

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68956

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,22

Zgłoszono: 12.IX.1968 (P 129 021)

Pierwszeństwo:

MKP C07c 131/02

Opublikowano: 31.XII.1973

Właściciel patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych acylowanych oksymów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych acylowanych oksymów o wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R_2 oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksyalilową o 3 atomach węgla, grupę pirydylową, grupę fenyłową ewentualnie podstawioną atomami chloru, grupami hydroksylowymi lub rodnikami metoksylowymi, grupę benzylową, fenyloetylenylową lub furfurylową, albo R_1 i R_2 razem z sąsiednim atomem węgla oznaczają cykloalifatyczny układ pierścieniowy o 5—12 atomach węgla.

Sposób wytwarzania nowych związków o wzorze 1 polega według wynalazku na tym, że izocyjanian ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenyłu-(5) o wzorze 2 poddaje się reakcji z oksymem o wzorze 3, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, ewentualnie o obecności środka sprzyjającego addycji i rozpuszczalnika organicznego.

Z opisu patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 156 781 znane są acylowane α -chlorowcooksmy o ogólnym wzorze 4 w którym R i R_1 oznaczają ewentualnie podstawione grupy alifatyczne, cykloalifatyczne, aryloalifatyczne lub aromatyczne, a R_2 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, stosowane do zwalczania fitopatogenicznych grzybów.

Nowe oksymy o wzorze 1 wykazują znakomite właściwości grzybobójcze i działają na liczne grzyby fitopatogeniczne. Te nowe substancje czynne stosuje

2

się również do zaprawiania materiału siewnego, przy czym nie wpływają one na jego zdolność kiełkowania.

Nowe związki wytworzone sposobem według wynalazku działają także jako substancje grzybobójcze systemiczne. Dzięki takim właściwościom tych związków, rośliny nimi traktowane są chronione przed porażeniem grzybami w ciągu dłuższego okresu czasu i w szerszym zakresie.

Sposób według wynalazku prowadzi się korzystnie w środowisku rozpuszczalnika obojętnego wobec reagentów. Do takich rozpuszczalników zalicza się np. węglowodory, takie jak benzen, toluen lub ksylen, etery i związki o charakterze eterów, takie jak eter etylowy, dioksan, czterowodorfuran lub jednometylowy eter glikolu etylenowego, chlorowanych węglowodorów, takich jak chlorek metylenu itd.

Reakcję addycji izocyjanianu z oksymem prowadzi się zasadniczo bez obecności środka sprzyjającego addycji. Jednakże w niektórych przypadkach, korzystne jest prowadzenie addycji w obecności zasad, np. w obecności trzeciorzędowych zasad organicznych, takich jak trójalkilamina, pirydyna, itd.

Do oksymów aldehydów i ketonów stosowanych jako substraty o wzorze 3 zaliczają się np. oksymy następujących aldehydów i ketonów: aceton, metyloetyloketon, keton butylowy, 1,1,1-dwumetoksybutanon-3, actofenon, keton benzylowoetylowy, pro-

piofenon, butyrofenon, benzaldehyd, aldehyd p-metoksybenzoesowy, aldehyd cynamonowy, aldehydy chlorowcobenzoesowe, wanilina, pirydylometanole, furfuroł, aldehyd izomasłowy, cyklopentanon, cykloheksanon, cykloheptanon, cyklooktanon, cyklododekanon, kamfora itd.

Izocyjaniań ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenyłu-(5) o wzorze 2, stosowany jako substrat w sposobie według wynalazku jest związkiem nowym, który otrzymuje się korzystnie sposobem Curtius'a na drodze rozkładu azydku kwasu ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylokarboksylowego-5. Azydek ten wytwarza się sposobem polegającym na tym, że kwas ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylokarboksylowy-5 przekształca się w chlorek kwasu karboksylowego, który poddaje się następnie reakcji z azydkiem metalu alkalicznego, albo ester alkilowy, taki jak ester metylowy lub etylowy kwasu ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylokarboksylowego-5 poddaje się reakcji z wodzianem hydrazyny i kwasem azotawym, korzystnie w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. Przekształcenie otrzymanego azydku w izocyjaniań zachodzi na drodze termicznego rozkładu azydku w środowisku rozpuszczalnika obojętnego wobec reagentów, np. w środowisku węglowodoru, takiego jak benzen, toluen, ksylen, lub w środowisku wysokowrzącego eteru, takiego jak dioksan. Azydek rozkłada się w temperaturze 20–180°C.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku. Części w tych przykładach oznaczają części wagowe, a temperaturę podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Wytwarzanie O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoił]-oksymu cykloheksanonu

7,5 części izocyjaniań ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenyłu-(5) oraz 5,3 części oksymu cykloheksanonu zadaje się 25 częściami objętościowymi czterowodorofuranu. Po 12 godzinnej reakcji odpędza się rozpuszczalnik, a pozostałość poddaje się destylacji. Otrzymany O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoił]-oksym cykloheksanonu wykazuje temperaturę wrzenia 132–145° pod ciśnieniem 0,07 mm Hg.

Izocyjaniań ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenyłu-(5) stosowany jako substrat wytwarza się w niżej podany sposób.

164 części znanego [porównaj H. K. Hall, I. org. Chem. 25, 42 (1960)] kwasu ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylokarboksylowego-5, 1000 części objętościowych benzenu i 4 części objętościowe pirydyny razem ogrzewa się lekko na łaźni parowej, po czym w ciągu 15 minut wkrapla się 250 części chlorku tionylu, a reakcja zachodzi samorzutnie z wywiązaniem gazowego SO₂. Po zakończeniu dodawania chlorku tionylu całość ogrzewa się na łaźni parowej. Następnie wszystkie produkty lotne w temperaturze pokojowej odpędza się pod zmniejszonym ciśnieniem wytworzonym za pomocą strumieniowej pompki wodnej. Do otrzymanej pozostałości dodaje się 200 części objętościowych eteru naftowego, mieszaninę pozostawia się w ciągu 30 minut i odsącza. Rozpuszczalnik odpędza się w parce.

Pozostałość stanowiącą chlorek kwasu ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylokarboksylowego-5 poddaje się destylacji, otrzymując 162,7 części (88,5% wydajności teoretycznej) produktu o temperaturze wrzenia 63–65°C pod ciśnieniem 2 mm Hg. 93,6 części azydku sodowego rozpuszcza się w 1720 częściach objętościowych 50% wodnego roztworu acetonu i roztwór chłodzi się do temperatury 0°.

Następnie w ciągu 5–10 minut dodaje się do całości 90 części wyżej otrzymanego chlorku kwasu ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylokarboksylowego-5. Reakcję prowadzi się, chłodząc z zewnątrz mieszaninę reakcyjną do temperatury 0–2°. Po zakończeniu wprowadzania chlorku kwasowego, całość miesza się w temperaturze 0° w ciągu 50 minut. Roztwór ekstrahuje się najpierw 1000 częściami objętościowymi ochłodzonego w lodzie benzenu, a następnie 300 częściami objętościowymi tak zimnego benzenu. Połączone ekstrakty benzenowe suszy się drobno sproszkowanym chlorkiem wapniowym w temperaturze 0–5°, po czym odsącza się chlorek wapniowy.

Przesącz ogrzewa się na łaźni parowej w ciągu 2,5 godzin, przy czym wywiązuje się azot i pieni się mieszanina reakcyjna. Następnie odparowuje się benzen. Otrzymany izocyjaniań ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenyłu-(5) wykazuje temperaturę wrzenia 70–75° pod ciśnieniem 3 mm Hg.

Przykład II. 254 części oksymu cykloheptanonu rozpuszcza się w 1000 częściach objętościowych czterowodorofuranu a 322 części izocyjaniań ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenyłu-(5) wkrapla się z taką szybkością, by temperatura reakcji nie przekroczyła temperatury 35°. Po pozostawieniu w temperaturze 25°C w ciągu 12 godzin, z całości odpędza się składniki lotne w temperaturze 40–50° pod ciśnieniem 15 mm Hg, a pozostałość poddaje się destylacji w wysokiej próżni. Otrzymany O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoił]-oksym cykloheptanonu wykazuje temperaturę wrzenia 110–130° pod ciśnieniem 0,04 mm Hg.

Przykład III. 7,1 części izocyjaniań ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenyłu-(5) w 25 częściach objętościowych czterowodorofuranu poddaje się reakcji z 6,1 częściami oksymu cyklooktanonu. Po 12 godzinnej reakcji odpędza się rozpuszczalnik. Po destylacji pozostałości, otrzymuje się 7,8 części (59% wydajności teoretycznej) O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoił]-oksymu cyklooktanonu o temperaturze wrzenia 85–100° pod ciśnieniem 0,04 mm Hg.

W sposób analogiczny jak w przykładach I–III, z równomolowych ilości izocyjaniań ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenyłu-(5) i odpowiednich oksymów ketonów oraz aldehydów, otrzymuje się niżej podane ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoił-oksymy:

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoił]-oksym acetonu o temperaturze wrzenia 81–90° pod ciśnieniem 0,2 Hg;

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoił]-oksym metyloetyloketonu o temperaturze wrzenia 62–63°C pod ciśnieniem 0,02 mm Hg;

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym ketonu butylowego o temperaturze wrzenia 121—129°C pod ciśnieniem 0,02 Hg;

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym dwumetoksybutanonu, nie dający się destylować, $n_D^{22} = 1,5098$;

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym acetofenonu o temperaturze wrzenia 118—125° pod ciśnieniem 0,02 mm Hg;

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym ketonu benzylowoetylowego o temperaturze wrzenia 135—146° pod ciśnieniem 0,02 mm Hg;

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym propiofenonu o temperaturze wrzenia 120° pod ciśnieniem 0,01 mm Hg (destylacja cząsteczkowa);

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym benzaldehydu nie dający się destylować, $n_D^{20} = 1,5520$;

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym aldehydu cynamonowego w postaci galaretowatej masy;

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym waniliny nie dający się destylować;

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym pirydyno(4)-metanolu nie dający się destylować;

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karba-

moilo]-oksym cyklopentanonu o temperaturze topnienia 65—67°C;

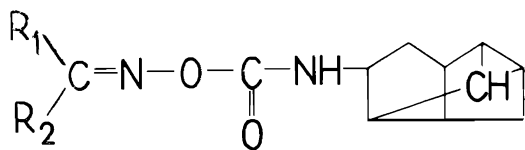
O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym cyklodekanonu nie dający się destylować, $n_D^{20} = 1,5302$;

O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym kamfory nie dający się destylować, oraz

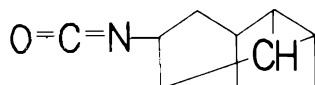
10 O-[ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)-karbamoilo]-oksym 3',4'-dichloroacetofenonu nie dający się destylować.

Zastrzeżenie patentowe

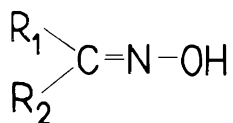
15 Sposób wytwarzania nowych acylowanych oksymów o wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R_2 oznacza rodnik alkilowy 1—4 atomach węgla, grupę alkoksyalکیلową o 3 atomach węgla, grupę pirydylową, grupę fenyłową ewentualnie podstawioną atomami chloru, grupami hydroksylowymi lub rodnikami metoksyłowymi, grupę benzyłową, fenyloetylenylową lub furfuryłową, albo R_1 i R_2 razem z sąsiednim atomem węgla oznaczają cykloalfatyczny układ pierścieniowy o 5—12 atomach węgla, **znamienny tym**, że izocyjanian ośmiowodoro-1,2,4-metenopentalenylo-(5)- o wzorze 2 poddaje się reakcji z oksymem o wzorze 3, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, ewentualnie w obecności środka sprzyjającego addycji i rozpuszczalnika organicznego.



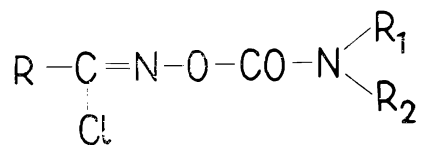
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4