, chlorek kwasu 2-chloro-6-metylopirydyno-4-karboksylowego, chlorek ftalilu, chlorek kwasu 1,5-dwumetylopirazolo-3-karboksylowego chlorek kwasu 3,4-dwuchlorofurylo-2-karboksylowego.

Związki o wzorze $R''-CO-Z$ są już znane.

Stosowane w sposobie imidazole przedstawia wzór 3. We wzorze tym R' oznacza korzystnie rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla, lub rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony atomem chloru, grupą nitrową i/lub rodnikiem metylowym.

Przykładowo stosuje się następujące imidazole: N-metyloimidazol, N-fenylimidazol, N-benzylimidazol, N-metylo-4,5-dwuchloroimidazol, N-cyjanoimidazol, dalej N-p-chlorofenylimidazol, N-/4-chlorobenzylimidazol/, N-/3,4-dwuchlorofenylimidazol/, N-/4-chlorobenzylimidazol/, N-/2,4-dwunitrofenylimidazol/, N-/2-metylo-4,6-dwunitrofenyl-/imidazol. Stosowane imidazole są już znane.

Reakcje według wynalazku prowadzi się w obecności co najmniej jednego rozcieńczalnika o dużej polarności. Takimi rozcieńczalnikami są w sposobie według wynalazku obojętne rozpuszczalniki organiczne o stałej dielektrycznej co najmniej 4,8 (chloroform), korzystnie co najmniej 20,7 (aceton). Do takich rozpuszczalników zaliczają się amidy, np. dwumetyloformamidy, nityle, np. acetonitryl i sulfony, np. dwumetylosulfon. Ponadto reakcję według wynalazku trzeba prowadzić w obecności co najmniej jednej mocnej zasady. W sposobie według wynalazku mocnymi zasadami są wszystkie zasady organiczne wykazujące stałą dysocjacji pK_b poniżej 8,7 korzystnie poniżej 3,3. Takimi zasadami są głównie aminy alifatyczne, np. trójetyloamina, trójmetyloamina, alfapikolina, lutydyna.

Temperatura reakcji może zawierać się w szerokich granicach, na ogół wynosi 0–50°C, korzystnie 10–30°C. Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku wprowadza się substancje wyjściowe oraz mocne zasady w ilościach około równomolowych. W przypadku gdy R oznacza grupę o wzorze 2 reaguje się około 2,4 mola pochodnej imidazolu z 1 molem związku o wzorze $R''-CO-Z$. W tym przypadku należy wprowadzić 2 mole mocnej zasady. Przeróbkę końcową otrzymanej mieszaniny reakcyjnej prowadzi się w znany sposób. Acyloimidazole stosuje się zasadniczo jako półprodukty do wytwarzania środków ochrony roślin.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku stanowią cenne półprodukty do wytwarzania środków ochrony roślin, głównie fungicydów oraz regulatorów wzrostu roślin. Np. 2-acyloimidazole tworzą sole z kwasami nieszkodliwymi fizjologicznie, np. z kwasami chlorowcowodorowymi, fosforowymi, sulfonowymi, alifatycznymi kwasami jedno- lub dwukarboksylowymi i hydroksykarboksylowymi, skutecznie zwalczające parcha jabłoniowego. (*Fusicladium dendriticum*).

Przykład stosowania. Sole otrzymane według przykładów XI i XII wykazują działanie grzybobójcze, jak wynika z próby przeprowadzonej z parchem jabłoniowym (*Fusicladium dendriticum*). Substancje czynne nanoszono w stężeniu 0,0005%, następnie obserwowano kiełkowanie sporów *Fusicladium dendriticum* i wynik oznaczono w skali O–V, w której O oznacza brak porażenia, I – bardzo słabe porażenie, II – słabe porażenie, III – umiarkowane porażenie, IV – silne porażenie, V – porażenie takie jak w grupie kontrolnej (brak działania). Według podanej skali działanie związku o wzorze 12 odpowiada liczbie I, a związku o wzorze 13 – liczbie O.

P r z y k ł a d 1. 82 g (1 mol) 1-metyloimidazolu rozpuszcza się w 1000 ml acetonitrylu, dodaje się 141 g (1 mol) chlorku benzoilu i 101 g (1 mol) trójetyloaminy w temperaturze 0°, następnie miesza się w temperaturze 20°C w ciągu 10 godzin.

Utworzony chlorek trójetyloamoniowy odsącza się, przesącz odparowuje i pozostałość rozpuszcza w benzenie, po czym roztwór benzenowy wymywa się od soli, osusza i odparowuje. Otrzymany olej destyluje się pod wysoką próżnią. Otrzymuje się 108 g 2-benzoilo-1-metyloimidazolu o wzorze 4. $K_p 0,3 = 136 - 145^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,6138$, temperatura topnienia 50°C.

Przykład II. 82 g (1 mol) 1-metyloimidazolu rozpuszcza się w 500 ml acetonitrylu i w temperaturze 0°C traktuje się najpierw 175 g (1 mol) chlorku p-chlorobenzoilu następnie 101 g (1 mol) trójetiloaminy i miesza się w ciągu 15 godzin w temperaturze 20°C. Po odsączeniu chlorku trójetiloamoniowego rozpuszczalnik odparowuje się, pozostałość rozpuszcza w benzenie i wymywa całkowicie sole. Osuszony roztwór benzenowy odparowuje się i otrzymane kryształy przekształca z cykloheksanu. Otrzymuje się 95 g 2-p-chlorobenzoi-1-metyloimidazolu, o wzorze 5 i temperaturze topnienia 70°C.

Przykład III. Według przykładu II wytwarza się 2-o-fluorobenzoi-1-metyloimidazol, wzór 6, o temperaturze topnienia 95°C.

Przykład IV. 41 g (0,5 mola) 1-metyloimidazolu rozpuszcza się w 800 ml acetonitrylu, traktuje się 92,8 g (0,5 mola) chlorku p-nitrobenzoilu i w temperaturze 0°C wkrępla się 50,5 g (0,5 mola) trójetiloaminy. Po 20 godzinach otrzymaną breję krystaliczną odsącza się, wymywa całkowicie sole i suszy. Otrzymuje się 2-p-nitrobenzoilo-1-metyloimidazol wzór 7, o temperaturze topnienia 168°C.

Przykład V. 82 g 1-metyloimidazolu rozpuszcza się w 600 ml acetonitrylu traktuje się przy chłodzeniu 108,5 g chloromrówczanu etylu i w temperaturze 0°C wkrępla się 101 g trójetiloaminy. Po odsączeniu chlorku trójetiloamoniowego rozpuszczalnik odparowuje się, pozostałość rozpuszcza w chlorku metylenu, po czym rozpuszczalnik odparowuje się. Surowy produkt oczyszcza się przez destylację pod wysoką próżnią. Otrzymuje się 41 g 2-etoksykarbonylo-1-metyloimidazolu o wzorze 8. $K_{p0,5} = 100-110^{\circ}\text{C}$ $n_D^{20} = 1,5086$, temperatura topnienia 50°C.

Przykład VI. 28,8 g 1-fenylimidazolu rozpuszcza się w 300 ml acetonitrylu i przy chłodzeniu traktuje się 28,1 g chlorku benzoilu, po czym w temperaturze 0°C wkrępla 20,2 g trójetiloaminy. Pozostałość rozpuszcza się w benzenie i uwalnia od soli przez przemycanie, odparowuje się ponownie i destyluje pod wysoką próżnią. Otrzymuje się 1-benzoilo-1-fenylimidazol o wzorze 9. $K_{p0,1} = 170-180^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,6044$.

Przykład VII. 41 g 1-metyloimidazolu rozpuszcza się w 600 ml acetonitrylu, wkrępla się powoli w temperaturze 0°C 91 g chlorku tróchloroacetyl i 50,5 trójetiloaminy i po 15 godzinach odsącza się chlorek trójetiloamoniowy, rozpuszczalnik odparowuje i pozostałość rozpuszcza się w benzenie. Z roztworu benzenowego wymywa się sole, odparowuje się i surowy produkt oczyszcza przez destylację pod wysoką próżnią.

Otrzymuje się 2-tróchloroacetyl-1-metyloimidazol o wzorze 10. $K_{p0,2} = 128-140^{\circ}\text{C}$; temperatura topnienia 74°C.

Przykład VIII. 40,5 g (0,5 mola) 1-metyloimidazolu rozpuszcza się w 600 ml acetonitrylu i traktuje zawieszoną 89 g (0,5 mola) chlorowodoru chlorku kwasu pirydyno-4-karboksylowego, po czym wkrępla się 101 g (1 mol) trójetiloaminy.

Po 15 godzinach odsącza się chlorek trójetiloaminowy i przesącz odparowuje się. Pozostałość rozpuszcza się w chlorku metylenu, przemycuje jednorazowo małą ilością wody osusza, odparowuje i przekształca z benzenem z dodatkiem węgla aktywnego. Otrzymuje się 30 g 2-[pirydylo-4'-karbonylo]-1-metyloimidazolu, wzór 11, o temperaturze topnienia 136°C.

W sposób analogiczny otrzymano związki zestawione w podanej tablicy.

Tablica

Przykład nr	Związek	Właściwości fizyczne	
		temperatura topnienia °C	temperatura wrzenia °C ciśnienie mm Hg
IX	2-p-fluorobenzoi-1-metyloimidazol	70	110/24
X	2-o-chlorobenzoi-1-metyloimidazol	100	
XI	2-m-chlorobenzoi-1-metyloimidazol	54	
XII	2-p-chlorobenzoi-1-fenylimidazol	141	
XIII	2-[furylo-2'-karbonylo]-1-metyloimidazol	56	
XIV	2-1',1',1'-trójetiloacetyl-1-metyloimidazol		
XV	2-2'-chloro-6'-metylopirydylo-4'-karbonylo-1-metyloimidazol	156	
XVI	2-1',5'-dwumetylopirazolilo-3'-karbonylo-1-metyloimidazol	94	
XVII	2,2'-oksalilo-1-metyloimidazol	148	
XVIII	2-3',4'-dwuchlorofurylo-2'-karbonylo-1-metyloimidazol	181	
XIX	2-p-chlorobenzoi-1-cyjanoimidazol	200	190/0,25
XX	2-m-chlorobenzoi-1-fenylimidazol		

Przykład nr	Z w i ą z e k	Właściwości fizyczne	
		temperatura topnienia °C	temperatura wrzenia °C ciśnienie mm Hg
XXI	2-m-fluorobenzoiło-1-fenylomidazol		160/0,04
XXII	2-p-fluorobenzoiło-1-fenylomidazol	130	
XXIII	2-o-chlorobenzoiło-1-fenylomidazol	98	
XXIV	2-/2',5'-dwuchlorobenzoiło/-1-metyloimidazol	133	
XXV	2-m-nitrobenzoiło-1-metyloimidazol	132	
XXVI	2-/4'-chloro-3'-nitrobenzoiło/-1-metyloimidazol	146	
XXVII	2-/3'-metylo-4'-nitrobenzoiło/-1-metyloimidazol	133	
XXVIII	2-/4'-metylo-3'-nitrobenzoiło/-1-metyloimidazol	135	
XXIX	2-/4'-fenylobenzoiło/-1-metyloimidazol	124	
XXX	2-/4'-III rzęd.-butylobenzoiło/-1-metyloimidazol	58	
XXXI	2-/3'-metylobenzoiło/-1-metyloimidazol		144/0,2
XXXII	2-/cykloheksen-1'-karbonylo/-1-metyloimidazol		142/0,15
XXXIII	2-/4'-metylo-1',2',3'-tiadiazolilo/-2'/-1-fenyl- imidazol	183	
XXXIV	2-/4'-chlorobenzoiło/-1-/2''-chlorobenzyl- imidazol		220/0,2
XXXV	2-/3'-metylo-1',2'-oksazolilo-5'/-karbonylo/- 1-fenylomidazol	135	
XXXVI	2-/3'-chlorobenzoiło/-1-/4''-chlorofenyl- imidazol	104	
XXXVII	2-/2'-chlorobenzoiło/-1-/4''-chlorofenyl- imidazol	158	
XXXVIII	2-/4'-nitrobenzoiło/1-/4'''-chlorofenyl/ imidazol	142	
XXXIX	2-/5'-metylo-1',2'-oksazolilo-3'/-karbonylo/-1- fenylomidazol	118	
XL	2-/2'-furylo/-karbonylo-1-metylo-4-nitro-im- idazol	136	
XLI	2-/2'-furylo/-karbonylo-5-chloro-1-metyloimi- dazol	96	
XLII	2-/etylotiokarbonylo/-1-metyloimidazol		120/4
XLIII	2-/fenoksykarbonylo/-1-metyloimidazol	142	
XLIV	2-/β-naftoilo/-1-metyloimidazol		210/0,2
XLV	2-/2'-tienylokarbonylo/-1-metyloimidazol	56	
XLVI	Bis-/1-metyloimidazolilo-2/-keton	151	
XLVII	2-/2'-furylo/-karbonylo-1-metylo-benzimidazol	128	
XLVIII	2-/3'-metylo-1',2'-oksazolilo-karbonylo-5''/-1- metyloimidazol	133	
XLIX	2-/2'-metylobenzoiło/-1-metyloimidazol	68	
L	2-/2'-metylobenzoiło/-1-fenylimidazol	108	
LI	2-/5'-metylo-1',2'-oksazolilo-karbonylo-3''/-1- metyloimidazol	133	
LII	2-/2,4-dwuchloro-benzoiło/-1-metyloimidazol	116	
LIII	2-/2'-chlorobenzoiło/-1-cyjanoimidazol	174	
LIV	2-/3'-jodobenzoiło/-1-metyloimidazol		200°C/1,5
LV	2-/2'-furylokarbonylo/-1-benzylomidazol	83	
LVI	2-/2'-furylokarbonylo/-1-allilomidazol		130°C/0,08
LVII	2-/2'-furylokarbonylo/-1-n-propyloimidazol		135°C/0,1
LVIII	2-/2'-furylokarbonylo/-1-metallilomidazol		130°C/0,1
LIX	2-/2'-chlorobenzoiło/-1-benzylomidazol		180°C/0,07
LX	2-/4'-chlorobenzoiło/-1-benzylomidazol	82	
LXI	2-/4'-chlorobenzoiło/-1-etyloimidazol		180°C/0,2
LXII	2-/4'-nitrobenzoiło/-1-etyloimidazol	98	
LXIII	2-/4'-nitrobenzoiło/-1-n-propyloimidazol	64	
LXIV	2-/4'-chlorobenzoiło/-1-n-propyloimidazol		185°C/1,5
LXV	2-/2'-furylokarbonylo/-1-etyloimidazol		155°C/1,5
LXVI	2-/2'-chlorobenzoiło/-1-n-propyloimidazol		155°C/0,05
LXVII	2-/2'-chlorobenzoiło/-1-etyloimidazol	50	
LXVIII	2-/2'-furylokarbonylo/-1-metylobenzimidazol	128	

c.d. tablicy

Przykład nr	Z w i ą z e k	Właściwości fizyczne	
		temperatura topnienia °C	temperatura wrzenia °C ciśnienie mm Hg
LXIX	2-trójchloroacetylo-1-alliloimidazol	68	
LXX	2-trójchloroacetylo-1-etyloimidazol	61	
LXXI	2-trójchloroacetylo-1-metalliloimidazol	58	
LXXII	2-trójchloroacetylo-1-n-propyloimidazol	45	

W analogiczny sposób można wytwarzać

2-/2'-nitroizobutyrylo/-1-metylo-imidazol, 2-/2'-dwumetyloaminoizobutyrylo/-1-metylo-imidazol, 2-/dwumetyloaminokarbonylo/-1-metyloimidazol, 2-fenyloitiokarbonylo/-1-metyloimidazol, 2-/4'-dwumetylo-aminobenzoilo/-1-metyloimidazol, 2-/2'-metoksybenzoilo/-1-metyloimidazol, 2-benzoilo-1-/4'-nitrofenylo/-imidazol, bis-/1-metyloimidazolilokarbonylo-2/-metan 2-/3'-chlorobenzoilo/-1-etyloimidazol, 2-/2'-fluorobenzoilo/-1-etyloimidazol, 2-/3'-fluorobenzoilo/-1-etyloimidazol, 2-/4'-fluorobenzoilo/-1-etyloimidazol, 2-/3'-trójfluorobenzoilo/-1-etyloimidazol, 2-/trójfluoroacetylo/-1-metyloimidazol, 2-/trójfluoroacetylo/-1-etyloimidazol, 2-/2',4'-dwuchlorobenzoilo/-1-etyloimidazol, 2-/2',6'-dwuchlorobenzoilo/-1-etyloimidazol, 2-/2',6'-dwumetoksybenzoilo/-1-etyloimidazol, 2-/2',4'-dwumetylo-6'-metoksybenzoilo/-1-etyloimidazol, 2-/2',4',6'-trójmetylobenzoilo/-1-etyloimidazol, 2-/2'-chlorobenzoilo/-1-n-butyloimidazol.

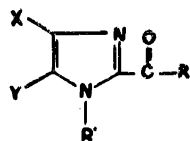
Przykład XI. Związek otrzymany według przykładu XII rozpuszcza się w eterze, następnie w temperaturze pokojowej wprowadza się chlorowódor do nasycenia. Po ochłodzeniu do około 0°C wytrąca się chlorowodorek o wzorze 12, który odsącza się, osusza się nad pięcioclorkiem fosforu. Temperatura topnienia tej soli wynosi 80°C.

Przykład XII. Ze związku otrzymanego w przykładzie XIII wytworzono przez traktowanie chlorowodem, chlorowodorek o wzorze 13 wykazujący temperaturę topnienia 190°C.

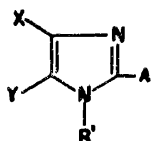
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych acyloimidazoli o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza trzeciorzędowy rodnik alkilowy, chlorowcoalkilowy, grupę alkoksylową, alkilotio, grupę fenoksylową, rodnik fenyloowy, chlorowcofenyloowy, grupę nitrofenylową, rodnik bifenyliowy, alkilofenyloowy, naftylowy, cykloheksenylowy, pirydylowy, chlorowcopirydylowy, pikolinylowy, chlorowcopikolinylowy, pirazolilowy, alkilopirazolilowy, oksazolilowy, alkilooksazolilowy, 1,2,3-tiadiazolilowy, furylowy lub tienylowy, albo grupę o wzorze 2, w której A oznacza bezpośrednie wiązanie lub grupę $-\text{CO}-$, R' oznacza rodnik alkilowy alkenylowy, fenylowy, chlorowcofenyloowy, benzylowy, chlorowcobenzylowy lub grupę cyjanową a X i Y oznaczają atomy wodoru lub grupę nitrową, albo razem oznaczają grupę $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, z n a m i e n n y t y m, że imidazole o wzorze ogólnym 3, w którym R' ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze $\text{R}''-\text{CO}-\text{Z}$, w którym R'' oznacza atom chlorowca, grupę chlorowco- $\text{CO}-$ lub ma znaczenie podane dla R, a Z oznacza atom chlorowca lub grupę o wzorze $\text{R}-\text{CO}-\text{O}$, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w obecności rozcieńczalników o dużej polarności oraz mocnych zasad.

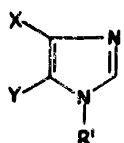
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w temperaturze 0–50°C.



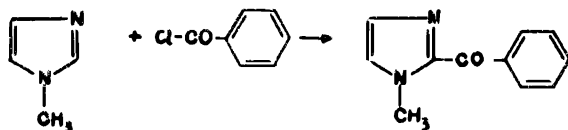
WZÓR 1



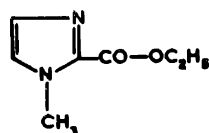
WZÓR 2



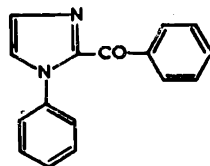
WZÓR 3



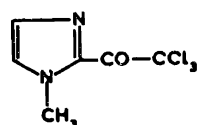
SCHEMAT



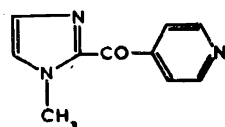
WZÓR 8



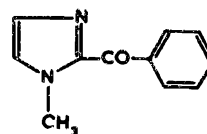
WZÓR 9



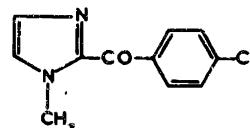
WZÓR 10



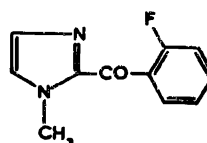
WZÓR 11



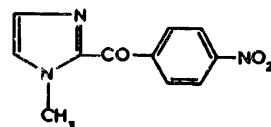
WZÓR 4



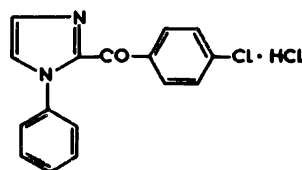
WZÓR 5



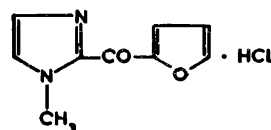
WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 12



WZÓR 13