

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 149 935

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl. 3

(11) 149 935 (44) 05.08.81 3(51) C 07 C 131/00
 (21) AP C 07 C / 220 010 (22) 17.08.79
 (31) EE-2589 (32) 22.08.78 (33) HU

(71) siehe (73)

(72) Budai, Zoltán, Dr.; Jurák, Ferenc; Kis-Tamás, Attila, Dr.; Lay, Aranka; Mezei, Tibor, Dr.; Vig, Zoltán; Zubovits, Teréz, HU

(73) EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár, Budapest, HU

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur Herstellung von racemem oder optisch aktivem 2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethylbicyclo(2.2.1)heptan

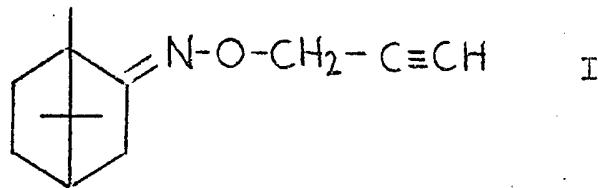
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan der Formel I gemäß welchem 1,7,7-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-Derivate der allgemeinen Formel II, worin Y für Sauerstoff, Schwefel oder eine Oximgruppe steht, mit Propinderivaten der allgemeinen Formel III R-CH₂-C≡CH
worin R für Halogen oder Aminooxygruppe steht mit der Einschränkung, daß bei Y = Oximgruppe R Halogen bedeutet bzw. bei R = Aminooxygruppe Y für Sauerstoff oder Schwefel steht, umgesetzt. Die neuen Verbindungen sind als Wirkstoff für Pflanzenwachstumsregulatoren und insektizide Mittel verwendbar, und zwar in Form ihrer racemen oder optisch aktiven Formen. - Formeln I und II -

16 Seiten

Verfahren zur Herstellung von
2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-
bicyclo(2.2.1)heptan.

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan der Formel I



als Racemat und/oder in optisch aktiver Form.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Die landwirtschaftliche und gartenbautechnische Anwendung der Pflanzenwachstumsregulatoren hat vor etwa 40 Jahren begonnen. Eine ausführliche Zusammenfassung zu diesem Thema erschien erstmals 1971 (Wittwer, S.H.: Outlook on Agriculture 6, 205 (1971)).

Die bekannten Pflanzenwachstumsregulatoren können in zwei Gruppen eingeteilt werden: natürliche und synthetische Verbindungen.

Natürliche Stoffe, die das Pflanzenwachstum anregen, sind zum Beispiel Auxine, Gibberelline und Citochinine. Das pflanzliche Wachstum hemmende natürliche Stoffe sind die 1965 erstmals beschriebene Abscisinsäuren (ABS) (Wegler, R., Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel 399-429, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1970).

In neuerer Zeit wurden auch einige anorganische Salze auf ihre pflanzenwuchsfördernde Wirkung hin untersucht. In der DE-OS 1.932.198 sind pflanzenwachstumsfördernde Mittel beschrieben, die Polyphosphate, Polyphosphorsäureester, Cer-nitrat oder sonstige bekannte Cerverbindungen bzw. deren Gemische enthalten.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen mit synthetischen organischen Verbindungen durchgeführt mit dem Ziel, Stoffe zu finden, die das natürliche Wachstum der Pflanzen stimulieren, ohne daß die Pflanze mißwüchsig wird oder vorzeitig eingeht. Obwohl wesentliche Fortschritte erzielt wurden, kann das Thema keinesfalls als abgeschlossen betrachtet werden (Wegler, R.: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Natürliche und synthetische Pflanzenwachstumsregulatoren Band 4, 47-48, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1977).

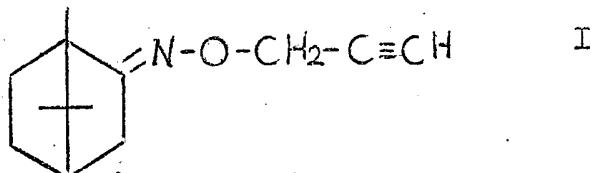
Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, neue, leicht zugängliche Pflanzenwachstumsregulatoren, insbesondere das natürliche Wachstum der Pflanzen anregende Mittel bereitzustellen, mit denen das Wachstum der Pflanzen regelbar stimuliert werden kann, ohne daß es zu Mißbildungen oder Absterben kommt.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Es wurde gefunden, daß das mit 2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo^{2.2.17} heptan sowohl in optisch aktiver wie auch in racemischer Form im Pflanzenschutz sehr wertvolle und unerwartete Wirkungen erzielt werden können. Die Verbindung stimuliert die Keimung und im vegetativen Wachstumsabschnitt das Wachstum und erhöht darüberhinaus in der generativen Phase die Ertragsmenge. Es ist bekannt, daß die Pflanzenwachstumsregulatoren in größerer Dosis auch herbizide Wirkungen zeigen, die durch den sog. Aktivitätsindex charakterisiert wird (Brown, B.T.: Pestic. Sci. 2, 161 (1971)). Der Aktivitätsindex ist das Verhältnis, gebildet aus der geringsten letalen Konzentration eines Wirkstoffes und der geringsten pflanzenwachstumsbeeinflussenden Konzentration. Die Tatsache, daß ein pflanzenwuchsregelnder Wirkstoff in größerer Dosis als Herbizid verwendet werden kann, ist demnach bekannt. Um so überraschender ist es, daß sich das erfindungsgemäße 2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo^{2.2.17} - heptan außer seiner pflanzenwuchsregelnden Wirkung noch durch insektizide Eigenschaften auszeichnet. Weiterhin ist bei der neuen erfindungsgemäßen Verbindung vorteilhaft, daß die Toxizität niedrig ist und die Verbindung keine die Cholinesterase hemmende Wirkung hat, d.h. für Warmblütler ungefährlich ist, was besonders bei der Bekämpfung von Vorratsschädlingen und der Vernichtung der schädlichen Insekten auf Zimmerpflanzen und Gemüse vorteilhaft ist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zu grunde, ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Verbindung zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wird das neue, raceme oder optisch aktive 2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo(2.2.1)-heptan der Formel I



hergestellt, indem man ein racemes oder optisch aktives 1,7,7-Trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-Derivat der allgemeinen Formel II



worin

Y für Sauerstoff, Schwefel oder eine Oximgruppe steht, mit einem Propinderivat der allgemeinen Formel III



oder einem seiner Säureadditionssalze,

worin

R für Halogen oder eine Aminooxygruppe steht mit der Einschränkung, daß wenn Y eine Oximgruppe ist, R Halogen bedeutet bzw., wenn R eine aminooxygruppe ist, Y für Sauerstoff oder Schwefel steht, umsetzt und das erhaltene Produkt falls gewünscht aus dem Reaktionsgemisch isoliert und das raceme Produkt gegebenenfalls in die optisch aktiven Isomeren zerlegt.

In den Propinderivaten der allgemeinen Formel III kann als Halogenatom ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatom vorliegen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I notwendigen Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III sind bekannte Verbindungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, vorzugsweise eines inerten Lösungsmittelgemisches und in Gegenwart eines basischen Kondensationsmittels durchgeführt.

Als inerte Lösungsmittel kommen aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, ferner aliphatische oder cyclische Äther, z.B. Dibutyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran, dipolar-aprotische Lösungsmittel, wie Dimethylacetamid, Dimethylformamid oder aliphatische Alkohole, z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, in Frage.

Bevorzugt werden für die Kondensationsreaktion Lösungsmittelgemische verwendet. Als Beispiele seien die Lösungsmittelpaare Toluol-Dimethylacetamid, Xylol-Dimethylformamid und Toluol-Dimethylformamid genannt. Besonders bevorzugt ist das Lösungsmittelgemisch Xylol-Dimethylformamid, da nach Beendigung der Reaktion die anorganischen Salze und das Dimethylformamid durch Behandeln des Reaktionsgemisches der mit Wasser entfernt werden kann. Die erhaltene Lösung der erfindungsgemäßen Verbindung in Xylol kann ohne Isolierung des Wirkstoffes unmittelbar zur Bereitung eines Emulsionskonzentrates verwendet werden.

Werden Verbindungen der allgemeinen Formel II eingesetzt, in denen Y für Sauerstoff oder Schwefel steht, so wird als Kondensationsmittel eine organische Base, vorzugsweise Pyridin, verwendet. Steht in der Verbindung der allgemeinen Formel II Y für eine Oximgruppe, so kommen als Kondensationsmittel Al-

kalihydroxyde, Alkalialkoholate, Alkaliamide oder Alkalihydride in Frage. Von diesen sind besonders die Natriumverbindungen bevorzugt, es können jedoch auch die Verbindungen anderer Alkalimetalle eingesetzt werden.

Der erfindungsgemäße, raceme oder optisch aktive Stoff kann mit geeigneten Hilfsstoffen zu Mitteln formuliert und dann als Pflanzenwuchsregulator oder insektizides Mittel verwendet werden.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff wird zu an sich bekannten Mitteln formuliert, zum Beispiel zu Emulsionskonzentraten (EC), Granulaten, vorzugsweise Mikrogranulaten, Folie (Saatgutfolie) usw. In diesen Mitteln liegt der erfindungsgemäße Wirkstoff im Gemisch mit festen oder flüssigen inerten Streck- und Verdünnungsmitteln, Trägerstoffen, Lösungsmitteln und sonstigen Hilfsstoffen vor.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

4,6 g (0,2 Mol) metallisches Natrium werden in 200 ml Methanol gelöst, und zu der Lösung werden 3,4 g (0,2 Mol) (\pm)-1,7,7-Trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-on-oxim gegeben. Das Gemisch wird eine Stunde lang gekocht und dann mit 23,8 g (0,2 Mol) Propargylbromid versetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, das ausgeschiedene Natriumbromid wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

33,2 g (81 %) (\pm)-2-Propargyloxyimino-1,7,7-trimethylbicyclo(2.2.1)heptan werden in Form eines blaßgelben Öles erhalten. Sp.: 94 °C/1,5 Torr; $n_D^{20} = 1,4955$
 Analyse für $C_{13}H_{19}NO$:
 Berechnet: C 76,05 % H 9,33 % N 6,82 %
 gefunden: C 76,17 % H 9,62 % N 6,88 %.

Beispiel 2

In 150 ml wasserfreies Benzol werden 4,8 g (0,2 Mol) Natriumhydrid eingetragen. Bei 50 °C wird innerhalb einer halben Stunde die Lösung von 33,4 g (0,2 Mol) (\pm)-1,7,7-Trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-on-oxim in 50 ml Dimethylformamid zugesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Gemisch auf 25 °C gekühlt und mit 23,8 g (0,2 Mol) Propargylbromid versetzt. Nach zwei Stunden wird das Reaktionsgemisch mit Wasser ausgewaschen, die organische Phase wird abgetrennt, eingedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. 37,0 g (90,5 %) (\pm)-2-Propargyloxyimino-1,7,7-trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan werden in Form eines blaßgelben Öles erhalten. Sp.: 94-96 °C/1,5 Torr; $n_D^{20} = 1,4953$.

Beispiel 3

39,0 g (1,0 Mol) fein pulverisiertes Natriumannid werden in 800 ml Xylol eingetragen und bei 50 °C mit der Lösung von 167 g (1,0 Mol) (\pm)-1,7,7-Trimethyl-bicyclo(2.2.1)-heptan-2-on-oxim in 200 ml Dimethylformamid versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung werden bei der gleichen Temperatur 74,5 g (1,0 Mol) Propargylchlorid zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wird das Gemisch mit Wasser ausgewaschen. Der Wirkstoffgehalt der Xylolphase wird durch Mikrotitrieren bestimmt. Erhalten werden 812 g Xylollösung, die 23,8 % (\pm)-2-Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan enthält, was einer Ausbeute von 94 % entspricht.

Beispiel 4

Zu der mit 225 ml Pyridin und 450 ml wasserfreiem Äthanol bereiteten Lösung von 76 g (0,5 Mol) (\pm)-1,7,7-Trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-on werden 59,0 g (0,55 Mol) Propargyloxamin-hydrochlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird drei Stunden lang gekocht und dann im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und das Produkt mit Dichloräthan extrahiert. Die organisch Phase wird eingedampft und der Rückstand im Vakkum fraktioniert. 76,0 g (74,0 %) (\pm)-2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan werden in Form eines blaßgelben Öles erhalten. Sp.: 92 °C/1,0 Torr; n_D^{20} : 1,4956.

Beispiel 5

Man arbeitet auf die im Beispiel 4 beschriebene Weise, geht jedoch von 76,0 g (0,5 Mol) (-)-1,7,7-Trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-on aus. 79,0 g (77,9 %) (-)-2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan werden erhalten. Sp.: 94 °C/1,5 Torr; n_D^{20} = 1,4955;
 $\{ \bar{\gamma}_D = -20,02 \pm 1^\circ$ (c=1, Methanol).

Beispiel 6

Man arbeitet auf die im Beispiel 4 beschriebene Weise, geht jedoch von 84,0 g (0,5 Mol) (\pm)-1,7,7-Trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-thion aus. 81,0 g (79 %) (\pm)-2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan werden erhalten.
 Sp.: 96 °C/1,0 Torr; n_D^{20} = 1,4956;
 $\{ \bar{\gamma}_D = +20,08 \pm 1^\circ$ (c = 1, Methanol).

Beispiel 7

40,0 g (1,0 Mol) fein pulverisiertes Natriumhydroxyd und 50 ml Methanol werden in 800 ml Xylol eingebracht. Das Ge-

mischt wird unter Röhren 30 Minuten lang gekocht, dann auf 30 °C abgekühlt und mit 167,0 g (1,0 Mol) (+)-1,7,7-Tri-methyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-on-oxim versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam wieder zum Kochen gebracht, der Methylalkohol und die der Reaktion entstehenden 18,0 ml (1,0 Mol) Wasser werden durch einen Marcusson-Aufsatz abdestilliert. Nach dem Abdestillieren des Wassers wird das Reaktionsgemisch auf 30 °C gekühlt und zunächst mit 200 ml wasserfreiem Dimethylformamid, dann unter Kühlung bei der gleichen Temperatur mit 119,0 g (1,0 Mol) Propargylbromid versetzt. Man läßt das Gemisch bei 30 °C zwei Stunden lang reagieren und wäscht dann mehrmals mit Wasser. Die organische Phase wird über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, ihr Wirkstoffgehalt wird durch Mikrotitrieren bestimmt. 835,0 g Lösung werden erhalten, die 23,7 % (+)-2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo(2.2.1)-heptan enthält. Dies entspricht einer Ausbeute von 96,5 %.

Beispiel 8

Saatgutbeizmittel zum Überzichen von Saatgut
Aus (+)-2-Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo-(2.2.1)-heptan wird mit Aceton eine 10 %ige Lösung bereitet. Von dieser Lösung werden 6 Gew.-% unter Röhren zu einer Lösung folgender Zusammensetzung gegeben: 30 Gew.-% Aceton, 2,5 Gew.-% Hydroxypropylcellulose, 5, Gew.-% Polyäthylenglycol (6000), 20 Gew.-Teile Wasser sowie ein das Keimen nicht hemmender beliebiger Farbstoff.

Aus optischen aktivem erfindungsgemäßen Wirkstoff werden in ähnlicher Weise Saatgutbeizmittel bereitet.

Beispiel 9:

Die Untersuchung der wachstumsstimulierenden Wirkung

a) Gewächshausversuche

a₁) In mit Sand gefüllte Anzuchtgefäße werden 3x30 Meiskörner

gesät, wobei jeweils 10 Körner unbehandelt gelassen werden, 10 Korn mit dem gemäß Beispiel 10 bereiteten, jedoch keinen Wirkstoff enthaltenden Beizmittel (Placebo) und weitere 10 Korn mit dem wirkstoffhaltigen Beizmittel gemäß Beispiel 8 behandelt wurden. Der Zuchtbehälter wird in ein Gewächshaus gestellt, in dem für Mais optimalen Temperatur- und Luftfeuchteverhältnisse herrschen. Gewertet wird die Anzahl der ausgekeimten Körner in Prozent, ferner am 14. und 28. Tag nach der Aussaat die Höhe und das Grüngewicht der Pflanzen. Der Keimwert wird in Prozent angegeben, die Werte für Höhe und Grüngewicht sind auf die entsprechenden Werte der Kontrolle (100) bezogen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Behandlung	Keimung	14. Tag		28. Tag	
		Höhe	Grüngew.	Höhe	Grüngew.
Unbehandelte Kontrolle	92	100	100	100	100
Überzug ohne Wirkstoff	95	105	102	103	99
mit wirkstoffhaltigem Überzug	95	143	152	148	154

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass zwischen der unbehandelten Kontrolle und mit dem wirkstofffreien Überzug versehene Körnern innerhalb der Fehlergrenzen kein Unterschied besteht, während die aus den mit wirkstoffhaltigem Mittel gebeizten Körnern aufgegangenen Pflanzen um 43 bis 48 % höher sind und ein um 52 bis 54 % größeres Grüngewicht aufweisen als die beiden Kontrollen (unbehandelt und placebo-behandelt).

a₂) In mit Sand gefüllten Anzuchtbehältern der Maße 20x20 cm werden im Gewächshaus Bohnen, Mohrrüben, Lein, Paprika,

Tomaten, Spinat, Gerste und Hirse pre-emergence mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Dosis von 0,1 kg racem. Wirkstoff/ha bzw. 0,2 kg racem. Wirkstoff/ha behandelt. Im Alter von vier Wochen wird das Grüngewicht der Pflanzen bestimmt und mit dem der unbehandelten Kontrollpflanzen verglichen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Kulturpflanze	0,1 kg/ha	0,2 kg/ha
Bohnen	110 %	135 %
Mohrrüben	105 %	140 %
Lein	118 %	105 %
Paprika	95 %	140 %
Tomaten	120 %	112 %
Spinat	135 %	-
Gerste	120 %	105 %
Hirse	130 %	130 %

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß im Falle von Lein, Tomaten, Spinat und Gerste mit der Dosis von 0,1 kg/ha die günstigeren Ergebnisse erreicht werden, während bei den übrigen Kulturen die Dosis von 0,2 kg/ha günstiger ist. Der Mehrertrag an Grüngewicht beträgt im Vergleich zu der unbehandelten Kontrolle 18 bis 40 %.

b) Freilandversuche auf Kleinparzellen

Der unter a) beschriebene Versuch des Saatgutbeizens wird auf Parzellen mit einer Größe von 10x10 wiederholt, jedoch wird die gesamte Vegetationsperiode berücksichtigt. Die geernteten Maiskolben werden gewogen. Unkraut wird durch Haken beseitigt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Art der Be-handlung	Höhe %	Grüngewicht %	Maiskolben %
unbehandelte Kontrolle	100	100	100
Überzug ohne Wirkstoff (Placebo)	98	103	101
mit wirkstoff-haltigem Überzug	127	125	120

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoff behandelte Mais, verglichen mit den beiden Kontrollen (unbehandelt und placebo-behandelt) um 27 % höher, sein Grüngewicht um 25 % größer und sein Ertrag an Maiskolben um 20 % größer ist.

c) Freilandversuche auf Kleinparzellen

Auf Parzellen mit einer Größe von 10x10 m wird Mais gesät und pre-emergence mit dem erfindungsgemäßen, den Wirkstoff in racemer Form enthaltenden 50 EC Präparat gemäß Beispiel 8 behandelt, wobei 0,1, 1,0, 3,0 bzw. 5,0 kg Wirkstoff/ha Verwendung finden. Ein gleicher Versuch wird post-emergence mit der Dosis von 1,0 kg/ha vorgenommen. Die Spritzbrühe wird durch Verdünnen des Präparates mit Regenwasser hergestellt, auf 1 ha werden 500 l Spritzbrühe ausgebracht. Die Wirkstoffkonzentration der Spritzbrühe beträgt je nach der Dosis 0,02-1,0 %. Die Parzellen werden durch Hacken unkrautfrei gehalten. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

220 010

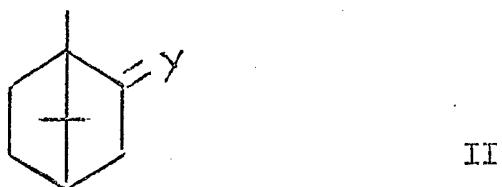
- 13 -

Art der Behandlung	Dosis kg/ha	Höhe %	Grüngewicht %	Kolbenertrag %
unbehandelte Kontrolle	-	100	100	100
pre-emergence	0,1	105	108	102
	1,0	121	127	118
	3,0	127	135	116
	5,0	115	115	107
post-emergence	1,0	116	120	109

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die raceme Form des erfindungsgemäßen Wirkstoffes bei Anwendung pre-emergence bereits in einer Dosis von 0,1 kg/ha wirksam ist, die günstigere Wirkung jedoch im Dosisbereich von 1 bis 3 kg/ha erreicht wird. Bei Anwendung von 1 bis 3 kg/ha sind die Pflanzen um 21 bis 27 % höher, ihr Grüngewicht ist um 27-35 %, der Ertrag an Maiskolben um 16 bis 18 % größer, als dies bei der unbehandelten Kontrolle der Fall ist. Bei Anwendung postemergence sind im Falle gleicher Mengen (1,0 kg/ha) die Ergebnisse etwas schwächer.

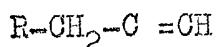
Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von racemen oder optisch aktivem 2-(Propargyloxyimino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo [2.2.1] heptan der Formel I, gekennzeichnet dadurch, daß man ein racemes oder optisch aktives 1,7,7-Trimethyl-bicyclo [2.2.1]heptan-Derivat der allgemeinen Formel II



worin

Y für Sauerstoff, Schwefel oder eine Oximgruppe steht, mit einem Propinderivat der allgemeinen Formel III oder seinen Säureadditionssalzen



III

worin

R für Halogen oder Aminooxygruppe steht mit der Einschränkung, daß wenn Y eine Oximgruppe, R Halogen ist bzw., daß wenn R eine Aminooxygruppe ist Y für Sauerstoff oder Schwefel steht, umsetzt und das erhaltene Produkt gewünschtenfalls aus dem Reaktionsgemisch isoliert und das raceme Produkt gewünschtenfalls in die optisch aktiven Isomeren zerlegt.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines Kondensationsmittels und eines Lösungsmittels vornimmt.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, g e k e n n z e i c h -
n e t dadurch, daß man im Falle von Verbindungen der
allgemeinen Formel II, in denen Y für Sauerstoff oder
Schwefel steht, als Kondensationsmittel eine organi-
sche Base, vorzugsweise Pyridin, verwendet.

4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, g e k e n n z e i c h -
n e t dadurch, daß man im Falle einer Verbindung der
allgemeinen Formel II. in der Y für eine Oximgruppe
steht, als Kondensationsmittel Alkalihydroxyde, mit
 C_{1-4} -Alkoholen gebildete Alkalialkoholate, Alkaliamide
oder Alkalihydride, vorzugsweise Natriumhydroxyd, Na-
triummethyle, Natriumamid oder Natriumhydrid, verwendet.

5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, g e k e n n -
z e i c h n e t dadurch, daß man als Lösungsmittel aro-
matische Kohlenwasserstoffe, aliphatische oder cyclische
Äther mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, dipolar-aprotische
Lösungsmittel, Alkanole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet.

6. Verfahren nach Punkt 5, g e k e n n z e i c h n e t
dadurch, daß man als aromatischen Kohlenwasser-
stoff Benzol verwendet.

7. Verfahren nach Punkt 5, g e k e n n z e i c h n e t
dadurch, daß man als dipolar-aprotisches Lösungsmittel
Dimethylformamid verwendet.

8. Verfahren nach Punkt 5, g e k e n n z e i c h n e t
dadurch, daß man als Alkanol mit 1 bis 6 Kohlenstoffato-
men Methanol oder Äthanol verwendet.

9. Verfahren nach Punkt 5, g e k e n n z e i c h n e t
dadurch, daß man als Lösungsmittel ein Gemisch aus Xylol
und Dimethylformamid im Verhältnis 10:1 bis 1:10 ver-
wendet.