

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46927

Kl. 12 o, 17/01
Kl. internat. C 07 c

Rhone Poulenc S. A.

Paryż, Francja

Sposób wytwarzania nowych estrów karbaminowych

Patent trwa od dnia 12 listopada 1960 r.

Pierwszeństwo: 17 listopada 1959 r. dla zastrz. 4 i 5; 5 sierpnia 1960 r. dla zastrz. 6—9 (Francja)

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów karbaminowych.

Nowe estry wytwarzane sposobem według wynalazku mają ogólny wzór 1, w którym Ar oznacza rodnik arylowy, a zwłaszcza fenyłowy lub naftyłowy, ewentualnie podstawiony przez jedną lub kilka z następujących grup: atom chlorowca, rodniki alkilowy, alkoksylowy, alki-
lotio-, alkoksylkarbonyłowy, zawierające najwy-
żej 4 atomy węgla, rodniki aliloksylowy, nitro-
wy i trójfluorometyłowy, R_1 i R_2 będąc iden-
tyczne lub różne oznaczają atom wodoru lub
rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla albo
tworzą z atomem azotu, z którym są związane,
pierścień heterocykliczny o 5 lub 6 członach,
mogący zawierać drugi heteroatom, taki jak
tlen, a R oznacza atom wodoru lub rodnik alki-
łowy o 1 — 4 atomach węgla.

Według wynalazku estry te można otrzymy-
wać:

— przez reakcję izocyjanianu o wzorze ogólnym $Ar-N=C=O$ z hydroksyamidem o wzorze 2, w których to wzorach symbole mają znaczenie podane poprzednio.

Reakcję najkorzystniej jest prowadzić w ośrod-
ku rozpuszczalnika organicznego, a zwłaszcza w
węglowodorze aromatycznym, takim jak benzen
i w temperaturze zawartej między temperaturą
zwykłą a $150^{\circ}C$.

— przez kondensację aminy aromatycznej
o wzorze ogólnym $Ar-NH_2$ z chlorowcomrów-
czanem o wzorze 3, w których to wzorach Y
oznacza atom chlorowca, a pozostałe symbole
mają znaczenie podane poprzednio.

Reakcję można prowadzić w obecności lub bez
rozpuszczalnika, najkorzystniej z rodzaju węgl-
owodorów aromatycznych, jak benzen lub toluen,
w obecności akceptora kwasu takiego jak po-
chodna metalu alkalicznego lub trzeciorzędowa
amina i w temperaturze 0 — $150^{\circ}C$.

— przez kondensację amoniaku lub aminy o wzorze HNR_1R_2 ze związkiem o wzorze 4, w którym R' oznacza rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, a pozostałe symbole mają znaczenie podane poprzednio.

Reakcję najkorzystniej jest prowadzić w rozcieńczalniku organicznym, na przykład w alkoholu, w temperaturze otoczenia.

Związki o wzorze 4 można wytworzyć działaniem izocyjanianu o wzorze $\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ na ester glikolowy, albo mlekowy o ogólnym wzorze 5.

We wzorach tych R i R' mają znaczenie podane poprzednio.

W przypadku gdy R oznacza rodnik alkilowy atom węgla, z którym ten rodnik jest związany, jest atomem węgla asymetrycznego, a związki o wzorze 1 mogą występować w postaci optycznie czynnej i racemicznej.

Nowe estry karbaminowe wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują znaczne właściwości chwastobójcze. Można je stosować do tępienia chwastów, a zwłaszcza trawy, na przykład: *Avena fatua*, *Lolium perenne*, *Echinochloa crusgalli*, *Seteria faberii*, *Digitaria sanguinalis*, *Alopecurus pratensis*.

Stosowane dawki zmieniają się zależnie od rodzaju rośliny przeznaczonej do wytępienia i odżądanego efektu. Biorąc pod uwagę te dwa czynniki, dawki substancji czynnej od 0,250 do 10 kg na hektar dają dobre wyniki.

Preparaty chwastobójcze zawierają co najmniej jeden ester karbaminowy o wzorze ogólnym 1, w połączeniu z jednym lub kilkoma rozcieńczalnikami, nadającymi się do zastosowania w rolnictwie. Preparaty można stosować w postaci substancji stałych, jeśli używa się odpowiedniego rozcieńczalnika w postaci proszku, jak talk, tlenek magnezowy, ziemia krzemkowa, fosforan trójwapniowy, korek sproszkowany, węgiel pochłaniający (absorbujący) albo też glina, jak na przykład kaolin lub bentonit, przy czym zawartość estru karbaminowego wynosi korzystnie 0,005 — 50% wagi preparatu. Zamiast preparatów stałych można stosować preparaty w postaci cieczy, w której rozpuszczony jest karbaminian lub znajduje się w zawiesinie przy czym korzystna zawartość karbaminianu wynosi 0,005 — 50% wagi preparatu. Preparat może mieć także postać zawiesiny, emulsji albo roztworu w środowisku organicznym lub wodnoorganicznym, na przykład w węglowodorze aromatycznym, takim jak toluen lub ksylen albo

w oleju mineralnym, zwierzęcym albo roślinnym, albo też w mieszaninie powyżej wymienionych rozcieńczalników. Preparaty w postaci zawieszin, roztworów lub emulsji mogą zawierać środki zwilżające, rozpraszające lub emulgujące, jonowe lub niejonowe, na przykład sulfonowany olej rycynowy, czwartorzędowe pochodne amoniowe, lub produkty na podstawie kondensatu tlenku etylenu, jak produkty kondensacji tlenku etylenu z oktylofenolem, albo estry kwasu tłuszczowego bezwodnych sorbitoli, które zostały rozpuszczone przez zeteryfikowanie wolnych rodników hydroksylowych przez kondensację z tlenkiem etylenu. Korzystnie jest stosować środki niejonowe, ponieważ są one niewrażliwe na działanie elektrolitów. Jeżeli pożądaną są emulsje, to estry karbaminowe stosuje się w postaci koncentratów tworzących emulsję, zawierających substancję czynną rozpuszczoną w środku rozpraszającym lub w odpowiednim rozpuszczalniku, zawierającym środek rozpraszający, przy czym po prostu dodanie wody pozwala na otrzymanie preparatów gotowych do użytku.

Preparaty stale przygotowuje się korzystnie przez roztarcie pochodnej karbamyłowej ze stałym rozcieńczalnikiem, albo przez nasycenie stałego rozcieńczalnika roztworem estru karbaminowego w lotnym rozpuszczalniku, odparowanie tego rozpuszczalnika i jeśli to konieczne roztarcie otrzymanego produktu na proszek.

Przytoczone przykłady, nie ograniczając wynalazku przedstawiają, jak można go zrealizować w praktyce.

Przykład I. Do roztworu 17,8 g izocyjanianu fenylu w 25 cm³ bezwodnego benzenu dodaje się 17,5 g N-dwumetyloacetamidu w 15 cm³ benzenu i pozostawia na 1 godzinę w temperaturze otoczenia. Następnie ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin. Wytrąca się wówczas osad. Po oziębieniu, przesączeniu i osuszeniu otrzymuje się 22 g amidu kwasu 2-(fenylokarbamyloksy)-N-dwumetylopropionowego, o temperaturze topnienia 132 — 133°C. Po przekrystalizowaniu w benzenie temperatura topnienia nie ulega zmianie.

Przykład II. Do roztworu 15,5 g izocyjanianu 2,4-dwuchlorofenylu w 40 cm³ benzenu dodaje się 8,5 g amidu kwasu N-metylomlekowego i mieszaninę umieszcza na okres 4-ch godzin pod chłodnicą zwrotną. W trakcie oziębiania wytrąca się osad, który osusza się i przemywa dwukrotnie 10 cm³ benzenu. Po wysuszeniu w

próżni otrzymuje się 21 g amidu kwasu 2-(2',4'-dwuchlorofenylokarbamylksy)-N-metylopropionowego. Po przekrystalizowaniu w benzenie otrzymuje się produkt, o temperaturze topnienia 145°C.

Przykład III. Do roztworu 15,5 g izocyjanianu 2,4-dwuchlorofenyłu w 40 cm³ benzenu dodaje się 9,7 g amidu kwasu N-dwumetylomlekowego i miesza w ciągu 1/2 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie umieszcza na okres 4 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się w 100 cm³ benzenu, przemywa wodą, zadaje węglem odfarbiającym i suszy nad siarczanem sodowym. Roztwór benzenowy zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostały olej (26 g) pozwoli krystalizuje. Otrzymany produkt stały przekrystalizowuje się w czterochlorku węgla i otrzymuje się 11 g amidu kwasu 2-(2',4'-dwuchlorofenylokarbamylksy)-N-dwumetylopropionowego, o temperaturze topnienia 100°C.

Przykład IV. Do roztworu 15,3 g izocyjanianu 3-chlorofenyłu w 40 cm³ benzenu dodaje się 10,3 g amidu kwasu N-metylomlekowego i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin. Mieszaninę reakcyjną zadaje się węglem odfarbiającym, a następnie zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały olej krystalizuje przy oziębianiu. Po przekrystalizowaniu w 50%-owym etanolu (objętościowo) otrzymuje się 10 g amidu kwasu 2-(3'-chlorofenylokarbamylksy)-N-metylopropionowego, o temperaturze topnienia 126–127°C.

Przykład V. Do roztworu 15,3 g izocyjanianu 3-chlorofenyłu w 25 cm³ benzenu dodaje się 11,7 g amidu kwasu N-dwumetylomlekowego w 15 cm³ benzenu. Mieszaninę odstawia się na 1 godzinę w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin. W czasie oziębiania wytrąca się obfity osad, który przekrystalizowuje się w 30 cm³ benzenu. Po wysuszeniu otrzymuje się 19,5 g amidu kwasu 2-(3'-chlorofenylokarbamylksy)-N-dwumetylopropionowego, o temperaturze topnienia 123 — 124°C.

Przykład VI. Do roztworu 21 g izocyjanianu 3-chlorofenyłu w 40 cm³ benzenu dodaje się 16 g amidu kwasu N-etylomlekowego i umieszcza go pod chłodnicą zwrotną na okres 4 godzin. W trakcie oziębiania wytrąca się obfity osad. Po przesączeniu ciało stałe przekrystalizowuje się

w 40 cm³ 50%-ego roztworu etanolu (objętościowo) i otrzymuje w ten sposób 11 g amidu kwasu 2-(3'-chlorofenylokarbamylksy)-N-etylopropionowego, o temperaturze topnienia 128°C.

Przykład VII. Do roztworu 10,3 g izocyjanianu 3-metylofenyłu w 30 cm³ benzenu dodaje się 8 g amidu kwasu N-metylomlekowego i umieszcza go pod chłodnicą zwrotną na okres 3 godzin. Mieszaninę reakcyjną zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem i powstaje wówczas lepki olej, który krystalizuje w trakcie oziębiania. Po przekrystalizowaniu z mieszaniny acetonu i eteru (1 objętość na 2 objętości) otrzymuje się 6,5 g amidu kwasu 2-(3'-metylofenylokarbamylksy)-N-metylopropionowego, o temperaturze topnienia 98°C.

Przykład VIII. Do roztworu 23,8 g izocyjanianu fenylu w 75 cm³ benzenu dodaje się 20,6 g amidu kwasu N-metylomlekowego i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godzin. W trakcie oziębiania następuje krystalizacja. Osad osusza się i rozciera w 250 cm³ wody. Otrzymuje się 36 g amidu kwasu 2-(fenylokarbamylksy)-N-metylopropionowego, o temperaturze topnienia 122°C. Po przekrystalizowaniu w wodzie temperatura topnienia pozostaje niezmienną.

Przykład IX. Do roztworu 23,8 g izocyjanianu fenylu w 75 cm³ benzenu dodaje się 23,4 g amidu kwasu N-etylomlekowego. Po 20-to minutowym staniu w temperaturze otoczenia umieszcza się roztwór pod chłodnicą zwrotną na okres 4 godzin. Po oziębieniu odpędza się benzen i dodaje 150 cm³ wody do pozostałego oleju. Produkt oddziela się przez odsączenie i suszy w próżni nad kwasem siarkowym. Po przekrystalizowaniu w mieszaninie octanu etylowego i eteru naftowego (1:3 objętości) otrzymuje się 19 g amidu kwasu 2-(fenylokarbamylksy)-N-etylopropionowego, o temperaturze topnienia 116°C.

Izocyjaniany podstawione, używane do wytwarzania produktów opisanych w przykładach I — IX otrzymuje się metodą Vittenet'a: Bull. Soc. Chim. 21, 586 i 954 (1899). Jeśli chodzi o podstawione amidy kwasu mlekowego, to otrzymuje się je według Ratchford'a: Org. Chem. 15, 326 (1950) i Ratchford'a i Fischer'a: Am. Soc., 69, 1913 (1947).

Przykład X. 10 części amidu kwasu 2-(3'-chlorofenylokarbamylksy)-N-metylopropionowego, otrzymanego w przykładzie IV rozpuszcza się w 90 częściach acetofenonu i dodaje 10 części

produktu kondensacji tlenku etylenu z oktyiofenolem w stosunku 10 cząsteczek tlenku etylenu na cząsteczkę fenolu. Otrzymany roztwór po odpowiednim rozcieńczeniu wodą, stosuje się do tępienia zielska przy uprawie roślin.

Przykład XI. 10 części amidu kwasu 2-(3'-metylofenylokarbamylksy) -N-metylopropionowego rozpuszcza się w 40 cm³ cykloheksanu i do otrzymanego roztworu dodaje się 10 części środka zwilżającego, podanego w przykładzie X. Otrzymany roztwór stosuje się po odpowiednim rozcieńczeniu wodą do ochrony hodowli roślin przed zielskiem.

Przykład XII. Przez dokładne roztarcie 50 części amidu kwasu 2-(3'-chlorofenylokarbamylksy)-N-etylopropionowego z 40 częściami talku i 10 częściami środka zwilżającego na podstawie soli sodowej produktu sulfonowania dodocylobenzenu otrzymuje się miazgi proszek, który tworzy łatwo zawiesinę w wodzie. Tę wodną zawiesinę, stosowaną w odpowiedniej dawce można używać do tępienia zielska przy uprawie roślin.

Przykład XIII. Do roztworu 15,3 g 4-chloroizocyjanianu fenylu w 40 cm³ benzenu dodaje się 10,3 g amidu kwasu N-metylomlekowego i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin. Mieszaninę reakcyjną zadaje się węglem odbarwiającym, a następnie zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały olej krystalizuje przy oziębianiu. Po przekrystalizowaniu w 50%-owym roztworze etanolu (objętościowo) otrzymuje się 10 g amidu kwasu 2-(4'-chlorofenylokarbamylksy)-N-metylopropionowego, o temperaturze topnienia 135°C.

Postępując w podobny sposób przy użyciu jako produktów wyjściowych izocyjanianu o wzorze 6 i amidu o wzorze 2 otrzymuje się poniżej podane produkty o wzorze 7.

X Cyfra w nawiasach oznacza pozycję podstawnika w pierścieniu fenyłowym	R	R ₁	R ₂	Tem- pera- tura top- nienia
-Cl (-4)	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	158°C
-CH ₃ (-3)	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	105°C
-Cl (-3), -Cl (-4)	-CH ₃	-CH ₃	H	158°C
-Cl (-3), -Cl (-4)	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	208°C
-Cl (-4)	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H	155°C

X Cyfra w nawiasach oznacza pozycję podstawnika w pierścieniu fenyłowym	R	R ₁	R ₂	Tem- pera- tura top- nienia
-Cl (-3), -Cl (-4)	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H	162°C
-CH ₃ (-3), -CH ₃ (-4)	-CH ₃	-CH ₃	H	112°C
-CH ₃ (-3), -CH ₃ (-4)	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	144°C
-CH ₃ (-3), -CH ₃ (-4)	H	-CH ₃	H	119°C
-Cl (-3)	H	-CH ₃	H	128°C
H	H	-CH ₃	H	150°C
OCH ₃ (-2)	H	-CH ₃	H	113°C
-CH ₃ (-3)	H	-CH ₃	H	98°C
-Cl (-2), -Cl (-5)	-CH ₃	-CH ₃	H	164°C
-OCH ₃ (-3)	-CH ₃	-CH ₃	H	110°C
C ₂ H ₅ -S- (-4)	-CH ₃	-CH ₃	H	135°C
CH ₃ -S- (-4)	-CH ₃	-CH ₃	H	169°C
CH ₃ -O- (-4)	-CH ₃	-CH ₃	H	157°C
CH ₃ - (-4)	-CH ₃	-CH ₃	H	150°C
-Cl (-3), -CH ₃ (-4)	-CH ₃	-CH ₃	H	130°C
C ₂ H ₅ OCO- (-4)	-CH ₃	-CH ₃	H	181°C
C ₂ H ₅ -O- (-3)	-CH ₃	-CH ₃	H	112°C
CH ₂ =CH- -CH ₂ -O- (-4)	-CH ₃	-CH ₃	H	149°C
CH ₂ =CH- -CH ₂ -O- (-4)	H	-CH ₃	H	134°C
-CF ₃ (-3)	-CH ₃	-CH ₃	H	120°C

Przykład XIV. Pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się w ciągu 6 godzin roztwór przygotowany z 11,9 g izocyjanianu fenylu, 14,5 g N-glikolomorfoliny i 50 cm³ benzenu. Po oziębieniu krystalizuje N-(2-(fenylokarbamylksy)-acetylomorfolina.

Po przekrystalizowaniu w etanolu otrzymuje się 15,5 g produktu, topniejącego w temperaturze 140 — 141°C.

Przykład XV. Roztwór przygotowany z 15,3 g 3-chloroizocyjanianu fenylu, 14,5 g N-glikolomorfoliny i 50 cm³ benzenu ogrzewa się w ciągu 6 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu krystalizuje N-(2-(3'-chlorofenylokarbamylloksy)-acetylo)-morfolina. Po przekrystalizowaniu w etanolu otrzymuje się 18,5 g produktu, o temperaturze topnienia 148 — 149°C.

Przykład XVI. Mieszaninę 16,9 g izocyjanianu α-naftyłu, 11,3 g amidu kwasu N-metylomlekowego i 100 cm³ benzenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin. Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pozostały olej rozprawdza się w wodzie. Wytrącone ciało stałe odsącza się, suszy w próżni nad kwasem siarkowym i krystalizuje w benzenie. W końcu otrzymuje się 13 g amidu kwasu 2-(1'-naftylokarbamylloksy)-N-metylopropionowego, o temperaturze topnienia 130 — 132°C.

Przykład XVII. Mieszaninę 16,9 g izocyjanianu α-naftyłu, 9,8 g amidu N-metyloglikolu i 100 cm³ bezwodnego benzenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 7 godzin. Po oziębieniu osusza się utworzony osad i rozciera go w moździerzu z wodą. Po wysuszeniu i przekrystalizowaniu w etanolu otrzymuje się 16 g amidu kwasu 2-(1'-naftylokarbamylloksy)-N-metylooctowego, o temperaturze topnienia 153°C.

Przykład XVIII. Mieszaninę 23 g D (+) amidu kwasu N-metylomlekowego i 30,7 g 3-chloroizocyjanianu fenylu w 100 cm³ benzenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 7 godzin. Po oziębieniu rozpuszczalnika ciało stałe rozprawdza się w 200 cm³ wody destylowanej. Po wysuszeniu w próżni nad kwasem siarkowym i przekrystalizowaniu w 50%-owym (objętościowo) etanolu otrzymuje się 41 g D (—) amidu kwasu 2-(3'-chlorofenylokarbamylloksy)-N-metylopropionowego, o temperaturze topnienia

157 — 158°C (α) $\frac{23}{D} = -17,8^\circ$ (C = 10,0 dwumetyloformamid).

Stosowany D (+) amid kwasu N-metylomlekowego wytwarza się z D (+) mleczanu etylu.

Jego zdolność skręcania wynosi (α) $\frac{23}{D} = +26,5^\circ$ (C = 5, woda).

Przykład XIX. Postępuje się, jak podano w przykładzie XVIII zastępując 23 g D (+) amidu kwasu N-metylomlekowego przez 23 g L

(—) amidu kwasu N-metylomlekowego ($[\alpha] \frac{23}{D} = -26,5^\circ$ (C = 5,0, woda)). Otrzymuje się 40 g L (+) amidu kwasu 2-(3'-chlorofenylokarbamylloksy)-N-metylopropionowego, o temperaturze topnienia 157 — 158°C. Jego zdolność skręcania wynosi (α) $\frac{23}{D} = +17,8^\circ$ (C = 10,0 dwumetyloformamid).

Przykład XX. Mieszaninę 61,2 g izocyjanianu 3-chlorofenylu i 50 g D (+) amidu kwasu N-metylomlekowego w 250 cm³ benzenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin. Po oziębieniu odpędza się benzen pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostały olej rozprawdza w wodzie. Krystalizuje ciało stałe. Po wysuszeniu otrzymuje się 75 g D (—) amidu kwasu 2-(3'-chlorofenylokarbamylloksy)-2-N-etylopropionowego, o temperaturze topnienia 98 —

100°C. Jego zdolność skręcania wynosi (α) $\frac{23}{D} = -18^\circ$ (C = 10,0 dwumetyloformamid). D (+) amid kwasu N-etylomlekowego wytwarza się z D (+) mleczanu etylu. Jego zdolność skręcania wynosi (α) $\frac{23}{D} = +18^\circ$ (C = 10,0, woda).

Przykład XXI. Mieszaninę 47,6 g izocyjanianu fenylu i 44 g D (+) amidu kwasu N-metylomlekowego ($[\alpha] \frac{23}{D} = +26,5^\circ$ (C = 5,0, woda)) w 150 cm³ benzenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin.

Przy oziębianiu tworzy się osad, który rozciera się w moździerzu z wodą. Po wysuszeniu i przekrystalizowaniu w etanolu otrzymuje się 57 g D (—) amidu kwasu 2-(fenylokarbamylloksy)-N-metylopropionowego, o temperaturze topnienia 130°C. Jego zdolność skręcania wynosi (α) $\frac{23}{D} = -23,5^\circ$ (C = 10, dwumetyloformamid).

Przykład XXII. Do roztworu 42 g izocyjanianu fenylu w 110 cm³ benzenu dodaje się 40 g D (+) amidu kwasu etylomlekowego i mieszaninę ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin, po czym odstawia się do oziębienia. Po potraktowaniu, jak podano w przykładzie XXI otrzymuje się 49 g D (—) amidu kwasu

2-(fenylokarbamylloksy)-N-etylopropionowego, o temperaturze topnienia 118°C. Jego zdolność skręcania wynosi $(\alpha) \frac{25}{D} = -23,5^\circ\text{C}$ ($C=10$, dwumetyloformamid).

Przykład XXIII. Do 25 części D (—) amidu kwasu 2-(3'-chlorofenylokarbamylloksy)-N-etylopropionowego otrzymanego sposobem podanym w przykładzie XX dodaje się 5 części produktu kondensacji oktylofenylu z tlenkiem etylenu w stosunku 10 cząsteczek tlenku etylenu na 1 cząsteczkę oktylofenolu i otrzymany w ten sposób roztwór uzupełnia się toluenem do 100 cm³. Roztwór ten stosuje się po odpowiednim rozcieńczeniu wodą, do tężenia zielska.

Przykład XXIV. Do 50 części D (+) amidu kwasu 2-(fenylokarbamylloksy)-N-etylopropionowego dodaje się 45 g talku i 5 g produktu kondensacji tlenku etylenu z oktylofenolem i rozciera w młynku kulowym. Otrzymany proszek stosuje się do tężenia zielska po utworzeniu z niego zawiesiny w wodzie.

Przykład XXV. Do roztworu 46,1 g izocyjanianu 3-chlorofenylu w 200 cm³ benzenu dodaje się 27 g D (+) amidu kwasu mlekowego $(\alpha) \frac{23}{D} = +22^\circ\text{C}$ ($C=10$, woda) i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 7 godzin.

Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną rozтворя się w wodzie. Wytrącone ciało stałe osusza się, następnie suszy w próżni nad kwasem siarkowym, po czym przekrystalizowuje w benzenie, a następnie 30%-owym etanolem (v/v).

Otrzymuje się w ten sposób 14 g D (—) amidu kwasu 2-(3'-chlorofenylokarbamylloksy)-propionowego, o temperaturze topnienia 130°C

i skręcalności $(\alpha) \frac{23}{D} = -25^\circ\text{C}$ ($C=10$, dwumetyloformamid).

Przykład XXVI. Do 88,6 g produktu kondensacji izocyjanianu fenylu z L (+) mleczanem etylu dodaje się 100 cm³ 8,1 n roztworu metanolowego monometyloaminy. Po 36 godzinach stania w temperaturze otoczenia, odpęda się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały olej rozтворя się w 10 cm³ normalnego kwasu solnego, a otrzymane ciało stałe odsącza się i przemywa dwukrotnie 100 cm³ wody destylowanej. Po przekrystalizowaniu w mieszaninie wody z metanolem, otrzymuje się

39 g L (+) amidu kwasu 2-(fenylokarbamylloksy)-N-metylopropionowego, o temperaturze topnienia 128°C. Jego zdolność skręcania wynosi $(\alpha) \frac{23}{D} = +21,3^\circ\text{C}$ ($C=10$, dwumetyloformamid).

Przykład XXVII. Mieszaninę 23 g izocyjanianu 3-chlorofenylu i 21,6 g D (+) amidu kwasu N-izopropylomlekowego $([\alpha) \frac{23}{D} = +13^\circ\text{C}$ ($C=10$, woda)] w 75 cm³ benzenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 7 godzin. Po oziębieniu osusza się utworzony osad i rozciera w moździerzu z wodą. Po wysuszeniu i przekrystalizowaniu w benzenie otrzymuje się 35,5 g D (—) amidu 2-(3'-chlorofenylokarbamylloksy)-n-izopropylomlekowego, o temperaturze topnienia 100°C i zdolności skręcania $(\alpha) \frac{23}{D} = -19^\circ\text{C}$ ($C=10$, dwumetyloformamid).

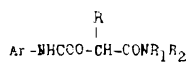
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych estrów karbaminowych o wzorze ogólnym 1, w którym Ar oznacza rodnik aryłowy, taki jak fenyłowy lub naftyłowy, ewentualnie podstawiony przez jedną lub kilka z następujących grup: atom chlorowca, rodniki alkilowy, alkoksylowy, alkiłotio, alkoksykarbonyłowy, zawierające najwyżej 4 atomy węgla, rodniki aliloksyłowy, nitrowy, trójfluorometyłowy R₁ i R₂ są identyczne lub różne i oznaczają każdy atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla, albo tworzą z atomem azotu z którym są związane, 5-cio lub 6-cio członowy pierścień heterocykliczny, który ewentualnie może zawierać drugi heteroatom, a R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla, łącznie z optycznie czynnymi pochodnymi, w przypadku gdy R oznacza rodnik alkilowy, znamienny tym, że działa się izocyjanianem o wzorze ogólnym Ar—N=C=O na hydroksyamid o wzorze 2, w których to wzorach symbole mają znaczenie podane powyżej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że aminę o wzorze Ar—NH₂ poddaje się reakcji z chlorowcomrówczanem o wzorze 3, w których to wzorach Y oznacza atom chlorowca a pozostałe symbole mają znaczenie podane powyżej.

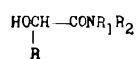
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że związek o wzorze 4, w którym R' oznacza rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla, a pozostałe symbole mają znaczenie podane poprzednio, poddaje się działaniu amoniaku lub aminy o wzorze HNR_1R_2 .
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że w celu otrzymania pochodnych optycznie nieczynnych, o wzorze ogólnym 1, jako produkt wyjściowy stosuje się związki, w których Ar oznacza rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony jednym lub kilkoma atomami chlorowca i (lub) rodnikiem metylowym, metoksylowym, nitrowym albo trójfluorometylowym, R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, a R_1 i R_2 są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy, zawierający 1 — 4 atomów węgla.
5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako produkt wyjściowy stosuje się związki, w których Ar oznacza rodnik o wzorze 8, w którym X oznacza atom wodoru lub chlorowca, rodnik metylowy, metoksylowy, nitrowy lub trójfluorometyłowy, przy czym pierścień fenyłowy może być podstawiony jednym lub kilkoma atomami lub rodnikami X , które mogą być identyczne lub różne, R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R_1 i R_2 są identyczne lub różne i oznaczają każdy atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla.
6. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako produkt wyjściowy stosuje się związki, w których Ar oznacza rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony jednym lub kilkoma ugrupowaniami identycznymi lub różnymi alkoksylowymi, innymi niż grupa metoksylowa, alkilotio, alliloksylowa i acyloksylowa, R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla, albo $-NR_1R_2$ oznacza rodnik heterocykliczny, taki jak piperydynowy, pirolidynowy lub morfolinowy.
7. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako produkt wyjściowy stosuje się związki, w których Ar oznacza rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony jednym lub kilkoma ugrupowaniami identycznymi lub różnymi, chlorowcem, rodnikiem metylowym, metoksylowym, nitrowym, lub trójfluorometylowym, R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, przy czym $-NR_1R_2$ oznacza rodnik heterocykliczny, taki jak piperydynowy, pirolidynowy, morfolinowy.
8. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako produkt wyjściowy stosuje się związki, w których Ar oznacza rodnik aryłowy inny niż fenyłowy, taki jak naftyłowy ewentualnie podstawiony jednym lub kilkoma następującymi ugrupowaniami identycznymi lub różnymi: atom chlorowca lub rodnik metylowy, alkoksylowy, alkilotio, alliloksylowy, acyloksylowy, nitrowy lub trójfluorometyłowy, R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R_1 i R_2 będąc identyczne lub różne oznaczają każdy atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla lub $-NR_1R_2$ oznacza rodnik heterocykliczny, taki jak piperydynowy, pirolidynowy, morfolinowy.
9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu otrzymania pochodnych optycznie czynnych o wzorze ogólnym 1, jako produkt wyjściowy stosuje się związki, w których Ar oznacza rodnik aryłowy, taki jak fenyłowy lub naftyłowy, ewentualnie podstawiony jedną lub kilkoma następującymi, identycznymi lub różnymi grupami: atom chlorowca, rodnik metylowy, alkoksylowy, alkilotio, alliloksylowy, acyloksylowy, nitrowy lub trójfluorometyłowy, R_1 i R_2 będąc identyczne lub różne oznaczają każdy atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla lub $-NR_1R_2$ oznacza rodnik heterocykliczny, taki jak piperydynowy, pirolidynowy lub morfolinowy, a R oznacza rodnik metylowy.

Rhône — Poulenc S. A.

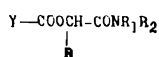
Zastępca: Inż. J. Felkner
rzecznik patentowy



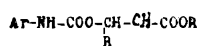
WZOR 1



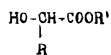
WZOR 2



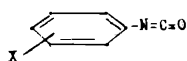
WZOR 3



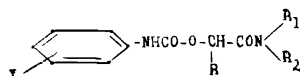
WZOR 4



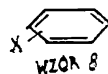
WZOR 5



WZOR 6



WZOR 7



WZOR 8