



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.06.76 (P. 190257)

Pierwszeństwo: 09.06.75 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 14.03.77

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.² C07D 271/06

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Északmagyarországi Vegyiművek, Sajóbábony
(Węgry)

Sposób wytwarzania nowych podstawionych 1,2,4-oksadiazolidynonów-3

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych podstawionych 1,2,4-oksadiazolidynonów-3.

Sposób według wynalazku wytwarzania nowych, podstawionych 1,2,4-oksadiazolidynonów-3 o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę fenyłową lub naftylową, ewentualnie podstawioną jednym lub dwoma atomami chlorowca, grupą alkilową lub alkoksylową zawierającą 1—4 atomy węgla lub grupą nitrową, R₂ i R₃ są jednakowe lub różne i oznaczają prostolancuchową lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, grupę aryłową, grupę -(CH₂)_n, tworzącą 5 lub 6 członowy pierścień, przy czym n oznacza liczbę całkowitą 4 lub 5, polega na tym, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z ketonem o ogólnym wzorze 3, w którym R₂ i R₃ mają wyżej podane znaczenie.

Reakcję związków o ogólnych wzorach 2 i 3 prowadzi się korzystnie w obojętnym rozpuszczalniku lub w ketonie jako rozpuszczalniku, w temperaturze pokojowej lub w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika albo ketonu, ewentualnie w obecności środków wiążących wodę. Niektóre z nowych związków otrzymanych sposobem według wynalazku wykazują działanie fitotoksyczne i można je stosować jako środki chwastobójcze. Inne związki stanowią aktywne środki grzybobójcze, a jeszcze inne są środkami owadobójczymi. Związki te są dobrze dającymi się zidentyfikować substancjami krystalicz-

2

nymi, które mogą być przekształcane w zwykłe preparaty, np. zwilżalny proszek, koncentraty dające się emulgować i zawiesiny wodne lub olejowe.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku dają się łatwo mleć i mieszać i łatwo przekształcać na środki ochrony roślin. Przykładowo miesza się ze sobą i miele 50 kg związku o ogólnym wzorze 1, 40 kg Ultrasilu (amorficzny dwutlenek krzemu), stanowiącego nośnik stały, 4 kg Totaniny B (proszek odpadowego ługu siarczynowego), 2 kg Tenciofix Lx-Special (oczyszczony proszek odpadowego ługu siarczynowego) stanowiące środki rozpraszające i 4 kg Tensopol SP-USP (siarczan alkoholu laurylowego) jako środek zwilżający. Otrzymuje się proszek zwilżalny o zawartości 50% substancji czynnej.

Zbadano aktywność grzybobójczą nowych pochodnych 1,2,4-oksadiazolidynonu-3. Utworzono 1% roztwór związków 4-(3-chlorofenylo)-5,5-dwumetylo-1,2,4-oksadiazolidynonu-3 (przykład III), 4-(4-chlorofenylo)-5,5-dwumetylo-1,2,4-oksadiazolidynonu-3 (przykład VIII) i 4-(4-metylofenylo)-5,5-dwumetylo-1,2,4-oksadiazolidynonu-3 (przykład XI) w sulfoleniu dwumetylu. Roztwór ten rozcieńczono i określono najmniejsze stężenie hamujące wzrost grzybów. Grzybami tymi były Alternaria tenuis, Fusarium culmorum, Botrytis allii. Testy przeprowadzono w naczyniach Petriego metodą dyfuzji na agarze, określając jako minimalne stężenie takie rozcieńczenie, które powodowało, że strefa zahamo-

wana pozostała niezmienną przez 72 godziny. Stwierdzono, że związek według przykładu III wykazuje jeszcze przy stężeniu 40 ppm działanie hamujące na *Alternaria tenuis*, związek według przykładu VIII powstrzymuje wzrost *Botrytis allii* przy stężeniu 100 ppm i *Fusarium culmorum* przy 20 ppm, a związek według przykładu XI — *Fusarium culmorum* przy stężeniu 50 ppm i *Alternaria tenuis* przy stężeniu 100 ppm.

Zbadano działanie chwastobójcze związków otrzymanych sposobem według wynalazku na roślinach jednoliściennych i dwuliściennych w traktowaniu przed wzejściem i po wzejściu. Stosowano zawierający 50% substancji czynnej, zwilżalny, proszkowy środek do opryskiwania w postaci zawiesiny wodnej w ilości 3 kg/hektar. Badano następujące chwasty:

Jednoliścienne: *Echinochloa crus-galli*, *Setaria viridis*.

Dwuliścienne: *Amaranthus retroflexus*, *Chenopodium album*.

Traktowanie przed wzejściem przeprowadzono przed ukazaniem się chwastów, a po wzejściu — w stadium 3—4 listków. Działanie sprawdzono po 28 dniach i określono liczbami 1—5, określającymi skuteczność.

Nr skuteczność %

1	0—20
2	21—40
3	41—60
4	61—80
5	81

Wyniki badania zestawiono w tablicy poniżej

Związek według przykładu	Skuteczność			
	Jednoliścienne		Dwuliścienne	
	przed wzejściem	po wzejściu	przed wzejściem	po wzejściu
I	4	2	3	1
II	5	2	4	2
VI	3	1	5	1
IX	4	2	3	1
X	4	2	4	1

Szczegóły sposobu według wynalazku wytwarzania nowych związków przedstawiono w poniższych przykładach.

Przykład I. Wytwarzanie 4-(3,4-dwuchlorofenylo)-5,5-dwumetylo-1,2,4-oksadiazolidynonu-3.

Mieszaninę 22,1 g (0,1 mola) N-(3,4-dwuchlorofenylo)-N'-hydroksymocznika i 130 g acetonu ogrzewa się mieszając i mieszaninę utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 15 minut. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się następnie do temperatury 0°C, wydzielone kryształy sączy się i mieszaninę przekrystalizowuje się z mieszaniny acetonu i eteru naftowego. Otrzymuje się 23,5 g krystalicznej substancji o temperaturze topnienia 73—75°C. Wydajność: 90%.

Analiza:

obliczono: % C 46 H 3,68 N 10,73 Cl 27,12
znaleziono: % C 45,84 H 4,03 N 10,42 Cl 26,98

Przykład II. Wytwarzanie 4-(3-chlorofenylo)-5,5-spiropięciometyleno-1,2,4-oksadiazolidynonu-3

18,6 g (0,1 mola) N-(3-chlorofenylo)-N'-hydroksymocznika rozpuszcza się w mieszaninie 60 g cykloheksanonu i 100 ml benzenu. Roztwór ogrzewa się w ciągu 5 godzin, mieszając, w kąpeli wodnej pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę reakcyjną zateża się pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość przekrystalizowuje z mieszaniny wody i metanolu. Otrzymuje się 22,6 g krystalicznej substancji o temperaturze topnienia 125°C. Wydajność: 85%.

Analiza:

obliczono: % C 58,54 H 5,67 N 10,51 Cl 13,29

znaleziono: % C 58,35 H 5,67 N 10,54 Cl 13,10

Przykład III. Wytwarzanie 4-(3-chlorofenylo)-5,5-dwumetylo-1,2,4-oksadiazolidynonu-3.

Mieszaninę 18,6 g (0,1 mola) N-(3-chlorofenylo)-N'-hydroksymocznika i 130 g acetonu miesza się przez 15 minut pod chłodnicą zwrotną w temperaturze kąpeli wodnej. Mieszaninę reakcyjną zateża się następnie i pozostałość przekrystalizowuje z mieszaniny acetonu i wody. Otrzymuje się 20,8 g krystalicznej substancji o temperaturze topnienia 84—85°C. Wydajność: 92%.

Analiza:

obliczono: % C 52,99 H 4,89 N 12,36 Cl 15,64

znaleziono: % C 52,63 H 4,60 N 12,28 Cl 15,53.

Przykład IV. Wytwarzanie 4-(3-chlorofenylo)-5,5-dwumetylo-1,2,4-oksadiazolidynonu-3.

Postępuje się jak w przykładzie III, jednak mieszając mieszaninę reakcyjną w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po przekrystalizowaniu otrzymuje się 20,3 g produktu o temperaturze topnienia 84—85°C. Wydajność 81%. Dane analizy są takie same jak w przykładzie III.

Przykład V. Wytwarzanie 4-(3-chlorofenylo)-5,5-dwuetylo-1,2,4-oksadiazolidynonu-3.

Mieszaninę 18,7 g N-(3-chlorofenylo)-N'-hydroksymocznika i 116 g dwuetyloketonu miesza się przez godzinę w temperaturze 90°C. Mieszaninę następnie odparowuje się i pozostałość przekrystalizowuje z mieszaniny metanolu i wody. Otrzymuje się 22,7 g krystalicznej substancji o temperaturze topnienia 82°C. Wydajność: 89%.

Analiza:

obliczono: % C 56,59 H 5,94 N 11,00 Cl 13,92

znaleziono: % C 56,61 H 6,07 N 11,27 Cl 13,60

Sposobem opisanym w powyższych przykładach wytwarza się również niżej podane związki:

Nr przykładu	Związek	Temperatura topnienia °C	Wydajność %
1	2	3	4
VI	4-fenylo-5,5-dwuetylo-1,2,4-oksadiazolidynon-3	109	81,5
VII	4-(2-chlorofenylo)-5,5-dwumetylo-1,2,4-oksadiazolidynon-3	82	78,0

1	2	3	4
VIII	4-(4-chlorofenylo)- -5,5-dwumetylo- -1,2,4-oksadiazoli- dynon-3	116	86,0
IX	4-(4-bromofenylo)- -5,5-dwumetylo- -1,2,4-oksadiazoli- dynon-3	135	91,5
X	4-(2-metylo)-5,5- -dwumetylo-1,2,4- -oksadiazolidynon-3	75	79,5
XI	4-(4-metylofenylo)- -5,5-dwumetylo- -1,2,4-oksadiazoli- dynon-3	112	87,5
XII	4-p-fluorofenylo- -5,5-dwumetylo- -1,2,4-oksadiazoli- dynon-3	78	68
XIII	4-fenylo-5,5-spiro- -czterometyleno- -1,2,4-oksadiazoli- dynon-3	135	74,5
XIV	4-p-metylofenylo- -5,5-dwuetylo-1,2,4- -oksadiazolidynon-3	68	70
XV	4-o-chlorofenylo- -5,5-spiro-pięcio- metyleno-1,2,4- oksadiazolidynon-3	52	82
XVI	4-o-metylofenylo- -5,5-spiro-pięcio- metyleno-1,2,4- oksadiazolidynon-3	63	80,3
XVII	4-m-metylofenylo- -5,5-spiro-cztero- metyleno-1,2,4- oksadiazolidynon-3	89	74,5

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych, podstawionych 1,2,4-oksadiazolidynonów-3 o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę fenylową lub naftylową, ewentualnie podstawioną jednym lub dwoma atomami chlorowca, grupą alkilową lub alkoksyłową zawierającą 1—4 atomy węgla lub grupą nitrową, R_2 i R_3 są jednakowe lub różne i oznaczają prostolaniczną lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, grupę aryłową, grupę $-(CH_2)_n$ tworzącą 5 lub 6 członowy pierścień, przy czym n oznacza liczbę całkowitą 4 lub 5, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z ketonem o ogólnym wzorze 3, w którym R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku lub ketonie w temperaturze pokojowej lub temperaturze wrzenia rozpuszczalnika lub ketonu, ewentualnie w obecności środka wiążącego wodę.

