

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

89 691

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 07.04.72 (P. 159185)

Pierwszeństwo: 24.02.72 Stany Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 15.11.73

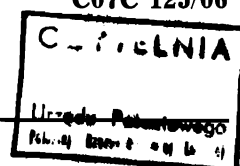
Opis patentowy opublikowano: 31.10.1977

MKP

C07c 131/00  
C07c 125/06

Int. Cl.<sup>2</sup>

C07C 131/00  
C07C 125/06



Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Diamond Shamrock Corporation, Cleveland, Ohio  
(Stany Zjednoczone Ameryki)

## Sposób wytwarzania nowych karbaminianów ketoksymów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych karbaminianów ketoksymów o działaniu owadobójczym, roztoczobójczym, w pewnych przypadkach nicieniobójczym, porównywalnym lub silniejszym od działania podobnych produktów handlowych.

Związki te przedstawione są ogólnym wzorem 5, w którym  $R_1$  oznacza atom wodoru, ewentualnie podstawiony niższy rodnik alkilowy, alkenylowy lub alkinyłowy albo grupę X, a  $R_2$  i  $R_3$  każdy oznacza atom wodoru, ewentualnie podstawiony niższy rodnik alkilowy, alkenylowy lub alkinyłowy, przy czym  $R_2$  i  $R_3$  razem mogą tworzyć pierścień cykloalifatyczny.  $R_4$  i  $R_5$  każdy oznacza atom wodoru,  $R_6$  oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, alkenylowy albo alkinyłowy, X oznacza atom chlorowca, grupę  $NO_2$ , CN, SCN,  $N_3$  albo grupę o wzorach  $SR_8$ ,  $S(O)R_8$ ,  $SO_2R_8$ ,  $OR_8$ ,  $OSO_2R_8$ ,  $NR_8R_9$ , w których  $R_8$  oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, alkenylowy lub alkinyłowy, ewentualnie podstawiony aryl, ewentualnie podstawiony karbamiyl, ewentualnie podstawiony acyl, przy czym niższe rodniki alkilowe lub alkenylowe mogą być podstawione grupą X o wyżej podanym znaczeniu, a  $R_9$  oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, przy czym  $R_8$ ,  $R_9$  i N w podstawniku  $NR_8R_9$  mogą tworzyć pierścień heterocykliczny. W wyżej podanych określeniach „niższy rodnik” oznacza rodnik zawierający do 7 atomów węgla.

2

W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 217 037 i 3 507 965 opisano związki wykazujące właściwości szkodnikobójcze. Związki te mają strukturę określoną wzorem 1, w którym X oznacza atom tlenu lub rodnik  $S(O)_n$ , przy czym n oznacza liczby całkowite 0—2, a wolne wartościowości są podstawione wodorem lub rodnikami węglowodorowymi. Oba opisy patentowe wymieniają jako związki korzystne aldoksymy o wzorze 1, w którym atom węgla ( $C_1$ ), połączony z rodnikiem oksymowym jest podstawiony atomem wodoru.

Związki ketoksymowe o wzorach 2 i 3 są znane i zasadniczo nie wykazujące właściwości szkodnikobójczych w porównaniu do aldoksymu o wzorze 4, znanego pod nazwą handlową „aldicarb” (Temik). Związek o wzorze 3 różni się od związku o wzorze 4 tym, że na miejsce wodoru w grupie aldehydowej związku o wzorze 4 jest podstawiony rodnik metylowy.

Sposób wytwarzania związków o wzorze 5 według wynalazku polega na reakcji izocyjanianu o wzorze  $R_6CNO$ , w którym  $R_6$  ma wyżej podane znaczenie z oksymem o wzorze 7, w którym  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  i X mają wyżej podane znaczenie. Oksym i izocyjanian poddaje się reakcji w obojętnym rozpuszczalniku organicznym w temperaturze 0—150°C, korzystnie 20—80°C, pod ciśnieniem 1—10 atmosfer, korzystnie 1—3 atmosfer. Ciśnienie re-

akcji zależy od temperatury reakcji, stężenia i prężności pary izocyjanianu.

Obojętny rozpuszczalnik organiczny używany do reakcji nie może zawierać rodników wodorotlenowych, aminowych lub innych, mogących reagować z rodnikiem izocyjanowym. Jako rozpuszczalniki obojętne stosuje się korzystnie węglowodory alifatyczne i aromatyczne, takie jak heksan, heptan, oktan, benzen, toluen, ksylen, etery, takie jak eter dwuetylowy, dwupropylowy, etylowopropylowy, estrы, takie jak octan etylu, propionian etylu, ketony, takie jak aceton, keton-metylowoetylowy, chlorowcopochodne węglowodorów, takie jak chlorek metylenu lub czterochloroetylen.

Reakcję korzystnie prowadzi się w obecności katalizatora — III-rzęd. aminy, takiej jak trójetylamina, N,N-dwumetyloanilina, w ilości 0,1-1,0% wagowych masy reagentów.

Stosunek molowy izocyjanianu do oksymu może się zmieniać od 0,1:1 do 10:1. Dla zapewnienia całkowitego przereagowania oksymu korzystny jest stosunek równomolowy lub niewielki nadmiar izocyjanianu. Czas trwania reakcji może się wahać od paru minut do kilku dni. Zwykle wystarcza 0,5-6 godzin.

Ciekłe lub stałe karbaminiany wytworzone sposobem według wynalazku wydzielają się z mieszaniny reakcyjnej znanymi metodami, na przykład przez usunięcie rozpuszczalnika i izocyjanianu za pomocą destylacji pod zredukowanym ciśnieniem. Aczkolwiek produkty otrzymuje się w postaci bardzo czystej, w razie potrzeby można je poddać dalszemu oczyszczeniu na drodze krystalizacji, destylacji, chromatografii absorpcyjnej lub innymi znanymi metodami.

Przykładowo przebieg reakcji przedstawiono na schemacie 1, na którym oksym o wzorze 7, w którym  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  i X mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z izocyjanianem o wzorze  $R_4NCO$ , w którym  $R_6$  ma wyżej podane znaczenie.

Korzystnie sposobem według wynalazku wytwarza się karbaminiany o wzorze 5, w którym  $R_2$  i  $R_3$  oznaczają niższy rodnik alkilowy, taki jak rodnik metylowy,  $R_1$  oznacza  $R_2$  albo X,  $R_4$  i  $R_5$  oznaczają atom wodoru, X oznacza grupę o wzorze  $S(O)_nR_6$ , w którym n oznacza liczby całkowite 0-2,  $R_6$  oznacza niższy rodnik alkilowy, taki jak metylowy,  $R_6'$  oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, taki jak metylowy, albo niższy rodnik alkenylowy.

Pochodne karbaminowe ketoksymów, takie jak karbaminiany o wzorze 6, wykazują właściwości szkodnikobójcze porównywalne z właściwościami szkodnikobójczymi pochodnej karbaminowej aldoksymu o wzorze 4, a równocześnie są dla ssaków znacznie mniej toksyczne od tej pochodnej.

Korzystnymi związkami wytworzonymi sposobem według wynalazku o wzorze 5 są pochodne karbaminianowe oksymów 1-hydrokarbylotio (lub 1-azydo) alkanonu-2, z których azot grupy karbaminianowej może być ewentualnie podstawiony 1-2 niższymi rodnikami alkilowymi, przy czym atom węgla ( $C_1$ ) podstawiony rodnikiem hydrokarbylotio lub azydowym nie może być dalej podstawiany,

a atom węgla ( $C_2$ ) niepodstawiony tymi rodnikami podstawia się korzystnie rodnikiem alkilowym, a najlepiej całkowicie alkiluje w celu uzyskania największego rozgałęzienia łańcucha.

Do drugiej korzystnej grupy związków wytworzonych sposobem według wynalazku o wzorze 5 można zaliczyć karbaminowe pochodne oksymów 1-hydrokarbylotio (lub 1-azydo) alkanonu, z których azot grupy karbaminianowej podstawia się ewentualnie 1-2 niższymi rodnikami alkilowymi, przy czym atom węgla ( $C_1$ ) podstawiony rodnikiem hydrokarbylotio lub azydowym nie może być dalej podstawiony, a atom węgla ( $C_2$ ) podstawia się korzystnie rodnikiem X, a najlepiej całkowicie alkiluje się w celu uzyskania największego rozgałęzienia łańcucha.

Pochodne ketoksymowe o wzorze 5 mogą występować w dwóch formach przestrzennych syn i anty, odpowiadających izomerom cis i trans, których występowanie uwarunkowane jest istnieniem podwójnego wiązania oksymowego.

Ketoksymy, produkty pośrednie przy wytwarzaniu związków o wzorze 5, wytwarza się znanymi sposobami, takimi jak reakcja ketonu z hydroksyloaminą w wodnym roztworze etanolu. Hydrokarbyloksy- lub tioketony wytwarza się przez reakcję chlorowcopochodnych ketonów z merkaptanami lub alkoholami w obecności środków pochłaniających kwas, takich jak alkarfolan sodu. Związki zawierające wiązania sulfinyłowe wytwarza się przez utlenienie odpowiednich związków zawierających wiązania siarczkowe za pomocą nadjodanu sodowego lub nadtlenku wodoru.

Dla pełniejszego zrozumienia sposobu według wynalazku podano następujące przykłady. Widmo w podczerwieni dla każdego produktu jest zgodne z przypisanym wzorem. O ile nie podano inaczej, wszystkie udziały procentowe, stosunki i ilości przytoczone w przykładach są wyrażone w jednostkach wagowych. Podobnie, o ile nie podano inaczej, temperatury są wyrażone w °C.

Przykłady I-IV dotyczą wytwarzania półproduktów, a pozostałe przykłady V-XI wytwarzania karbaminianów.

Przykład I. Wytwarzanie 3,3-dwumetylo-1-III-rzęd.-butylotiobutanonu-2.

Do roztworu 5,8 g (0,25 mola) metalicznego sodu w 175 ml absolutnego etanolu dodaje się kroplami 24,4 g (0,27 mola) 2-metylopropanotiolu-2. Roztwór ogrzewa się mieszając w ciągu 20 minut, chłodzi i wkrapla 44,8 g (0,25 mola) 1-bromopinakolinę, wytworzonej sposobem opisanym w J. Am. Chem. Soc., 74, 4507 (1952). Mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 minut, chłodzi i wylewa do 200 g wody z lodem, po czym wysyca chlorkiem sodu i ekstrahuje czterema porcjami eteru. Połączone wyciągi eterowe osusza się nad bezwodnym siarczanem magnezowym, odsącza i odpędza rozpuszczalnik. Żądany produkt otrzymuje się za pomocą destylacji pozostałości w krótkiej kolumnie Vigreux. W tabelicy I podano właściwości tego oraz innych ketonów o wzorze 8, wytworzonych analogicznym sposobem, przy użyciu odpowiednich merkaptanów

i  $\alpha$ -chlorowcoketonów, a poniżej zestawiono ich nazwy.

1. 3,3-dwumetylo-1-metylotiobutanon-2
2. 1-karbometyloksymetylotio-3,3-dwumetylobutanon-2
3. 1-metylotiopropanon-2
4. 3-metylo-3-metylotiobutanon-2
5. 1-izopropylotio-3,3-dwumetylobutanon-2
6. 3,3-dwumetylo-1-III-rzęd.butylotio-3,3-dwumetylobutanon-2
7. 1-izobutylotio-3,3-dwumetylobutanon-2
8. 1-allylotio-3,3-dwumetylobutanon-2
9. 1-benzylotio-3,3-dwumetylobutanon-2
10. 3,3-dwumetylo-1-fenylotio-3,3-dwumetylobutanon-2
11. 1,3-dwumetylotio-3-metylobutanon-2
12. 3,3-dwumetylo-1-fenoksybutanon-2
13. 1,3-dwumetylotiopropanon-2
14. 3-metylo-1-metylotiobutanon-2
15. 3,3-dwumetylo-1-n-propylotio-3,3-dwumetylobutanon-2
16. 1-etylotio-3,3-dwumetylobutanon-2

5

10

15

17. 1-metylotiobutanon-2
18. 3,3-dwumetylo-1-metylotioheksanon-2
19. 4,4-dwumetylo-1-metylotiopentanon-3
20. 1-chloro-4,4-dwumetylopentanon-8
21. 1-metylo-1-metylotioacetylocykloheksan
22. metyloacetylocykloheksan
23. metyloacetylocyklopropan
24. 4,4-dwumetylo-1-metylotiopentanon-2
25. 4-metylo-1-metylotiopentanon-2
26. 1-metylotiopentanon-2
27. 1,1-dwumetylotio-3,3-dwumetylobutanon-2
28. 1-(2-etylotioetylotio)-3,3-dwumetylobutanon-2
29. 1-metoksy-3,3-dwumetylobutanon-2
30. 1-(3,3,3-trójfluoropropylotio)-3,3-dwumetylobutanon-2
31. 1-(3,3,3-trójchloropropylotio)-3,3-dwumetylobutanon-2
32. 3,3-dwumetylo-1-(2-fenyletylotio)-butanon-2
33. 3,3-dwumetylo-1-propargilotiobutanon-2

Tablica I  
Związki o wzorze 8

| Lp. | R <sub>1</sub>         | R <sub>2</sub>    | R <sub>3</sub>     | X                                                    | Tempera-<br>tura<br>wrzenia<br>°C/mm Hg | Współ-<br>czynnik<br>załamania<br>światła/°C | Wydaj-<br>ność<br>w % | Analiza elementarna |                  |
|-----|------------------------|-------------------|--------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|---------------------|------------------|
|     |                        |                   |                    |                                                      |                                         |                                              |                       | Obliczono           | Znaleziono       |
| 1   | 2                      | 3                 | 4                  | 5                                                    | 6                                       | 7                                            | 8                     | 9                   | 10               |
| 1   | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> S-                                   | 73/9,3                                  | 1,4650/24                                    | 62                    |                     |                  |
| 2   | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> OCOCH <sub>2</sub> S-                | 94/9,8                                  | 1,4720/24                                    | 64                    | C 52,9<br>H 7,9     | C 52,6<br>H 7,5  |
| 3   | H-                     | H-                | H-                 | CH <sub>3</sub> S-                                   | 63—64/29                                | 1,4691/24                                    | 45                    | C 46,1<br>H 7,7     | C 46,9<br>H 7,9  |
| 4   | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> S- | H-                                                   | 48/8,1                                  | 1,4625/24                                    | 57                    | C 54,5<br>H 9,2     | C 54,2<br>H 9,2  |
| 5   | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> S- | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHS-                 | 96/8,9                                  | 1,4568/24                                    | 68                    | C 62,0<br>H 10,4    | C 61,8<br>H 10,2 |
| 6   | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CS-                  | 84—92/9,8                               | 1,4593/24                                    | 67                    | C 63,8<br>H 10,7    | C 63,6<br>H 10,6 |
| 7   | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> S- | 101/9,8                                 | 1,4592/24                                    | 62                    | C 63,8<br>H 10,7    | C 63,1<br>H 10,8 |
| 8   | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> S-                | 58—9/1,2                                | 1,4762/24                                    | 24                    | C 62,7<br>H 9,4     | C 62,8<br>H 9,1  |
| 9   | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> S-     | 104,5—106/<br>0,5—0,6                   | 1,5306/24                                    | 57                    | C 70,2<br>H 8,2     | C 70,9<br>H 9,0  |
| 10  | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-                     | 102/0,5                                 | 1,5425/24                                    | 38                    | C 69,2<br>H 7,7     | C 70,0<br>H 7,7  |
| 11  | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> S- | CH <sub>3</sub> S-                                   | 91—95/3,9                               | 1,5138/23                                    | 56                    | C 47,2<br>H 7,9     | C 46,8<br>H 7,8  |
| 12  | (a) CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-                     | 106—108/1,8                             | 1,5036/23                                    | 72                    | —                   | —                |
| 13  | (b) CH <sub>3</sub> S- | H-                | H-                 | CH <sub>3</sub> S-                                   | 108/9,5                                 | 1,5302/24                                    | 27                    | —                   | —                |
| 14  | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | H-                 | CH <sub>3</sub> S-                                   | 61/8                                    | —                                            | 48                    | C 54,6<br>H 9,1     | C 54,9<br>H 9,7  |
| 15  | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-   | 49/0,3                                  | 1,4617/24                                    | 50                    | C 62,0<br>H 10,4    | C 61,7<br>H 10,3 |
| 16  | CH <sub>3</sub> -      | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S-                     | 58/2,1                                  | 1,4609/25                                    | 55                    | —                   | —                |
| 17  | CH <sub>3</sub> -      | H-                | H-                 | CH <sub>3</sub> S-                                   | 50/5                                    | —                                            | —                     | C 50,8<br>H 8,5     | C 50,7<br>H 8,5  |

c.d. tablicy I

| Lp. | R <sub>1</sub>                                    | R <sub>2</sub>    | R <sub>3</sub>    | X                                                                         | Tempera-<br>tura<br>wrzenia<br>°C/mm Hg | Współ-<br>czynnik<br>załamania<br>światła/°C | Wydaj-<br>ność<br>w % | Analiza elementarna |                  |
|-----|---------------------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|---------------------|------------------|
|     |                                                   |                   |                   |                                                                           |                                         |                                              |                       | Obliczono           | Znaleziono       |
| 1   | 2                                                 | 3                 | 4                 | 5                                                                         | 6                                       | 7                                            | 8                     | 9                   | 10               |
| 18  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> S-                                                        | 59/0,2                                  | —                                            | —                     | C 62,0<br>H 10,4    | C 62,3<br>H 10,7 |
| 19  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> -                                        | 70/1,6                                  | 1,4623/24,5                                  | 30                    | C 59,9<br>H 10,1    | C 60,1<br>H 10,0 |
| 20  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-                | H-                | H-                | Cl                                                                        | 63—65/10                                | 1,4347/24,5                                  | 76                    | C 57,4<br>H 8,7     | C 56,6<br>H 8,6  |
| 21  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -                |                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> S-                                                        | 86—87/0,8                               | 1,4954/24                                    | 29                    | C 64,5<br>H 9,6     | C 64,0<br>H 9,6  |
| 22  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -                |                   | H-                | CH <sub>3</sub> S-                                                        | 88—89/0,6                               | 1,4970/24                                    | 37                    | C 62,7<br>H 9,4     | C 63,0<br>H 8,6  |
| 23  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -                |                   | H-                | CH <sub>3</sub> S-                                                        | 71—74/7,8                               | 1,4980/22,5                                  | 71                    | C 55,4<br>H 7,7     | C 55,6<br>H 7,9  |
| 24  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-                | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> S-                                                        | 68/4,8                                  | 1,4600/22                                    | 66                    | C 59,9<br>H 10,0    | C 59,0<br>H 9,8  |
| 25  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-               | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> S-                                                        | 81/9,3                                  | 1,4610/23                                    | 76                    | (c)                 |                  |
| 26  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -                 | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> S-                                                        | 72/7,8                                  | 1,4645/22                                    | 78                    | C 54,5<br>H 9,2     | C 53,3<br>H 8,9  |
| 27  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | (e)                                                                       | (f)                                     | —                                            | —                     | C 50,0<br>H 8,4     | C 49,7<br>H 8,4  |
| 28  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> S- | 110/0,3                                 | 1,5025/24                                    | 65                    | C 54,8<br>H 8,7     | C 54,6<br>H 9,2  |
| 29  | (d) CH <sub>3</sub> -                             | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> O-                                                        | 78/47                                   | 1,4136/23                                    | 57                    | C 64,5<br>H 10,8    | C 64,3<br>H 10,8 |
| 30  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-                        | 60/0,08                                 | 1,4253/24                                    | 40                    | C 47,4<br>H 6,6     | C 47,6<br>H 6,6  |
| 31  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | Cl <sub>2</sub> COH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-                       | 113/0,1                                 | 1,5053/24                                    | 39                    | C 40,0<br>H 5,4     | C 40,2<br>H 5,5  |
| 32  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-          | 128/0,06                                | 1,5300/24                                    | 61                    | C 71,2<br>H 8,5     | C 71,1<br>H 8,4  |
| 33  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | HC=CCH <sub>2</sub> S-                                                    | 72/0,08                                 | 1,5112/24                                    | 14                    | C 63,5<br>H 8,2     | C 63,3<br>H 8,2  |

a) J. Am. Chem. Soc., 77, 3272 (1955)

b) Arkivi Kemi, 5, 533 (1953) i CA 48: 9321 (1954)

c) Ann, 672, 156 (1964)

d) J. Am. Chem. Soc., 72, 5161 (1950)

e) X<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>

f) temperatura topnienia = 50—51°C

Przykład II. Wytwarzanie oksymu 3,3-dwumetylo-1-III-rzęd.butylotiobutanonu.

Roztwór 27 g (0,14 mola) 3,3-dwumetylo-1-III-rzęd.butylotiobutanonu-2, 19,5 g (0,28 mola) chłorowodoru hydroksyloaminy i 14,8 g (0,14 mola) bezwodnego węgla sodowego w mieszaninie z 200 ml 95% etanolu i 110 ml wody utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 19,5 godzin, po czym odpędza części lotne w wyparce obrotowej. Otrzymany szlam odsącza się, używając oksym w postaci osadu o barwie białej.

Właściwości tego oksymu i podobnych związków o wzorze 9, wytworzonych analogicznym sposobem podano w tablicy II, a ich nazwy poniżej. Oksymy ciekłe wydziela się przez ekstrakcję octanem etylu pozostałości po odpędzeniu części lotnych i następnie odpędzenie rozpuszczalnika z osuszonego wyciągu.

34. oksym 3,3-dwumetylo-1-metylotiobutanonu-2

35. oksym 1-karbometoksymetylotio-3,3-dwumetylobutanonu-2

36. oksym 3-metylo-3-metylotiobutanonu-2

37. oksym 1-metylotiopropionu-2  
 38. oksym 3,3-dwumetylo-1-III-rzęd.butylotiobutanonu-2  
 39. oksym 1-izopropylotio-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 40. oksym 1-izobutylotio-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 41. oksym 1-benzylotio-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 42. oksym 3,3-dwumetylo-1-fenylotiobutanonu-2  
 43. oksym 3,3-dwumetylo-1-fenoksybutanonu-2  
 44. oksym 1,3-dwumetylo-tiopropionu-2  
 45. oksym 1-hydroksy-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 46. oksym 1-etylotio-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 47. oksym 3,3-dwumetylo-1-n-propylotiobutanonu-2  
 48. oksym 1-allylotio-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 49. oksym 1-metylotiobutanonu-2  
 50. oksym 3,3-dwumetylo-1-metylotioheksanonu-2  
 51. oksym 1,3-dwumetylotio-3-metylobutanonu-2  
 52. oksym 1-chloro-4,4-dwumetylobutanonu-2  
 53. oksym 4,4-dwumetylo-1-metylotiopentanonu-3

54. oksym metylotioacetylocykloheksanonu  
 55. oksym 1-metylo-1-metylotioacetyloheksanu  
 56. oksym 1-chloro-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 57. oksym metylotioacetylocyklopropanu  
 58. oksym 1,1-etylenodwutio-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 59. oksym 4,4-dwumetylo-1-metylotiopentanonu-2  
 60. oksym 3,3-dwumetylo-1-metylotiopentanonu-2  
 61. oksym 3,3-dwumetylo-1-metylosulfonylobutanonu-2  
 62. oksym 3,3-dwumetylo-1-metylosulfinylobutanonu-2  
 63. oksym 1-metylotiopentanonu-2  
 64. oksym 4-metylo-1-metylotiopentanonu-2  
 65. oksym 1-metoksy-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 66. oksym 1-etoksy-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 67. oksym 1-(2-etylotioetylo)-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 68. oksym 1-(3,3,3-trójjfluoropropilo)-3,3-dwumetylobutanonu-2  
 69. oksym 3,3-dwumetylo-1-(2-fenyletylotio)butanonu-2

Tablica II  
 Związki o wzorze 9

| Lp. | R <sub>1</sub>     | R <sub>2</sub>    | R <sub>3</sub>     | X                                                    | Temperatura topnienia °C | Wydajność w % | Analiza elementarna      |                          |
|-----|--------------------|-------------------|--------------------|------------------------------------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
|     |                    |                   |                    |                                                      |                          |               | Obliczono                | Znaleziono               |
| 1   | 2                  | 3                 | 4                  | 5                                                    | 6                        | 7             | 8                        | 9                        |
| 34  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> S-                                   | (a)                      | 92            | —                        | —                        |
| 35  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> OCOCH <sub>2</sub> S-                | —                        | 87            | C 49,3<br>H 7,7<br>N 6,4 | C 49,4<br>H 7,7<br>N 6,2 |
| 36  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> S- | H-                                                   | 75—76 (b)                | 81            | —                        | —                        |
| 37  | H-                 | H-                | H-                 | CH <sub>3</sub> S-                                   | (c)                      | 79            | C 40,3<br>H 7,6          | C 40,7<br>H 7,6          |
| 38  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CS-                  | 120—121                  | 75            | C 59,1<br>H 10,4         | C 59,1<br>H 10,4         |
| 39  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHS-                 | 51—52                    | 63            | C 57,1<br>H 10,1         | C 56,5<br>H 9,5          |
| 40  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> S- | (d)                      | 38            | C 59,1<br>H 10,4         | C 59,2<br>H 10,5         |
| 41  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> S-     | 84—87                    | 100           | C 65,8<br>H 8,1          | C 65,6<br>H 9,2          |
| 42  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-                     | 83—84                    | 29            | C 64,5<br>H 7,7          | C 64,1<br>H 8,0          |
| 43  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-                     | 104—105                  | 83            | C 69,5<br>H 8,3<br>N 6,8 | C 70,1<br>H 8,3<br>N 6,9 |
| 44  | CH <sub>3</sub> S- | H-                | H-                 | CH <sub>3</sub> S-                                   | (e)                      | 89            | C 36,3<br>H 6,7<br>N 8,5 | C 36,4<br>H 6,4<br>N 8,5 |
| 45  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | HO-                                                  | 87—88                    | 87            | —                        | —                        |
| 46  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S-                     | 71—72 (f)                | 96            | N 8,0                    | N 7,9                    |
| 47  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-   | (g)                      | 92            | N 7,4                    | N 7,3                    |
| 48  | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -  | CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> S-                | 57—58                    | 56            | N 7,5                    | N 7,3                    |
| 49  | CH <sub>3</sub> -  | H-                | H-                 | CH <sub>3</sub> S-                                   | —                        | —             | N 10,5                   | N 10,4                   |

| Lp. | R <sub>1</sub>                                    | R <sub>2</sub>    | R <sub>3</sub>    | X                                                                         | Temperatura<br>topnienia<br>°C | Wydajność<br>w % | Analiza elementarna      |                          |
|-----|---------------------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|
|     |                                                   |                   |                   |                                                                           |                                |                  | Obliczono                | Znaleziono               |
| 1   | 2                                                 | 3                 | 4                 | 5                                                                         | 6                              | 7                | 8                        | 9                        |
| 50  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> S-                                                        | (h)                            | —                | N 7,4                    | N 7,4                    |
| 51  | CH <sub>3</sub> S-                                | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> S-                                                        | 70—75                          | 75               | C 43,5<br>N 7,8          | C 42,8<br>N 7,8          |
| 52  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-                | H-                | H-                | Cl                                                                        | (i)                            | 38               | C 51,4<br>H 8,6<br>N 3,6 | C 50,7<br>H 8,4<br>N 8,1 |
| 53  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> -                                        | 84                             | 73               | N 8,0                    | N 8,1                    |
| 54  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -                |                   | H-                | CH <sub>3</sub> S-                                                        | 63—4                           | 64               | C 57,7<br>H 9,2<br>N 7,5 | C 57,5<br>H 9,0<br>N 7,4 |
| 55  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -                |                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> S-                                                        | (j)                            | 63               | C 59,7<br>H 9,5<br>N 7,0 | C 54,8<br>H 9,5<br>N 7,0 |
| 56  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | Cl                                                                        | 102—3                          | 37               | C 48,2<br>H 8,1<br>N 9,4 | C 48,3<br>H 8,1<br>N 9,5 |
| 57  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -                |                   | H-                | CH <sub>3</sub> S-                                                        | (k)                            | 95               | N 9,7                    | N 9,5                    |
| 58  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | (l)                                                                       | 117                            | 33               | N 6,8                    | N 7,2                    |
| 59  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-                | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> S-                                                        | (m)                            | 50               | C 54,8<br>H 9,8          | C 54,6<br>H 9,8          |
| 60  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> S-                                                        | (n)                            | 50               | C 54,8<br>H 9,8          | C 54,4<br>H 9,7          |
| 61  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> -                                         | 73—5                           | 40               | N 7,3                    | N 7,2                    |
| 62  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> S(O)-                                                     | 104—6                          | 35               | C 47,4<br>H 8,5<br>N 7,9 | C 47,3<br>H 8,3<br>N 7,9 |
| 63  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -                 | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> S-                                                        | (o)                            | 72               | C 49,0<br>H 8,9<br>N 9,5 | C 49,0<br>H 8,9<br>N 9,3 |
| 64  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-               | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> S-                                                        | (p)                            | 93               | C 52,1<br>H 9,4<br>N 8,7 | C 51,5<br>H 9,4<br>N 8,2 |
| 65  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> O-                                                        | (q)                            | 45               | C 57,9<br>H 10,4         | C 57,6<br>H 9,9          |
| 66  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-                                        | (r)                            | 74               | N 8,8                    | N 8,6                    |
| 67  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> S- | 42—5                           | 81               | C 51,1<br>H 9,0<br>N 6,0 | C 51,1<br>H 8,9<br>N 5,8 |
| 68  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | F <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-                        | 41—3                           | 89               | C 44,4<br>H 6,6          | C 45,0<br>H 6,7          |
| 69  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-          | 48—50                          | 98               | C 66,9<br>H 8,4          | C 67,8<br>H 8,5          |

a)  $n_D^{25}$  1,4965

b) J. Agr. Food Chem., 14, 356 (1966)

c)  $n_D^{24}$  1,5150

d) temperatura wrzenia 104°C/0,8 mm Hg

e)  $n_D^{24}$  1,5592

f) Beilstein II 424

g)  $n_D^{24}$  1,4879

h)  $n_D^{24}$  1,4863

i) temperatura wrzenia 76—77°C/1,3 mm Hg

j)  $n_D^{24}$  1,5164

k)  $n_D^{23}$  1,5340

l) X<sub>2</sub> = -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-

m)  $n_D^{23}$  1,4884

n) temperatura wrzenia 95°C/0,7 mm Hg;  $n_D^{23}$  1,4948

o)  $n_D^{24}$  1,5010

p)  $n_D^{20}$  1,4952

q)  $n_D^{24}$  1,4460

x)  $n_D^{24}$  1,4420

Przykład III. Wytwarzanie oksymu 1-bromo-3,3-dwumetylobutanonu-2.

90 g (0,5 mola) 1-bromo-3,3-dwumetylobutanonu-2 dodaje się do chłodzonego w wodzie z lodem roztworu 69,5 g (1,0 mola chlorowodoru hydroksyloaminy w 100 ml wody, po czym dodaje się 100 ml 95% etanolu, miesza w ciągu 16 godzin i pozostawia aż do ogrzania do temperatury pokojowej. Wytworzony szlam o barwie białej odsącza się, osad przemywa wodą i suszy, otrzymując 55 gżądanego związku, topniejącego w temperaturze 111–112°C.

Analiza elementarna. Dla  $C_6H_{12}NBrO$

Obliczono: N — 7,2%; Br — 41,2%

Znaleziono: N — 7,1%; Br — 42,4%

Przykład IV. Wytwarzanie oksymu 3,3-dwumetylo-1-nitrobutanonu-2.

Do roztworu 18,2 g (0,26 mola) azotynu sodu w 130 ml sulfotlenku dwumetylu dodaje się porcjami, mieszając 29,0 g (0,15 mola) oksymu 1-bromo-3,3-dwumetylobutanonu-2. Ponieważ reakcja jest lekko egzotermiczna, stosuje się zewnętrzne chłodzenie, utrzymując temperaturę poniżej 27°C. Dla umożliwienia mieszania wprowadza się dodatkowo rozpuszczalnik. Po 20 godzinach mieszania roztwór wlewa się do wody z lodem. Wytworzony osad odsącza się, otrzymując 10 g produktu o temperaturze topnienia 115–120°C. Produkt ten przekształca się z gorącej mieszaniny benzenu i eteru naftowego, otrzymując 7 g kryształów o barwie białej, topniejących w temperaturze 124–125°C.

Analiza elementarna. Dla  $C_6H_{12}N_2O_3$

Obliczono: C — 45,0%; H — 7,6%

Znaleziono: C — 45,2%; H — 7,8%

Wytwarzanie karbaminianów o wzorze 5.

Przykład V. Wytwarzanie 3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-III-rzęd.butylotiobutanu.

Roztwór 4,7 g (0,023 mola) oksymu 3,3-dwumetylo-1-III-rzęd.butylotiobutanonu-2, 1,4 g (0,025 mola) izocyjanianu metylu i trzy krople trójetyloaminy w 35 ml bezwodnego eteru utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 16,5 godziny, po czym odpędza części lotne w wyparce obrotowej, otrzymując żądany produkt w postaci osadu o barwie białej. Właściwości tego karbaminianu i podobnych związków o wzorze 5, przedstawionych wzorem 10, wytworzonych analogicznym sposobem podano w tablicy III, a poniżej zestawiono ich nazwy.

70. 3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-metylotiobutan

71. 2,2-dwumetylo-3-metylokarbamylizonitrozo-butan

72. 1-karbometoksymetylotio-3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-butan

73. 3-metylo-2-metylokarbamylizonitrozo-3-metylotiobutan

74. 2-metylokarbamylizonitrozo-1-metylotiopropan

75. 3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-III-rzęd.butylotiobutan

76. 1-izopropylotio-3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-butan

77. 1-izobutylotio-3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-butan

78. 1-benzylotio-3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-butan

5 79. 3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-fenylotiobutan

80. 2-etylokarbamylizonitrozo-3,3-dwumetylo-1-metylotiobutan

10 81. 2-allylokarbamylizonitrozo-3,3-dwumetylo-1-metylotiobutan

82. 3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-fenoksybutan

83. 1-bromo-3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-butan

15 84. 1,3-dwu(metylotio)-2-metylokarbamylizonitropropan

85. 1-etylotio-3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-butan

20 86. 3-metylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-metylobutan

87. 3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-metylokarbamylizonitrozo-butan

88. 1-allylotio-3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-butan

25 89. 2-metylokarbamylizonitrozo-1-metylotiobutan

90. 3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-n-propylotiobutan

30 91. 3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-metylotioheksan

92. 1,3-dwu(metylotio)-3-metylo-2-metylokarbamylizonitrozo-butan

35 93. 2,2-dwumetylo-3-metylokarbamylizonitrozo-4-metylotiopentan

94. 1-chloro-4,4-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-pentan

95. 4,4-dwumetylo-3-metylokarbamylizonitrozo-1-metylotiopentan

40 96. 1-cykloheksylo-1-metylokarbamylizonitrozo-2-metylotioetan

97. 1-(1-metylocykloheksylo)-1-metylokarbamylizonitrozo-2-metylotioetan

98. 1,1-etylenodwutio-3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-butan

45 99. 1-cyklopropylo-1-metylokarbamylizonitrozo-2-metylotioetan

100. 4,4-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-metylotiopentan

50 101. 3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-metylotiopentan

102. 1-chloro-3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-butan

103. 1-cyklopropylo-1-etylokarbamylizonitrozo-2-metylotioetan

55 104. 1-allylokarbamylizonitrozo-1-cyklopropylo-2-metylotioetan

105. 3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-metylosulfonylobutan

60 106. 2-metylokarbamylizonitrozo-1-metylotiopentan

107. 4-metylo-2-metylokarbamylizonitrozo-1-metylotiopentan

65 108. 2-allylokarbamylizonitrozo-4-metylo-1-metylotiopentan

109. 2-allilokarbamyloizonitrozo-1-metylotiopen-tan

110. 2-allilokarbamyloizonitrozo-3,3-dwumetylo-1-(2-metylotioetylotio)butan

111. 1-metoksy-3,3-dwumetylo-2-metylokarba-myloizonitrozobutan

112. 1-etoksy-3,3-dwumetylo-2-metylokarbamylo-izonitrozobutan

113. 1-hydroksy-3,3-dwumetylo-2-metylokarba-myloizonitrozobutan

114. 1-(2-etylotioetylotio)-3,3-dwumetylo-2-me-tylokarbamyloizonitrozobutan

115. 1-(3,3,3-trójjfluoropropylotio)-2,3-dwumetylo-2-metylokarbamyloizonitrozobutan

116. 2-etylokarbamyloizonitrozo-1-(3,3,3-trójjflu-oro-propylotio)-3,3-dwumetylobutan

117. 2-allilokarbamyloizonitrozo-1-(3,3,3-trójjflu-oro-propylotio)-3,3-dwumetylobutan

118. 3,3-dwumetylo-2-metylokarbamyloizonitro-zo-1-(2-fenylotioetylotio)butan

119. 2-etylokarbamyloizonitrozo-3,3-dwumetylo-1-(2-fenylotioetylotio)butan

120. 2-allilokarbamyloizonitrozo-3,3-dwumetylo-1-(2-fenylotioetylotio)butan

Tablica III  
Związki o wzorze 10

| L.p. | R <sub>1</sub>        | R <sub>2</sub>    | R <sub>3</sub>    | R <sub>6</sub>                       | R <sub>7</sub> | X                                                    | Temperatura<br>topnienia w<br>°C<br>(współczyn-<br>nik załama-<br>nia światła/<br>°C) | Analiza elementarna       |                           |
|------|-----------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|----------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
|      |                       |                   |                   |                                      |                |                                                      |                                                                                       | Obliczono                 | Znaleziono                |
| 1    | 2                     | 3                 | 4                 | 5                                    | 6              | 7                                                    | 8                                                                                     | 9                         | 10                        |
| 70   | CH <sub>3</sub> -     | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                   | 50—52                                                                                 | C 49,5<br>H 8,3<br>N 13,0 | C 49,3<br>H 8,9<br>N 12,9 |
| 71   | (a) CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | H-                                                   | 45—46                                                                                 | C 55,8<br>H 9,4           | C 55,8<br>H 9,1           |
| 72   | CH <sub>3</sub> -     | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | H <sub>7</sub> COCOCH <sub>2</sub> S-                | (1,5016/23,5)                                                                         | C 47,8<br>H 7,3           | C 48,0<br>H 7,6           |
| 73   | (a) CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | H-                                                   | 79                                                                                    | —                         | —                         |
| 74   | H-                    | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                   | 47—50                                                                                 | C 40,9<br>H 6,9           | C 40,8<br>H 6,7           |
| 75   | CH <sub>3</sub> -     | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CS-                  | 105—106                                                                               | C 55,3<br>H 9,3           | C 55,1<br>H 9,3           |
| 76   | CH <sub>3</sub> -     | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHS-                 | 63—64                                                                                 | C 53,6<br>H 9,0           | C 53,6<br>H 8,5           |
| 77   | CH <sub>3</sub> -     | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> S- | 66—67                                                                                 | C 55,3<br>H 9,3           | C 55,2<br>H 9,5           |
| 78   | CH <sub>3</sub> -     | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> S-     | 54—56                                                                                 | C 61,2<br>H 7,5           | C 61,1<br>H 7,5           |
| 79   | CH <sub>3</sub> -     | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-                     | 106—107                                                                               | C 60,0<br>H 7,2           | C 60,0<br>H 7,4           |
| 80   | CH <sub>3</sub> -     | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                   | (1,4941/24)                                                                           | C 51,7<br>H 8,7<br>N 12,1 | C 51,1<br>H 8,5<br>N 11,6 |
| 81   | CH <sub>3</sub>       | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> - | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                   | (1,5017/24)                                                                           | C 54,1<br>H 8,3<br>N 11,5 | C 53,5<br>H 8,0<br>N 11,1 |
| 82   | CH <sub>3</sub> -     | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C-                     | 128—129                                                                               | C 63,6<br>H 7,6<br>N 10,6 | C 63,7<br>H 7,7<br>N 10,7 |
| 83   | CH <sub>3</sub> -     | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | Br                                                   | 83—84                                                                                 | C 38,3<br>H 6,0<br>N 11,2 | C 38,5<br>H 6,0<br>N 11,4 |



| L.p. | R <sub>1</sub>                                    | R <sub>2</sub>    | R <sub>3</sub>    | R <sub>6</sub>                       | R <sub>7</sub> | X                                                  | Temperatura<br>topnienia w<br>°C<br>(współczyn-<br>nik załama-<br>nia światła/<br>°C) | Analiza elementarna       |                           |
|------|---------------------------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
|      |                                                   |                   |                   |                                      |                |                                                    |                                                                                       | Obliczono                 | Znaleziono                |
| 1    | 2                                                 | 3                 | 4                 | 5                                    | 6              | 7                                                  | 8                                                                                     | 9                         | 10                        |
| 84   | CH <sub>3</sub> -S-                               | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | 114—115                                                                               | C 37,8<br>H 6,4<br>N 12,6 | C 37,8<br>H 6,2<br>N 12,7 |
| 85   | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S-                 | —                                                                                     | —                         | —                         |
| 86   | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | H-                | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,5015/24)                                                                           | N 13,7                    | N 13,5                    |
| 87   | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> NHCOO-                             | (1,4796/24)                                                                           | C 49,0<br>H 7,8           | C 49,7<br>H 7,8           |
| 88   | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> S-              | (1,5075/25)                                                                           | N 11,5                    | N 11,9                    |
| 89   | CH <sub>3</sub> -                                 | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,5050/24)                                                                           | C 44,2<br>H 7,4<br>N 14,7 | C 44,4<br>H 8,0<br>N 15,0 |
| 90   | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S- | 68—70                                                                                 | C 53,6<br>H 9,0<br>N 11,4 | C 53,2<br>H 9,1<br>N 11,4 |
| 91   | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,4937/24)                                                                           | C 53,8<br>H 9,0<br>N 11,4 | C 53,2<br>H 8,8<br>N 11,5 |
| 92   | CH <sub>3</sub> S-                                | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,5339/24)                                                                           | C 43,2<br>H 7,2<br>N 11,2 | C 43,7<br>H 7,2<br>N 11,7 |
| 93   | (c)                                               | —                 | —                 | —                                    | —              | —                                                  | 93—94                                                                                 | C 51,7<br>H 8,7<br>N 12,1 | C 51,6<br>H 8,5<br>N 12,1 |
| 94   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-                | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,4802/24)                                                                           | N 12,7                    | N 12,7                    |
| 95   | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> -                 | 56—58                                                                                 | C 51,7<br>H 8,7<br>N 12,1 | C 51,6<br>H 8,5<br>N 12,5 |
| 96   | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -                | —                 | H-                | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | 70—71                                                                                 | C 54,1<br>H 8,3<br>N 11,5 | C 54,2<br>H 8,3<br>N 11,8 |
| 97   | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -                | —                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,5200/25)                                                                           | C 55,8<br>H 8,6           | C 55,7<br>H 8,6           |
| 98   | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | (d)                                                | 83—86                                                                                 | C 45,8<br>H 6,9           | C 45,6<br>H 6,9           |
| 99   | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -                | —                 | H-                | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,5297/23)                                                                           | N 13,9                    | N 14,3                    |
| 100  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-                | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,4960/23)                                                                           | C 51,7<br>H 8,7           | C 51,3<br>H 8,5           |
| 101  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,5030/23)                                                                           | C 51,7<br>H 8,7           | C 51,4<br>H 8,5           |
| 102  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | Cl                                                 | 77—78                                                                                 | N 13,6                    | N 13,8                    |
| 103  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -                | —                 | H-                | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,5205/24)                                                                           | C 50,0<br>H 7,5           | C 49,8<br>H 7,3           |
| 104  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -                | —                 | H-                | CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> - | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,5296/24)                                                                           | N 12,3                    | N 12,2                    |
| 105  | CH <sub>3</sub> -                                 | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> -                  | (1,4923/22)                                                                           | N 11,2                    | N 11,1                    |
| 106  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -                 | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> -                    | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                 | (1,5030/24)                                                                           | C 47,0<br>H 7,9<br>N 13,7 | C 46,8<br>H 7,9<br>N 13,9 |

| L.p. | R <sub>1</sub>                      | R <sub>2</sub>    | R <sub>3</sub>    | R <sub>6</sub>                        | R <sub>7</sub> | X                                                                         | Temperatura topnienia w °C<br>(współczynnik załamania światła/°C) | Analiza elementarna       |                           |
|------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
|      |                                     |                   |                   |                                       |                |                                                                           |                                                                   | Obliczono                 | Znaleziono                |
| 1    | 2                                   | 3                 | 4                 | 5                                     | 6              | 7                                                                         | 8                                                                 | 9                         | 10                        |
| 107  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> -                     | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                                        | (1,5005/24)                                                       | C 49,5<br>H 8,3<br>N 12,8 | C 49,4<br>H 8,4<br>N 12,7 |
| 108  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> = CHCH <sub>2</sub> - | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                                        | (1,5035/23)                                                       | C 54,1<br>H 8,3<br>N 11,5 | C 54,1<br>H 8,3<br>N 11,3 |
| 109  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -   | H-                | H-                | CH <sub>3</sub> = CHCH <sub>2</sub> - | H-             | CH <sub>3</sub> S-                                                        | (1,5070/23)                                                       | N 12,2                    | N 12,3                    |
| 110  | CH <sub>3</sub> -                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> = CHCH <sub>2</sub> - | H-             | CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-                       | (1,5285/24)                                                       | C 51,4<br>H 7,9<br>N 9,2  | C 51,4<br>H 7,8<br>N 9,4  |
| 111  | CH <sub>3</sub> -                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                     | H-             | CH <sub>3</sub> O-                                                        | (1,4650/24)                                                       | C 53,4<br>H 9,0           | C 52,8<br>H 9,0           |
| 112  | CH <sub>3</sub> -                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                     | H-             | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-                                        | (1,4649/24)                                                       | N 13,0                    | N 13,4                    |
| 113  | CH <sub>3</sub> -                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                     | H-             | HO-                                                                       | (1,4830/23)                                                       | C 51,1<br>H 8,5<br>N 14,9 | C 51,4<br>H 8,6<br>N 15,2 |
| 114  | CH <sub>3</sub> -                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                     | H-             | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> S- | (1,5261/23)                                                       | C 49,3<br>H 8,3           | C 49,8<br>H 8,3           |
| 115  | CH <sub>3</sub> -                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                     | H-             | F <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-                        | 64—66                                                             | C 44,0<br>H 6,3           | C 44,2<br>H 6,5           |
| 116  | CH <sub>3</sub> -                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -     | H-             | F <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-                        | (1,4623/24)                                                       | C 45,9<br>H 6,7<br>N 8,9  | C 46,7<br>H 6,9<br>N 9,0  |
| 117  | CH <sub>3</sub> -                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> = CHCH <sub>2</sub> - | H-             | F <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-                        | (1,4717/24)                                                       | C 47,9<br>H 6,4<br>N 8,6  | C 48,7<br>H 6,6<br>N 9,1  |
| 118  | CH <sub>3</sub> -                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> -                     | H-             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-          | (1,5405/24)                                                       | C 62,3<br>H 8,0           | C 62,8<br>H 7,8           |
| 119  | CH <sub>3</sub> -                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -     | H-             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-          | (1,5348/24)                                                       | C 63,4<br>H 8,1           | C 63,6<br>H 8,1           |
| 120  | CH <sub>3</sub> -                   | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> - | CH <sub>3</sub> = CHCH <sub>2</sub> - | H-             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-          | (1,4253/24)                                                       | C 64,7<br>H 7,8           | C 65,5<br>H 8,1           |

a) J. Agr. Food Chem., 14, 356 (1966)

b) przykład VI

c) X<sub>2</sub> = -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-

Przykład VI. Wytwarzanie 2,2-dwumetylo-3-metylokarbamylizonitrozo-4-metylotiopentanu.

Do roztworu metanolanu sodu wytworzonego z 4,1 g (0,18 gramatomu) sodu, 8,7 g (0,21 mola) metanotolu i 110 ml etanolu dodaje się w temperaturze -5 +5°C w ciągu 25 minut 34,5 g (0,18 mola) 4-bromo-2,2-dwumetylopentanonu-3. Roztwór utrzymuje się w temperaturze 40—45°C w ciągu 30 minut, po czym odpędza rozpuszczalnik i oddestylowuje, otrzymując z wydajnością 42% 12 g bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 57°C

55

pod ciśnieniem 4,3 mm Hg i współczynnikiem załamania światła  $n_D^{25} = 1,4589$ .

Analiza elementarna. Dla C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>OS

Obliczono: C — 59,9%; H — 10,1%

Znaleziono: C — 59,2%; H — 10,1%.

60

Roztwór 7 g (0,044 mola tego związku i 18 g (0,26 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy w 150 ml bezwodnego alkoholu zawierającego 30 ml pirydyny utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 120 godzin, po czym klarowny roztwór wlewa do wody z lodem. Wytwo-

65

rzony osad odsącza się i suszy otrzymując żądany produkt oksym 2,2-dwumetylo-4-metylotiopentanonu-3 o barwie białej, topniejący w temperaturze 128–129°C.

Analiza elementarna. Dla  $C_8H_{17}NOS$

Obliczono: C — 54,8%; H — 9,8%; N — 8,0%

Znaleziono: C — 54,3%; H — 9,4%; N — 7,8%.

Roztwór 4,6 g (0,026 mola) tego oksymu, 1,7 g (0,029 mola) izocyjanianu metylu i trzech kropli trójetyleaminy w 60 ml benzenu utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 17 godzin, po czym odpędza części lotne, otrzymując 6,2 g żadanego związku w postaci osadu topniejącego w temperaturze 93–94°C.

Analiza elementarna. Dla  $C_{10}H_{20}N_2O_2S$

Obliczono: C — 51,7%; H — 8,7%; N — 12,1%

Znaleziono: C — 51,6%; H — 8,5%; N — 12,1%.

Przykład VII. Wytwarzanie 4,4-dwumetylo-3-metylokarbamylizonitrozo-1-metylotiopentanonu.

Do roztworu tiometanolanu sodu wytworzonego z 5,8 g (0,25 gramoatomu) sodu, 13,5 g (0,28 mola) metanotolu w 170 ml bezwodnego etanolu dodaje się w temperaturze  $-3 \pm 8^\circ C$  w ciągu 30 minut 36,6 g (0,25 mola) 1-chloro-4,4-dwumetylopentanonu-3. Roztwór utrzymuje się w temperaturze 40–45°C w ciągu 45 minut, po czym odsącza się i destyluje, otrzymując 12 g bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 73°C pod ciśnieniem 2 mm Hg i współczynnika załamania światła  $n_D^{24} = 1,4623$ .

Analiza elementarna. Dla  $C_8H_{16}OS$

Obliczono: C — 59,9%; H — 10,1%

Znaleziono: C — 60,1%; H — 10,0%.

Roztwór 22,5 g (0,14 mola) tego ketonu i 58,4 g (0,84 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy w 525 ml bezwodnego etanolu i 105 ml pirydyny utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 48 godzin, po czym wlewa do wody z lodem, otrzymując 17,8 g osadu oksymu 4,4-dwumetylo-1-metylotiopentanon-3 o barwie białej, topniejącego w temperaturze 84°C.

Analiza elementarna. Dla  $C_8H_{17}NOS$

Obliczono: N — 8,0%; znaleziono: N — 8,1%.

Roztwór 5,3 g (0,03 mola) wytworzonego związku, 1,9 g (0,033 mola) izocyjanianu metylu i trzech kropli trójetyleaminy w 50 ml bezwodnego eteru utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, po czym odpędza części lotne, otrzymując 7,6 g żadanego związku w postaci osadu o barwie białej, topniejącego w temperaturze 56–58°C.

Analiza elementarna. Dla  $C_{10}H_{20}N_2O_2S$

Obliczono: C — 51,7%; H — 8,7%; N — 12,1%

Znaleziono: C — 51,8%; H — 8,5%; N — 12,5%.

Przykład VIII. Wytwarzanie 1-cykloheksylo-1-metylokarbamylizonitrozo-2-metylotioetanu.

Do roztworu 10,8 g (0,47 mola) sodu w 330 ml bezwodnego etanolu dodaje się w temperaturze 0°C 25 g (0,52 mola) metanotolu i następnie 76 g (0,47 mola) chloroacetylocykloheksanu, po czym roztwór utrzymuje się w temperaturze 40–45°C w ciągu 1 godziny, odsącza rozpuszczalnik i destyluje, otrzymując 29,8 g żadanego ketonu w postaci bezbarwnej cieczy, wrzącej w temperaturze

88–89°C pod ciśnieniem 0,6–1,3 mm Hg, o współczynnika załamania światła  $n_D^{24} = 1,4970$ .

Analiza elementarna. Dla  $C_9H_{16}OS$

Obliczono: C — 62,7%; H — 9,4%

Znaleziono: C — 63,0%; H — 8,6%.

Roztwór 26 g (0,15 mola) 1-metylotioacetylocykloheksanu, 21 g (0,3 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy i 16 g (0,15 mola) bezwodnego węglanu sodu w 155 ml 95% etanolu i 104 ml wody utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 41 godzin, po czym odpędza części lotne, otrzymując 18 g żadanego oksymu w postaci osadu topniejącego w temperaturze 63–64°C.

Analiza elementarna. Dla  $C_9H_{17}NOS$

Obliczono: C — 57,7%; H — 9,2%; N — 7,9%

Znaleziono: C — 57,5%; H — 9,0%; N — 7,4%.

Roztwór 5,6 g (0,03 mola) wytworzonego związku, 1,9 g (0,033 mola) izocyjanianu metylu i trzech kropli trójetyleaminy w 50 ml bezwodnego eteru utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 17 godzin, po czym usuwa części lotne, otrzymując 7,3 g osadu, który przekrystalizowuje się z wodnego roztworu etanolu, uzyskując żądany związek w postaci białego osadu topniejącego w temperaturze 70–71°C.

Analiza elementarna. Dla  $C_{11}H_{20}N_2O_2S$

Obliczono: C — 54,1%; H — 8,3%; N — 11,5%

Znaleziono: C — 54,2%; H — 8,3%; N — 11,7%.

Przykład IX. Wytwarzanie 1-metylokarbamylizonitrozo-1-(1-metylocykloheksylo)-2-metylotioetanu.

Do roztworu tiometanolanu sodu, wytworzonego z 3 g (0,13 gramoatomu) sodu, 6,7 g (0,14 mola) metanotolu i 95 ml bezwodnego alkoholu dodaje się w temperaturze 4–9°C w ciągu 20 minut 22,5 g (0,13 mola) 1-chloroacetylo-1-metylocykloheksanu, otrzymując 1-(metylotioacetylo)-1-metylocykloheksan. Roztwór ogrzewa się do temperatury 40–45°C i utrzymuje w niej w ciągu 1 godziny, po czym odsącza i destyluje, otrzymując 7 g bezbarwnej cieczy wrzącej w temperaturze 86°C pod ciśnieniem 0,8 mm Hg, o współczynnika załamania światła  $n_D^{24} = 1,4954$ .

Analiza elementarna. Dla  $C_{10}H_{18}OS$

Obliczono: C — 64,5%; H — 9,7%

Znaleziono: C — 64,0%; H — 9,6%.

Keton ten przeprowadza się w oksym przez ogrzewanie w ciągu 95 godzin roztworu 5 g (0,027 mola) tego ketonu, 3,8 g (0,054 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy i 3 g (0,027 mola) bezwodnego węglanu sodu w 30 ml 95% etanolu i 26 ml wody. Z wytworzonego roztworu odpędza się części lotne, otrzymując dwuwarstwową cieklą pozostałość, którą ekstrahuje się octanem etylu. Warstwę organiczną suszy się, odsącza i odpędza rozpuszczalnik, otrzymując 3,4 g cieczy o barwie bursztynowej i współczynnika załamania światła  $n_D^{24} = 1,5164$ .

Analiza elementarna. Dla  $C_{10}H_{19}NOS$

Obliczono: C — 59,7%; H — 9,5%; N — 7,0%

Znaleziono: C — 59,8%; H — 9,5%; N — 7,0%.

Roztwór 2,2 g (0,011 mola) wytworzonego oksymu, 0,7 g (0,012 mola) izocyjanianu metylu i trzech kropli trójetylaminy w 25 ml bezwodnego eteru utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 16 godzin, po czym odpędza części lotne, otrzymując 3,5 g żądanego związku w postaci lepkiej cieczy o barwie bursztynowej i współczynniku załamania światła  $n_D^{25} = 1,5200$ .

Analiza elementarna. Dla  $C_{15}H_{22}N_2O_2S$

Obliczono: C — 55,8%; H — 8,6%;

Znaleziono: C — 55,7%; H — 8,6%.

Przykład X. Wytwarzanie 1-(1-adamantylo)-1-metylokarbamylizonitrozo-2-metylotioetanu.

Roztwór 4 g (0,018 mola) 1-metylotioadamantanu, 2,5 g (0,036 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy i 1,9 g (0,018 mola) bezwodnego węglanu sodu w 20 ml 95% etanolu i 18 ml wody utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 29 godzin, po czym odpędza części lotne, otrzymując papkę, którą odsacza się, uzyskując 4,2 g osadu o barwie białej, topniejącego w temperaturze 100—103°C.

Analiza elementarna. Dla  $C_{16}H_{24}NOS$

Obliczono: C — 65,2%; H — 8,8%; N — 5,9%

Znaleziono: C — 65,5%; H — 8,8%; N — 5,6%.

Roztwór 3 g (0,013 mola) wytworzonego oksymu, 0,8 g (0,014 mola) izocyjanianu metylu i 3 kropli trójetylaminy w 50 ml bezwodnego eteru ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 17 godzin, po czym odpędza części lotne, otrzymując 3,9 g żądanego związku w postaci osadu o barwie białej, topniejącego w temperaturze 90—100°C.

Analiza elementarna. Dla  $C_{15}H_{22}N_2O_2S$

Obliczono: C — 60,8%; H — 8,2%; N — 9,5%

Znaleziono: C — 60,2%; H — 8,1%; N — 9,5%.

Przykład XI. Wytwarzanie 1-chloro-4,4-dwumetylo-2-metylokarbamylizonitrozopentanu.

Do 20,2 g (0,20 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy w 30 ml wody dodaje się chłodząc i mieszając 21,5 g (0,145 mola) 1-chloro-4,4-dwumetylopentanu-2, a następnie 30 ml 85% etanolu. Ochłodzoną mieszaninę miesza się w ciągu 6 godzin, pozostawia na noc i następnie odpędza octanem etylu. Wyciąg suszy się, odpędza części lotne i destyluje, otrzymując żądany oksym w postaci bezbarwnej cieczy wrzącej w temperaturze 76—77°C,

5 pod ciśnieniem 1,3 mm Hg i współczynniku załamania światła  $n_D^{24} = 1,4672$ .

Analiza elementarna. Dla  $C_7H_{15}ClNO$

Obliczono: C — 51,4%; H — 8,6%; N — 8,6%

Znaleziono: C — 50,7%; H — 8,4%; N — 8,1%.

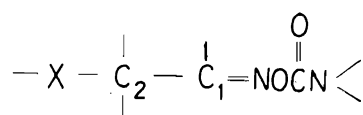
10 Roztwór 7 g (0,043 mola) wytworzonego oksymu, 2,7 g (0,047 mola) izocyjanianu metylu i 3 kropli trójetylaminy w 50 ml bezwodnego eteru utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 17 godzin, po czym odpędza części lotne, otrzymując żądany karbaminian w postaci bezbarwnej lepkiej cieczy o współczynniku załamania światła  $n_D^{24} = 1,4802$ .

Analiza elementarna. Dla  $C_9H_{17}ClN_2O_2$

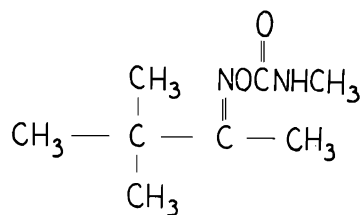
Obliczono: N — 12,7%; znaleziono: N — 12,8%.

#### Zastrzeżenie patentowe

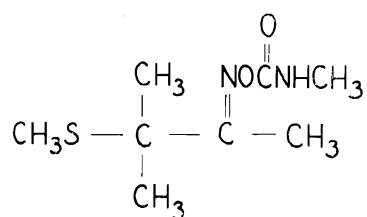
Sposób wytwarzania nowych karbaminianów ketoksymów o ogólnym wzorze 5, w którym  $R_1$  oznacza atom wodoru, ewentualnie podstawiony niższy rodnik alkilowy, alkenylowy lub alkinyłowy albo grupę X,  $R_2$  i  $R_3$  każdy oznacza atom wodoru, ewentualnie podstawiony niższy rodnik alkilowy, alkenylowy lub alkinyłowy, przy czym  $R_2$  i  $R_3$  razem mogą tworzyć pierścień cykloalfatyczny.  $R_4$  i  $R_5$  każdy oznacza atom wodoru, a  $R_6$  oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, alkenylowy albo alkinyłowy, X oznacza atom chlorowca, grupę  $NO_2$ , CN, SCN,  $N_3$  albo grupę o wzorach  $SR_8$ ,  $S(O)R_8$ ,  $SO_2R_8$ ,  $OR_8$ ,  $OSO_2R_8$ ,  $NR_8R_9$ , w których  $R_8$  oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, alkenylowy lub alkinyłowy ewentualnie podstawiony aryl, ewentualnie podstawiony karbamił, ewentualnie podstawiony acyl, przy czym niższe rodniki alkilowe lub alkenylowe mogą być podstawione grupą X o wyżej podanym znaczeniu, a  $R_9$  oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, przy czym  $R_8$ ,  $R_9$  i N w podstawniku  $NR_8R_9$  mogą tworzyć pierścień heterocykliczny, **znamienny tym**, że związek o wzorze 7, w którym  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  i X mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z izocyjantanem o wzorze  $R_6NCO$ , w którym  $R_6$  ma wyżej podane znaczenie w ebojętnym rozpuszczalniku organicznym w temperaturze 0—150°C, korzystnie w temperaturze 20—80°C, pod ciśnieniem 1—10 atm, korzystnie 1—3 atm.



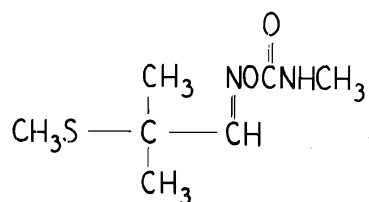
Wzór 1



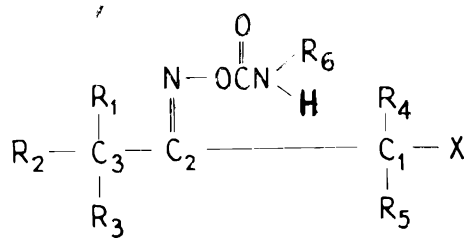
Wzór 2



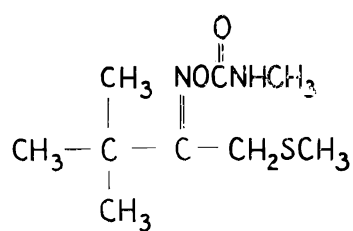
Wzór 3



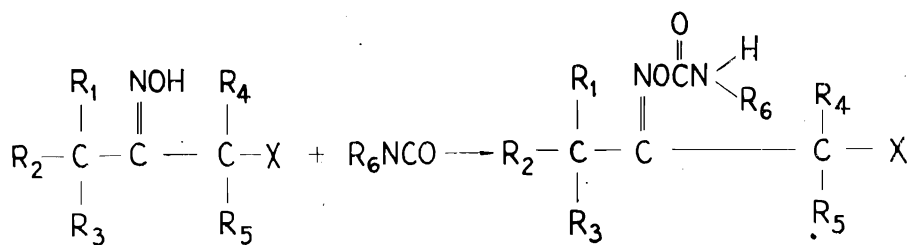
Wzór 4



Wzór 5

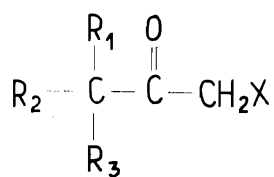


Wzór 6

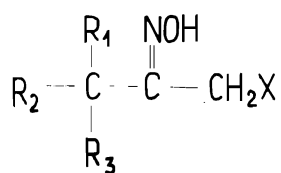


Wzór 7

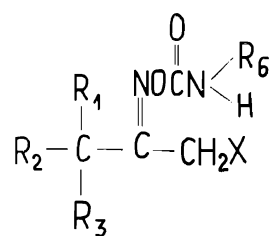
Schemat 1



Wzór 8



Wzór 9



Wzór 10