



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 908249

(61) Дополнительный к патенту -
2589362/2672299/
(22) Заявлено 04.01.80 (21)/2864114/23-04
(23) Приоритет 02.03.78; (32) 04.03.77
12.10.78
(31) 9277/77 (33) Великобритания

(51) М. Кл. ³

С 07 D 233/66
А 61 К 43/50

Опубликовано 23.02.82. Бюллетень № 7

(53) УДК-547.781.
.785.07
(088.8)

Дата опубликования описания 23.02.82

(72) Авторы
изобретения

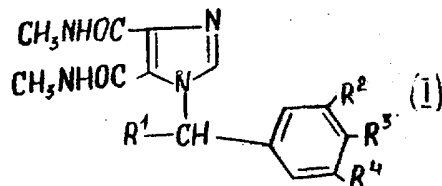
Иностранцы
Джеймс Джилмоур, Лесли Рой Хаттон, Эдгар Вильям Парнелл,
Деннис Барбертон и Вильям Джордж Лидс
(Великобритания)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Мэй энд Бейкер Лимитед"
(Великобритания)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА

Изобретение относится к получению
новых производных имидазола общей
формулы



где R¹ - атом водорода, линейная
или разветвленная алкильная группа,
содержащая 1-10 атомов углерода, ли-
нейная или разветвленная алкениль-
ная или алкинильная группы, содержа-
щие 2-10 атомов углерода;

R², R³ и R⁴ могут быть одинаковы-
ми или различными и каждый из них мо-
жет представлять собой атом водоро-
да или галогена, или трифторметок-
си-группу, или метил-, этил, про-
пил-, или изопропил-группы, не за-
мещенные или замещенные одним или

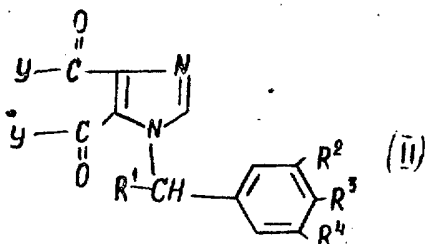
несколькими атомами фтора, или один
из R², R³ и R⁴ представляет собой
метокси-группу и, по крайней мере,
один из R², R³ и R⁴ представляет
собой атом галогена, трифторметокси-
группу, или метил-, этил-, про-
пил или изопропил-группу, не за-
мещенные или замещенные одним или
несколькими атомами фтора, и, по
крайней мере, один из R¹, R², R³ и
R⁴ не является атомом водорода,
обладающих гербицидными свойствами.

Известна реакция образования ами-
дов взаимодействием ангидридов кис-
лот с аминами [1].

Цель изобретения - синтез новых
производных имидазола, обладающих
гербицидной активностью.

Поставленная цель достигается
предлагаемым способом получения сое-
динений общей формулы I, основанным
на известной реакции и заключающим-

ся в том, что соединение общей формулы

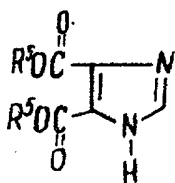


где Y означает атом брома или хлора линейную или разветвленную алкокси-группу, содержащую от 1-6 атомов углерода;

R^1 , R^2 , R^3 и R^4 имеют указанные значения, подвергают взаимодействию с метиламином в присутствии агента, связывающего кислоту, в инертном органическом растворителе при температуре 0-30°C, когда Y - атом брома или хлора, или же если Y представляет собой линейную или разветвленную алкокси-группу, содержащую 1-6 атомов углерода, реакцию осуществляют в присутствии инертного органического растворителя при температуре между 0 и 100°C.

Соединения общей формулы II, где Y представляет собой атом брома или хлора, могут быть получены известными методами.

Соединения общей формулы II, где Y - линейная или разветвленная алкокси-группа, содержащая от 1 до 6 атомов углерода, R^1 , R^2 , R^3 и R^4 соответствуют указанным значениям, могут быть получены в результате реакции между соединением, характеризующимся общей формулой VI в присутствии щелочного металла, предпочтительно калия, с солью соединения общей формулы



где R^5 представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую 1-6 атомов углерода.

Эта реакция может быть проведена по известной методике.

Соединение, характеризующее приведенной выше общей формулой, может быть получено в результате реакции между имидазол 4,5-дикарбоновой кислотой с алканолом, содержащим

1-6 атомов углерода, например с этанолом, в присутствии кислотного катализатора, например, хлористого водорода. Эта реакция может быть удобно осуществлена путем барботирования газообразного хлористого водорода через спиртовой раствор, т.е., например, этанольный раствор, имидазола 4,5-дикарбоновой кислоты, при температуре, соответствующей температуре дефлегмирования реакционной смеси.

Пример 1. 1060 г 1-(3,4-дихлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты подвергают нагреванию при дефлегмировании и перемешивании с 2,5 л тионилхлорида в присутствии 5 мл безводного диметилформаида в течение 4 ч. Избыточное количество тионилхлорида удаляют путем выпаривания, а его следы - повторным выпариванием в присутствии безводного толуола (4 раза по 1,25 л). В результате получают 1-(3,4-дихлорбензил)имидазол-4,5-дикарбонил хлорид в виде сиропа оранжевого цвета, который далее подвергают растворению в 1 л безводного толуола. Полученный таким образом раствор добавляют через 2 ч при 0-10°C к перемешанному насыщенному раствору метиламина в толуоле (в количестве 5 литров), поддерживая в это время подачу газообразного метиламина. Полученную таким образом смесь подвергают перемешиванию в течение 6 ч при комнатной температуре, фильтруют и в результате получают белый твердый продукт, который далее подвергают растворению в 2 л хлороформа. Полученный таким образом хлороформный раствор далее промывают 500 мл воды, сушат с помощью сульфата магния, фильтруют и выпаривают с образованием 516 г 1-(3,4-дихлорбензил)имидазол-N,N-диметил-4,5-дикарбоксиамида. Это твердый продукт бледно-желтого цвета, с т.пл. 126-128°C. Органический фильтрат из реакционной смеси подвергают промыванию 500 мл воды, сушат сульфатом натрия, фильтруют и выпаривают с получением порошка желтого цвета, который растирают с 400 мл толуола с получением 355 г продукта в виде белого твердого материала, характеризующегося 126-129°C.

Используя аналогичную методику, но заменяя 1-(3,4-дихлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновую кислоту соот-

ветствующей замещенной имидазол-4,5-дикарбоновой кислотой, получают следующие соединения.

1-(3-Фторбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 103,5-104°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(3-фторбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(4-Фторбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 94-95°C (после кристаллизации из гексана), полученный из 1-(4-фторбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3-Хлорбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 121-121,5°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(3-хлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(4-Хлорбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 131-132°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(4-хлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3-Бромбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 114-115°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(3-бромбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(4-Бромбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 149-150°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(4-бромбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3-Иодбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 112-114°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 2-(3-иодбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(4-Иодбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 150-151°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(4-иодбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3,4-Дибромбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 118-119°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(3,4-дибромбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3,5-Дихлорбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.кип. 135-136°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-

(3,5-дихлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3-Метилбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.кип. 84-85°C (после кристаллизации из простого эфира), полученный из 1-(3-метилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(4-Метилбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 115-116°C (после кристаллизации из водного этанола), полученный из 1-(4-метилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(4-Этилбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 68-69°C (после кристаллизации из циклогексана), полученный из 1-(4-этилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(4-Изопропилбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 54-56°C (после кристаллизации из гексана), полученный из 1-(4-изопропилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3,4-Диметилбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 168-170°C (после кристаллизации из смеси, состоящей из толуола и петролейного эфира и имеющей т.кип. 60-80°C), полученный из 1-(3,4-диметилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3-Трифторметилбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 108-110°C (после кристаллизации из смеси, состоящей из гексана и этанола), полученный из 1-(3-трифторметилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(4-Трифторметилбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 131-132°C (после кристаллизации из циклогексана), полученный из 1-(4-трифторметилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(4-Трифторметоксибензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 110,5°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(4-трифторметоксибензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3-Хлоро-4-метоксибензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 122-123°C (после кристаллизации из смеси, состоящей из толуола и циклогексана), полученный из

1-(3-хлоро-4-метоксибензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(3,4-Дихлорфенил)этил имидазол-N,N¹-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 124-126°C (после кристаллизации из метанола), полученный из (±)-1-[1-(3,4-дихлорфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

Бензимидазол-4,5-дикарбоновый кислоты, используемые в качестве исходных материалов при получении указанных соединений, получают следующим образом.

2180 г 1-(3,4-дихлорбензил)-4,5-дицианоимидазола нагревают при дефлегмировании и перемешивании в растворе, состоящем из 1260 г гидроксида натрия в смеси, состоящей 5 л из этанола и 4,4 л воды в течение 48 ч. Охлажденную смесь, полученную таким образом, разбавляют 20 л воды, промывают 2 л диэтилового эфира и далее подкисляют 3,5 л концентрированной хлористоводородной кислоты при охлаждении в ледяной бане. Образовавшийся твердый осадок, бледно-желтого цвета отфильтровывают, промывают водой и растворяют порциями в 150 л воды, содержащей 4700 г бикарбоната натрия. Полученный в результате раствор подвергают фильтрации и подкислению концентрированной хлористоводородной кислотой, с получением 1157 г 1-(3,4-дихлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты с т.пл. 258°C (с разл.) в виде белого порошка.

Используя аналогичную методику, но заменяя 1-(3,4-дихлорбензил)-4,5-дицианоимидазол соответствующими бензилдицианоимидазолами, получают следующие соединения.

1-(3-фторбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 224,0°C (с разл.), полученная из 1-(3-фторбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(4-фторбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 248-252°C (с разл.), полученная из 1-(4-фторбензил)-4,5-дицианоимидазола.

11-(3-Хлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 248-249°C (с разл.), полученная из 1-(3-хлорбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(4-Хлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 258-

258,5°C (с разл.), полученная из 1-(4-хлорбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(3-Бромбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 223-226°C (с разл.), полученная из 1-(3-бромбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(4-Бромбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 245-246°C (с разл.), полученная из 1-(4-бромбензил)-4,5-дицианоимидазола. 1-(3-Иодбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 211°C, (с разл.), полученная из 1-(3-Иодбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(4-Иодбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 241°C (с разл.), полученная из 1-(4-Иодбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(3,4-Дибромбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 224°C (с разл.), полученная из 1-(3,4-дибромбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(3,5-Дихлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.кип. 267-269°C (с разл.), полученная из 1-(3,5-дихлорбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(3-Метилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 185°C (с разл.), полученная из 1-(3-метилбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(4-Метилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 248-250°C (с разл.), полученная из 1-(4-метилбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(4-Этилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 211-212°C (с разл.), полученная из 1-(4-этилбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(4-Изопропилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 189-191°C (с разл.), полученная из 1-(4-изопропилбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(3,4-Диметилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 258-260°C (с разл.), полученная из 1-(3,4-диметилбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(3-Трифторметилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 226-227°C (с разл.), полученная из 1-(3-трифторметилбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(4-Трифторметилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 223°C (с разл.), полученная из

1-(4-трифторметилбензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(4-Трифторметоксибензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 214-215°C (с разл.), полученная из 1-(4-трифторметоксибензил)-4,5-дицианоимидазола.

1-(3-Хлоро-4-метоксибензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 223°C (с разл.), полученная из 1-(3-хлоро-4-метоксибензил)-4,5-дицианоимидазола.

(±)-1-(3,4-Дихлорфенил)этилимидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 169°C (с разл.), полученная из (±)-1-[1-(3,4-дихлорфенил)-этил]-4,5-дицианоимидазола.

Бензилдицианоимидазолы, используемые в качестве исходных материалов при получении указанных соединений, получают следующим образом.

93 г 4,5-дицианоимидазола растворяют при перемешивании в 500 мл безводного диметилформаида. К полученному таким образом раствору частями добавляют 20 г гидрида натрия, причем добавление производят с такой скоростью, чтобы после него температура раствора равнялась 90°C. После того, как процесс бурного выделения газа (вспенивания) прекращается, полученный раствор нагревают в паровой бане в течение 15 мин, а затем охлаждают до 60°C.

230 г 3,4-дихлорбензилхлорида добавляют в течение 30 мин к полученному ранее раствору, который сначала нагревают в паровой бане в течение 6 ч, а затем в течение 10 минут доводят температуру до 150°C. Охлажденную реакционную смесь выливают в воду (2 л) и образовавшийся коричневый твердый продукт отфильтровывают и промывают водой. Этот влажный твердый продукт далее подвергают рекристаллизации из 1 л этанола, получая 114 г 1-(3,4-дихлорбензил)-4,5-дицианоимидазола с т.пл. 132-134°C в виде белого кристаллического материала.

Применяя аналогичную методику, но используя вместо 3,4-дихлорбензилхлорида соответствующий замещенный бензилгалид, получают следующие соединения.

1-(3-Фторбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 97,5-98°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 3-фторбензилхлорида.

1-(4-Фторбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 142-144°C (после кристаллизации из водного этанола), полученный из 4-фторбензилхлорида.

5 1-(3-Хлорбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 110-111°C (после кристаллизации из водного этанола), полученный из 3-хлорбензилхлорида.

10 1-(4-Хлорбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 119,5-120°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 4-хлорбензилхлорида.

15 1-(3-Бромбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 101,5-102,5°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 3-бромбензилхлорида.

20 1-(4-Бромбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 118-119°C (после кристаллизации из водного этанола), полученный из 4-бромбензилхлорида.

1-(Иодбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 96-98°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 3-иодбензил бромида.

25 1-(4-Иодбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 111-112°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 4-иодбензилбромида.

30 1-(3,4-Дибромбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 135-138°C, полученный из 3,4-дибромбензилхлорида.

1-(3,5-Дихлорбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 134-135°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 3,5-дихлорбензилхлорида.

35 1-(3-Метилбензил)-4,5-дицианоимидазол, представляющий собой масло коричневого цвета, которое не подвергалось дистилляции, полученный из 3-метилбензилхлорида.

1-(4-Метилбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 158-161°C (после кристаллизации из водного этанола), полученный из 4-метилбензилхлорида.

45 1-(4-Этилбензил)-4,5-дицианоимидазол, представляющий собой коричневый полутвердый продукт, полученный из 4-этилбензилхлорида.

50 1-(4-Изопропилбензил)-4,5-дицианоимидазол, представляющий собой масло коричневого цвета и полученный из 4-изопропилбензилхлорида.

55 1-(3,4-Диметилбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 113-115°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 3,4-диметилбензилхлорида.

1-(3-Трифторметилбензил)-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 64-65°C

(после кристаллизации из водного этанола), полученный из 3-трифторметилбензилхлорида.

1-(4-Трифторметилбензил)-4,5-дицианоимдазол с т.пл. 101-102°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 4-трифторметилбензилхлорида.

1-(4-Трифторметоксибензил)-4,5-дицианоимдазол с т.пл. 62,5-63°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 4-трифторметоксибензилхлорида.

1-(3-Хлоро-4-метоксибензил)-4,5-дицианоимдазол с т.пл. 144-146°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 3-хлоро-4-метоксибензилхлорида.

(±)-1-[1-(3,4-Дихлорфенил)этил] 4,5-дицианоимдазол с т.пл. 166-168°C (после кристаллизации из толуола), полученный из (±)-1-(3,4-дихлорфенил) этилхлорида.

3,4-Дибромбензилхлорид, использованный в одном из указанных процессов, готовят следующим образом.

28 г 3,4-дибромбензойной кислоты суспендируют при перемешивании в 150 мл толуола при 50°C. Далее дигидро-бис-(2-метоксиэтокси)алюминат натрия (70 вес.% к объемным в 52 мл толуола) добавляют в течение 30 мин при 50°C. Полученную таким образом смесь нагревают в паровой бане в течение 1 ч, затем охлаждают до 20°C и подвергают гидролизу, добавляя при охлаждении 150 мл 6 н. хлористоводородной кислоты. Полученную таким образом смесь отделяют, и водную фазу экстрагируют 100 мл диэтилового эфира. Смешанные органические экстракты промывают насыщенным раствором бикарбоната натрия и водой, сушат с помощью сульфата натрия, фильтруют и выпаривают, получая 19 г 3,4-дибромбензилового спирта в виде светло-красного масла. Неочищенный спирт растворяют в 60 мл хлороформа и полученный раствор нагревают при дефлегмировании.

20 мл тионилхлорида добавляют порциями в течение 20 мин к полученной ранее реакционной смеси, и полученный в результате раствор нагревают при дефлегмировании в течение 1 ч. Полученную реакционную смесь далее выпаривают с получением светлого маслообразного остатка, который

затем повторно разбавляют хлороформом (3 раза по 50 мл) и смешанные хлороформные растворы выпаривают. Полученный остаток растворяют в диэтиловом простом эфире, промывают насыщенным раствором бикарбоната натрия, сушат сульфатом натрия, фильтруют и выпаривают. В результате получают 20 г 3,4-дибромбензилхлорида, представляющего собой чистое подвижное масло удовлетворительной чистоты, пригодное для последующих реакций.

Применяя аналогичную методику, но используя вместо 3,4-дибромбензойной кислоты 4-трифторметоксибензойную кислоту, получают 4-трифторметоксибензилхлорид, который также используют в одном из указанных процессов, в виде чистого подвижного масла.

Пример 2. 0,9 г диэтил-1-(3,4-дихлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоксилата в этанольном метиламине (5 об.% 12 мл) нагревают в закрытой емкости до 100°C в течение 24 ч. Полученную реакционную смесь охлаждают, разбавляют 20 мл воды с образованием 0,5 г осадка 1-(3,4-дихлорбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамида с т.пл. 125-126°C в виде кристаллов белого цвета.

Диэтил-1-(3,4-дихлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоксилат, необходимый для получения указанного соединения, получают следующим образом.

При комнатной температуре 10,9 г трет-бутилата добавляют при перемешивании к раствору 20 г диэтилимидазол-4,5-дикарбоксилата в 300 мл безводного диметилформамида. Полученную таким образом смесь перемешивают в течение 40 мин. 3,4-Дихлорбензилхлорид (20,4 г) добавляют к полученной ранее реакционной смеси и эту смесь затем нагревают при дефлегмировании в течение 11 ч. Полученную таким образом реакционную смесь охлаждают, выливают в 500 мл ледяной воды и экстрагируют хлороформом (2 раза по 200 мл). Объединенные экстракты промывают водой (3 раза по 300 мл), сушат сульфатом магния, фильтруют и выпаривают до получения сухого продукта. Образовавшийся твердый осадок кристаллизуют из 100 мл метанола с получением в результате 13 г диэтил-1-(3,4-дихлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоксилата.

та (т.пл. 105-107°C) в виде бесцветного материала.

Пример 3. Используя методику, аналогичную описанной в примере 1, но применяя вместо 1-(3,4-дихлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты соответствующие замещенные имидазол-4,5-дикарбоновые кислоты, получают следующие соединения.

1-(4-Бromo-3-хлорбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид, с т.пл. 127-128°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(4-бromo-3-хлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3-Бromo-4-метилбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 121,5-122°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(3-бromo-4-метилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3-Хлор-4-метилбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 110,5-111,0°C (после кристаллизации из смеси, состоящей из толуола и петролейного эфира с т.кип. 60-80°C), полученный из 1-(3-хлор-4-метилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(4-Хлор-3-метилбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 149-151°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(4-хлор-3-метилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(3-Хлорфенил)этил]имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 86-88°C (после кристаллизации из этанола), полученный из (±)-1-[1-(3-хлорфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(4-Хлорфенил)этил]имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 129-130°C (после кристаллизации из этанола), полученный из (±)-1-[1-(4-хлорфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(3,4-Дибромфенил)этил]имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 118-120°C (после кристаллизации из циклогексана), полученный из (+)-1-[1-(3,4-дибромфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(3-Трифторметилфенил)этил]имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.кип. 197-199°C (при давлении 0,3 мм рт.ст.), полу-

ченный из (±)-1-[1-(3-трифторметилфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

5 (±)-1-[1-(4-Трифторметилфенил)этил]имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 95-97°C (после кристаллизации из циклогексана), полученный из (±)-1-[1-(4-трифторметилфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

10 (±)-1-[1-(3,4-дихлорфенил)пропил]имидазол-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 91-93°C (после кристаллизации из циклогексана), полученный из (±)-1-[1-(3,4-дихлорфенил)пропил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

15 (±)-1-[1-(3,4-дихлорфенил)бутил]имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 134-135°C (после кристаллизации из толуола), полученный из (±)-1-(3,4-дихлорфенил)бутилимидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

20 Используемые в качестве исходных материалов бензилимидазол-4,5-дикарбоновые кислоты в указанных процессах получают в соответствии с методикой, аналогичной описанной в примере 1 и предназначенной для получения 1-(3,4-дихлорбензил)-имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты, но, заменяя 1-(3,4-дихлорбензил)-4,5-дицианоимидазол соответствующими бензилдицианоимидазолами.

35 1-(4-Бromo-3-хлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 262°C (с разл.), полученная из 1-(4-бром-3-хлорбензил)-4,5-дицианоимидазола.

40 1-(3-Бromo-4-метилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 259°C (с разл.), полученная из 1-(3-бromo-4-метилбензил)-4,5-дицианоимидазола.

45 1-(3-Хлор-4-метилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 251-253°C (с разл.), полученная из 1-(3-хлор-4-метилбензил)-4,5-дицианоимидазола.

50 1-(4-Хлор-3-метилбензил)имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 266°C (с разл.), полученная из 1-(4-хлор-3-метилбензоил)-4,5-дицианоимидазола.

55 (±)-1-[1-(3-Хлорфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 173°C (с разл.), полученная

из (±)-1-[1-(3-хлорфенил)этил]-4,5-дицианоимдазола.

(±)-1-[1-(4-Хлорфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 185°C (с разл.), полученная из (±)-1-[1-(4-хлорфенил)этил]-4,5-дицианоимдазола.

(±)-1-[1-(3,4-Дибромфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 179-189°C (с разл.), полученная из (±)-1-[1-(3,4-дибромфенил)этил]-4,5-дицианоимдазола.

(±)-1-[1-(3-Трифторметилфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 183°C (с разл.), полученная из (±)-1-[1-(3-трифторметилфенил)этил]-4,5-дицианоимдазола.

(±)-1-[1-(4-Трифторметилфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 195°C (с разл.), полученная из (±)-1-(4-трифторметилфенил)этил-4,5-дицианоимдазола.

(±)-1-[1-(3,4-Дихлорфенил)пропил]имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 185°C (с разл.), полученная из (±)-1-[1-(3,4-дихлорфенил)пропил]-4,5-дицианоимдазола.

(±)-1-[1-(3,4-Дихлорфенил)бутил]имидазол-4,5-дикарбоновая кислота с т.пл. 173-174°C (с разл.), полученная из (±)-1-[1-(3,4-дихлорфенил)бутил]-4,5-дицианоимдазола.

Бензилдицианоимдазолы, используемые в качестве исходных материалов при проведении процессов получения указанных соединений, получают в соответствии с методикой, описанной в примере 1 и предназначенной для получения 1-(3,4-дихлорбензил)-4,5-дицианоимдазола, но используя вместо 3,4-дихлорбензилхлорида соответствующие замещенные бензилгалиды:

1-(4-Бromo-3-хлорбензил)-4,5-дицианоимдазол с т.пл. 138-139°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 4-бromo-3-хлорбензилбромида,

1-(3-Бromo-4-метилбензил)-4,5-дицианоимдазол с т.пл. 113,0-114,5°C (после кристаллизации из водного этанола), полученный из 3-бromo-4-метилбензилхлорида.

1-(3-Хлор-4-метилбензил)-4,5-дицианоимдазол с т.пл. 120-121°C (после кристаллизации из водного этанола), полученный из 3-хлор-4-метилбензилхлорида.

1-(4-Хлор-3-метилбензил)-4,5-дицианоимдазол с т.пл. 82,5-83,5°C (после кристаллизации из водного этанола), полученный из 4-хлор-3-метилбензилхлорида.

5 (±)-1-[1-(3-Хлорфенил)этил]-4,5-дицианоимдазол с т.пл. 74-77°C, полученный из (±)-1-(3-хлорфенил)этилхлорида.

10 (±)-1-[1-(4-Хлорфенил)этил]-4,5-дицианоимдазол с т.пл. 92-93°C, полученный из (±)-1-(4-хлорфенил)этилхлорида.

(±)-1-[1-(3,4-Дибромфенил)этил]-4,5-дицианоимдазол с т.пл. 175-177°C (после кристаллизации из толуола), полученный из (±)-1-(3,4-дибромфенил)этилхлорида.

(±)-1-[1-(3-Трифторметилфенил)этил]-4,5-дицианоимдазол с т.кип. 188-190°C (при давлении 0,15 мм рт.ст.), полученный из (±)-1-(3-Трифторметилфенил)этилбро-

25 мида (±)-1-[1-(4-Трифторметилфенил)этил]-4,5-дицианоимдазол с т.кип. 182-184°C (при давлении 0,1 мм рт.ст.), полученный из (±)-1-(4-трифторметилфенил)этилбромида.

30 (±)-1-[1-(3,4-Дихлорфенил)пропил]-4,5-дицианоимдазол с т.пл. 95-97°C (после кристаллизации из петролейного эфира, имеющего т.кип. 100-120°C), полученный из (±)-1-(3,4-дихлорфенил)пропилхлорида.

35 (±)-1-[1-(3,4-Дихлорфенил)бутил]-4,5-дицианоимдазол в виде масла коричневого цвета, полученный из (±)-1-(3,4-дихлорфенил)бутилхлорида.

40 Бензилгалиды, используемые в качестве исходных материалов при получении указанных соединений, получают следующим образом.

(а) В соответствии с методикой, аналогичной описанной в примере 1 и предназначенной для получения 3,4-дибромбензилхлорида, но заменяя 3,4-дибромбензиловый спирт соответствующим бензиловым спиртом,

50 3-Бromo-4-метилбензилхлорид в виде чистого подвижного масла, полученный из 3-бromo-4-метилбензилового спирта.

(±)-1-(3,4-Дибромфенил)этилхлорид с т.кип. 90-100°C (при давлении 0,25 мм рт.ст.), полученный из (±)-1-(3,4-дибромфенил)этанола.

55 (±)-1-(3,4-Дихлорфенил)пропилхлорид с т.кип. 82-85°C (при давлении

0,25 мм рт.ст.), полученный из (\pm)-1-(3,4-дихлорфенил)пропанола.

(\pm)-1-(3,4-Дихлорфенил)бутилхлорид, представляющий собой светло-коричневое масло, полученной из (\pm)-1-(3,4-дихлорфенил)бутана.

(b) 32,5 г или 10,4 мл брома добавляют в течение 15 мин к переменной смеси, состоящей из 38 г (\pm)-1-(3-трифторметилфенил)-этанола, 56 г трифенилфосфина и 200 г безводного диметилформамида в атмосфере азота. Температуру реакционной смеси поддерживают равной 40-50°C с помощью охлаждения льдом. Далее производят добавление по каплям брома с получением постоянной оранжевой окраски, и после перемешивания в течение 15 мин реакционную смесь выливают в смесь, состоящую из 1 л ледяной воды и 500 мл гексана. Полученную в результате смесь фильтруют и твердый материал тщательно промывают гексаном. Гексановые растворы объединяют, промывают водой (4 раза по 100 мл), сушат сульфатом натрия и подвергают дистилляции с получением (\pm)-1-(3-трифторметилфенил)этилбромида с т.кип. 98-105°C (при давлении 15 мм рт.ст.), представляющего собой чистое подвижное масло.

Используя аналогичную методику, но заменяя (\pm)-1-(3-трифторметилфенил)этанол соответствующим бензиловым спиртом, получают следующие соединения.

(\pm)-1-(4-Трифторметилфенил)-этилбромид с т.кип. 81-84°C (при давлении 13 мм рт.ст.), полученный из (\pm)-1-(4-трифторметилфенил)этанола.

(c) 31,8 г 4-бромо-3-хлортолуола нагревают вместе с 27,5 г N-бромсукцинимида и 3,6 г перекиси бензоила в 75 мл четырехлористого углерода при проведении дефлегмирования в течение 10 ч. Полученный таким образом раствор охлаждают, подвергают фильтрации, промывают водным раствором сульфата двухвалентного железа, сушат сульфатом магния, фильтруют и выпаривают до получения сухого продукта. В результате получают 44 г 4-бромо-3-хлорбензилбромида, в виде бледно-оранжевого масла.

Бензиловые спирты, используемые в качестве исходных материалов в методиках (a) и (b) получают следующим образом.

(i) В соответствии с методикой, описанной в примере 1 и предназначенной для получения 3,4-дибромбензильового спирта, но заменяя 3,4-дибромбензойную кислоту 3-бромо-4-метилбензойной кислотой, получают 3-бромо-4-метилбензиловый спирт в виде чистого масла оранжевого цвета достаточной чистоты, пригодный для последующей реакции.

(ii) 14,9 г борогидрида натрия добавляют частями в течение 30 мин к 65,3 г перемешанного раствора 3,4-дихлорбутирофенона при температуре 0-10°C. Полученную таким образом реакционную смесь нагревают при дефлегмировании в течение 2 ч, далее охлаждают, затем производят добавление 300 мл 2 н. раствора гидроокиси натрия и полученную таким образом реакционную смесь нагревают при дефлегмировании в течение 30 мин. Метанол удаляют выпариванием, а водный раствор экстрагируют диэтиловым эфиром (5 раз по 200 мл). Смешанные экстракты промывают 200 мл воды 2 н. хлористоводородной кислотой (200 мл) и водой (5 раз по 200 мл), сушат сульфатом магния и выпаривают до получения сухого продукта. В результате получают 65 г (\pm)-1-(3,4-дихлорфенил)бутана в виде светло-коричневого масла достаточной чистоты, которое может быть использовано для последующей реакции.

Пример 4. Используя методику, аналогично описанную в примере 1, но заменяя 1-3,4-дихлорбензилимидазол-4,5-дикарбоновой кислоты соответствующими замещенными имидазол-4,5-дикарбоновыми кислотами, получают следующие соединения.

1-(3,4-Дихлорбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 155-156°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(3,4-диiodбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3,5-Трихлорбензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 128-130°C (после кристаллизации из этанола), полученный из 1-(3,4,5-трихлорбензил)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

1-(3,5-бис-(трифторметил)бензил)имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 141-144°C (после кристаллизации из циклогексана), полученный из 1-(3,5-бис-(трифторметил)

бензилимидазола-4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(4-Иодфенил)этил]имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 132-134°C (после кристаллизации из водного этанола), полученный из (±)-1-[1-(4-иодфенил)этил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(4-Трифторметоксифенил)этил]-имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 78-79°C (после кристаллизации из петролейного эфира с т.кип. 60-80°C), полученный из (±)-1-[1-(4-трифторметоксифенил)этил]-имидазола-4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(3,5-бис(трифторметил)фенил)этил]-имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 132-134°C (после кристаллизации из циклогексана), полученный из (±)-1-[3,5-бис(трифторметил)фенил]этил]имидазола 4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(3,4-Дихлорфенил)пентил]имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 142-143°C (после кристаллизации из петролейного эфира с т.кип. 60-80°C), полученный из (±)-1-[1-(3,4-дихлорфенил)пентил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(3,4-Дихлорфенил)гексил]имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 114-115°C (после кристаллизации из петролейного эфира с т.кип. 60-80°C), полученный из (±)-1-[1-(3,4-дихлорфенил)гексил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(3,4-Дихлорфенил)гептил]-имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 97,5-99°C (после кристаллизации из петролейного эфира с т.кип. 60-80°C), полученный из (±)-1-[1-(3,4-дихлорфенил)гептил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

(±)-1-[1-(3,4-Дихлорфенил)нонил]имидазол-N,N'-диметил-4,5-дикарбоксамид с т.пл. 79-79,5°C (после кристаллизации из петролейного эфира с т.кип. 60-80°C), полученный из (±)-1-[1-(3,4-дихлорфенил)нонил]имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

Бензилимидазол-4,5-дикарбоновая кислота, используемая в качестве исходного материала в указанных реакциях, может быть получена в условиях, описанных в примере 1, для получения 1-(3,4-дихлорбензил)имидазол-4,5-ди-

карбоновой кислоты, но вместо 1-(3,4-дихлорбензил)-4,5-дицианоимидазола используют соответствующие бензилдицианоимидазолы.

5 Бензилдицианоимидазолы могут быть получены аналогично способам, описанным в примере 1, для получения 1-(3,4-Дихлорбензил)-4,5-дицианоимидазола, при условии замены 3,4-дихлорбензилхлорида на соответственно замещенный бензилгалид.

10 Бензилгалиды, использованные в качестве исходных продуктов при получении указанных соединений, получают следующим образом.

(a) В соответствии с методикой, аналогичной описанной в примере 1 для получения 3,4-дибромбензилхлорида, но применяя вместо 3,4-дибромбензилового спирта (±)-1-(3,4-дихлорфенил)гептанол, получают:

(±)-1-(3,4-Дихлорфенил)гептилхлорид в виде бесцветного масла.

(b) Используя методику, аналогичную описанной в примере 3 в и предназначенную для получения (±)-1-(3-трифторметилфенил)этилбромид, но заменяя (±)-1-(3-трифторметилфенил)этанол соответствующим спиртом полу-

30 чают:

(±)-1-(4-Иодфенил)этилбромид в виде масла оранжевого цвета, полученный из (±)-1-(4-иодфенил)этанола.

(±)-1-(4-Трифторметоксифенил)этилбромид в виде масла оранжевого цвета, полученный из (±)-1-(4-трифторметоксифенил)этанола.

(±)-1-[3,5-бис(трифторметил)фенил]этилбромид с т.кип. 97-98°C (при давлении 10 мм рт.ст.), полученный из (±)-1-[3,5-био(трифторметил)-фенил]этанола.

(±)-1-(3,4-Дихлорфенил)пентилбромид в виде масла светло-оранжевого цвета, полученный из (±)-1-(3,4-дихлорфенил)пентанола.

(±)-1-(3,4-Дихлорфенил)гексилбромид в виде масла желтого цвета, полученный из (±)-1-(3,4-дихлорфенил)гексанола.

(±)-1-(3,4-Дихлорфенил)нонилбромид в виде масла желтого цвета, полученный из (±)-1-(3,4-дихлорфенил)нонанола.

(c) Используя методику, аналогичную описанной в примере 3 с и предназначенную для получения 4-бromo-3-хлорбензилбромид, но применяя вместо 4-бromo-3-хлортолуола 3,4-ди-

одтолуол, получают 3,4-Диодбензил-бромид с т.пл. 85°C - 87°C.

Некоторые из бензиловых спиртов, которые использовались в качестве исходных материалов при получении указанных соединений, получают в соответствии с методикой, описанной в примере 3 (ii) и предназначенной для получения (±)-1-(3,4-дихлорфенил)бутанола, но используя вместо 3,4-дихлорбутирофенона соответствующий алканолфенон:

(±)-1-(4-Иодфенил)этанол в виде масла оранжевого цвета, полученный из 4-иодацетофенона.

(±)-1-(3,4-Дихлорфенил)пентанол, полученный из 3',4'-дихлорвалерофенона.

(±)-1-(3,4-Дихлорфенил)гексанол в виде масла бледно-желтого цвета, полученный из 3',4'-дихлоргексанофенона.

(±)-1-(3,4-Дихлорфенил)гептанол в виде почти бесцветного масла, полученный из 3',4'-дихлоргептанофенона.

(±)-1-(3,4-Дихлорфенил)нонанол в виде почти бесцветного масла, полученный из 3',4'-дихлорнонанофенона.

(±)-1-(4-Трифлорметоксифенил)этанол получают следующим образом.

Метилмагний иодид, полученный из 3,5 г магния и 20,5 г метилиодида в 50 мл диэтилового эфира, подвергают обработке раствором 20 г 4'-трифлорметоксibenзальдегида в 25 мл диэтилового эфира (25 мл) при дефлегмировании и перемешивании. После добавления полученную смесь подвергают нагреванию при дефлегмировании в течение 6 ч. Полученную в результате смесь охлаждают и обрабатывают раствором 36 г хлорида аммония в 100 мл воды при 0-5°C. Органический слой отделяют и водный слой промывают диэтиловым эфиром (3 раза по 50 мл). Эфирный раствор и растворы, полученные в результате промывания, смешивают, промывают водой (2 раза по 100 мл), сушат сульфатом натрия и выпаривают до получения сухого продукта. В результате получают 20,3 г (±)-1-(4-трифлорметоксифенил)этанола в виде чистого бесцветного масла со степенью чистоты, достаточной для проведения последующей реакции.

3,4-Дихлорвалерофенон, использовавшийся в одной из указанных операций, получают следующим образом.

60,3 г валерилхлорида добавляют к тщательно перемешанному раствору 70 г хлорида алюминия в 73,5 г ортодихлорбензола. В результате температура повышается с 25 до 47°C. Полученный раствор осторожно подогревают в паровой бане в течение 3 ч, охлаждают и выливают в смесь, состоящую из 500 г льда и 100 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. Полученные таким образом, слои разделяют и водную фазу экстрагируют диэтиловым эфиром (3 раза по 250 мл).

Полученные органические фазы и эфирные экстракты смешивают, промывают водой (2 раза по 250 мл), насыщенным водным раствором карбоната натрия (4 раза по 100 мл) и водой (3 раза по 250 мл), сушат сульфатом натрия и выпаривают до получения сухого продукта.

Образовавшийся твердый остаток кристаллизуют из 150 мл петролейного эфира с т.кип. 60-80°C с получением 41 г 3',4'-дихлорвалерофенона с т.пл. 40-41°C в виде кристаллов светло-коричневого цвета.

Используя аналогичную методику, но применяя вместо валерилхлорида соответствующие алканолхлориды, получают:

3',4'-Дихлоргексанофенон с т.кип. 115-150°C (при давлении 0,2 мм рт.ст. и т.пл. меньшей 35°C), полученный из гексаноилхлорида.

3',4'-Дихлоргептанофенон с т.пл. 140-200°C (при давлении 0,3 мм рт.ст.), полученный из гептаноилхлорида.

3',4'-Дихлорнонанофенон с т.кип. 155-157°C (при давлении 0,25 мм рт.ст.), полученный из нонаноилхлорида.

Пример 5. Бензилдицианоимидазолы, используемые в качестве исходных материалов при получении промежуточных продуктов заключительной стадии процесса по описанному способу, получают следующим образом.

10,7 г 2-амино-3-(3,4-дихлорбензиламино) малеонитрила нагревают в течение 1 ч на паровой бане в смеси, состоящей из 4 мл этанола и 12 г триэтилортоформата, содержащего 0,02 мл концентрированной серной кислоты. Полученный раствор выпаривают до получения безводного твердого продукта, который кристал-

лизируют из 50 мл этанола с образованием 3,0 г 1-(3,4-дихлорбензил)-4,5-дицианоимидазола с т.пл. 131-132,5°C в виде кристаллов бледно-желтого цвета.

Используя аналогичную методику, но применяя вместо 2-амино-3-(3,4-дихлорбензиламино)малеонитрила (\pm)-2-амино-3-[1-(4-хлорфенил)этиламино]малеонитрил, получают (\pm)-1-[1-(4-хлорфенил)этил]-4,5-дицианоимидазол с т.пл. 95-96°C (после кристаллизации из смеси, состоящей из 100 мл диэтилового эфира и 100 мл гексана).

2-Амино-3-бензилами-0-малеонитрилы, использованные при получении указанных соединений, получают следующим образом.

53 г 2-амино-3-(3,4-дихлорбензилидинамино)малеонитрила растворяют в смеси, состоящей из 300 мл метанола и 500 мл тетрагидрофурана. Полученный таким образом раствор обрабатывают порциями борогидрида натрия (7,6 г) в течение 1 ч при комнатной температуре. Далее полученный раствор отстаивают в течение 1 ч и затем выливают воду (3 л). Образовавшийся твердый продукт коричневого цвета, который отделяют фильтрацией, подвергают кристаллизации из смеси, состоящей из 600 мл толуола и 50 мл этанола, с получением 28,5 г 2-амино-3-(3,4-дихлорбензил-амино)малеонитрила с т.пл. 158-160°C в виде кристаллов желто-коричневого цвета.

Используя аналогичную методику, но применяя вместо 2-амино-3-(3,4-дихлорбензилидинамино)малеонитрила 2-амино-2-[1-(4-хлорфенил)этилидинамино]малеонитрил, получают (\pm)-2-амино-3-[1-(4-хлорфенил)-этиламино]малеонитрил с т.пл. 145-146°C (после кристаллизации из толуола).

Азметины (азометилидины), необходимые для использования в качестве исходных материалов при получении указанных соединений, получают следующим образом.

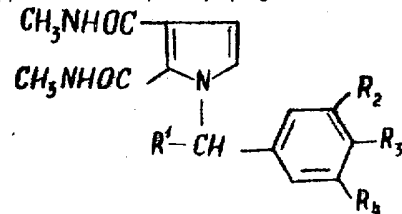
27 г раствора диаминамалеонитрила в 250 мл тетрагидрофурана, содержащего 10 капель концентрированной серной кислоты, обрабатывают 3,4-дихлорбензальдегидом. Полученной смеси дают отстояться ночь, разбавляют петролейным эфиром (т.кип. 60-80°C, 250 мл) и охлаждают до 0°C. После

фильтрации получают желтые кристаллы 2-амино-3-(3,4-дихлорбензилидинамино)малеонитрила (53 г, т.пл. 237-240°C).

- 5 Применяя методику, аналогичную указанной, но заменяя 3,4-дихлорбензальдегид-4-хлорацетофеноном, получают 2-амино-3-[1-(4-хлорфенил)этилидинамино]малеонитрил (т.пл. 154-156°C) после кристаллизации из 200 мл диэтилового эфира.

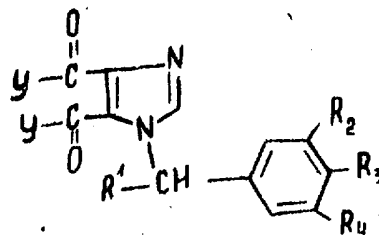
Формула изобретения

15 Способ получения производных имидазола общей формулы I:



- 25 где R¹ - атом водорода, линейная или разветвленная алкильная группа, содержащая 1-10 атомов углерода, линейная или разветвленная алкенильная или алкинильная группы, содержащие 2-10 атомов углерода;

- 30 R², R³ и R⁴ могут быть одинаковыми или различными и каждый из них может представлять собой атом водорода или атом галогена или трифторметокси-группу, или метил-, этил-, пропил-, или изопропил-группы, не замещенные или замещенные одним или несколькими атомами фтора, или один из R², R³ и R⁴ представляет собой метокси-группу и, по крайней мере, один из них представляет собой атом галогена, трифторметокси-группу, метил-, этил-, пропил- или изопропил-группу, не замещенные или замещенные одним или несколькими атомами фтора, и, по крайней мере, один из R¹, R², R³ и R⁴ не является атомом водорода, о т л и ч а ю щ и я тем, что соединение общей формулы II



- 55 где Y - атом брома или атом хлора, линейный или разветвленный алкокси-

радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода,

R^1 , R^2 , R^3 и R^4 имеют указанные значения, подвергают взаимодействию с метиламином в присутствии агента, связывающего кислоту, в инертном органическом растворителе при температуре 0-30°C, когда Y представляет собой атом брома или хлора, или в инертном органическом растворителе

при температуре между 0 и 100°C, когда Y представляет собой линейную или разветвленную алкокси-группу, содержащую 1-6 атомов углерода, с выделением целевого продукта.

5

10

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Бюллер К., Пирсон Д. Органические синтезы, ч. II. М., "Мир", 1973, с. 388.

Редактор Н. Егорова Составитель Г. Жукова Техред А. Бабинец Корректор Г. Решетник

Заказ 633/75

Тираж 448

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4