

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162521 B

(21) Patentansøgning nr.: 1685/89

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C 07 D 241/44

(22) Indleveringsdag: 07 apr 1989

(24) Løbedag: 16 jul 1980

(41) Alm. tilgængelig: 07 apr 1989

(44) Fremlagt: 11 nov 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 3068/80

(30) Prioritet: 17 jul 1979 AU 961779 11 apr 1980 AU 3093/80

(71) Ansøger: \*ICI Australia Limited; 1 Nicholson Street; Melbourne; Victoria 3001, AU

(72) Opfinder: Alexander \*Serban; AU, Keith Geoffrey \*Watson; AU, Graeme John \*Farquharson; AU

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

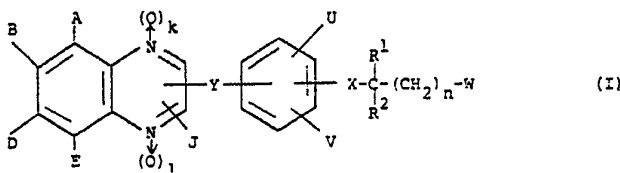
(54) Quinoxalinyloxyphenylderivater til anvendelse som mellemprodukter til fremstilling af herbicide quinoxalinyloxyphenoxyalkancarboxylsyrederivater

(56) Fremdragne publikationer

1685-89

(57) Sammendrag:

Quinoxalinformbindelser af formelen I



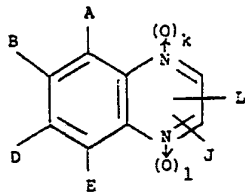
hvor k og l hver er 0 eller 1, n er 0, 1 eller 2, A, B, D, E, J, U og V hver er H, halogen, nitro, -CN, -SCN, eventuelt alkylsubstitueret amino, eventuelt substitueret hydrocarbonyl, der kan være bundet via -O-, -S-, -SC- eller -SO<sub>2</sub>-, en sulfon- eller carboxylsyregruppe eller en alkylester deraf eller eventuelt alkylsubstitueret sulfamoyl eller carbamoyl, R<sup>1</sup> er H, alkyl, alkenyl, alkoxyalkyl, halogenalkyl, alkanoyl eller alkoxy-carbonyl, R<sup>2</sup> er H, alkyl, alkenyl, alkoxyalkyl eller halogenalkyl, eller R<sup>1</sup> og R<sup>2</sup> tilsammen er alkyliden. W er cyano, thiocarbamoyl, carboxyl eller thio-

fortsættes

DK 162521 B

1685-89

carboxyl eller en eventuelt substitueret hydrocarbyl- eller alkylidenoximester eller et salt deraf eller et eventuelt substitueret (herunder heterocyklisk) amid deraf, eller W er en med halogen, OH, SH eller amino substitueret methyl, der kan være yderligere substitueret, og X og Y hver er O eller S. Forbindelserne kan f.eks. fremstilles ud fra de tilsvarende hidtil ukendte forbindelser, der i stedet for  $-C(R^1R^2)(CH_2)_n-W$  bærer en -OH, -SH, alkoxy- eller alkyl- endogruppe, eller ud fra de hidtil ukendte forbindelser med formelen



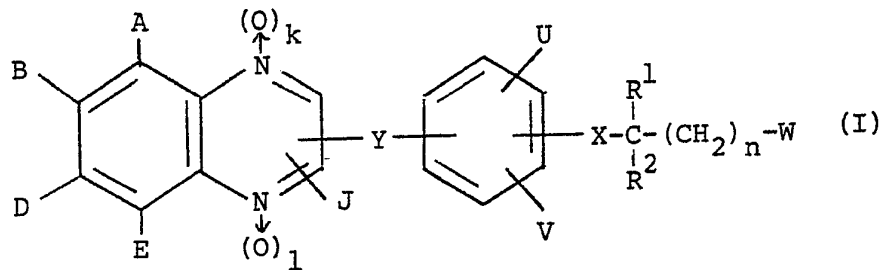
(v)

hvor L er halogen eller alkylsulfonfyl.

Forbindelserne har herbicid virkning.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte quinoxalinyloxyphenylderivater med den i kravet angivne almene formel VIII til anvendelse som mellemprodukter til fremstilling af herbicide quinoxalinyloxyphenoxyalkancarboxylsyrederivater.

- 5 Ans.nr. 3068/80 angår hidtil ukendte herbicide quinoxalinyloxyphenoxyalkancarboxylsyrederivater med formelen



- eller et salt deraf, hvori A, B, D, E, J, U og V uafhængigt af hinanden er valgt af gruppen bestående af hydrogen, halogen, nitro, cyano, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-alkylamino, di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-
- 10 amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, carboxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy)carbonyl, carbamoyl, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)carbamoyl, N,N-di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)carbamoyl,
- R<sup>1</sup> er valgt af gruppen bestående af hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,
- R<sup>2</sup> er valgt af gruppen bestående af hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,
- 15 W er valgt af gruppen bestående af  $\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{G}$ , hvor G er valgt af gruppen bestående af C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cykloalkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cykloalkoxy substitueret med en eller to C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgrupper, phenoxy, phenylthio, benzyloxy, benzylthio, gruppen C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy substitueret med en sub-
- 20 stituent valgt af gruppen bestående af C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, amino, ammonium, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino, N,N-di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino og N,N,N-tri(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)ammonium, gruppen OM, hvor M er kationen af en uorganisk eller organisk base, gruppen -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>,

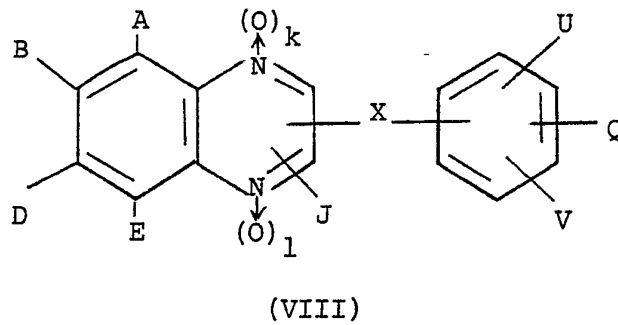
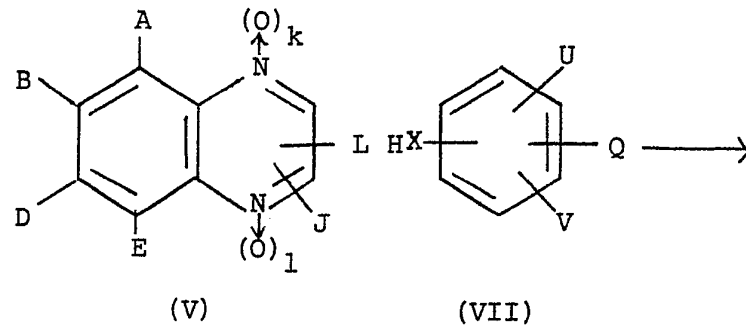
hvor  $R^4$  og  $R^5$  er valgt uafhængigt af hinanden af gruppen bestående af hydrogen,  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, eller  $R^4$  og  $R^5$  tilsammen danner en heterocyklisk ring, og gruppen  $-O-N=R^6$ , hvor  $R^6$  er en  $C_1$ - $C_{10}$ -alkylidengruppe,

5 X og Y er valgt uafhængigt af hinanden blandt oxygen og svovl,

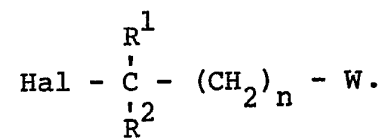
k og l er valgt uafhængigt af hinanden blandt 0 og 1, og n er 0, 1 eller 2.

Disse forbindelser adskiller sig fra kendte beslægtede forbindelser med herbicid virkning. For eksempel beskriver EP-ansøgning nr. 2800 phenoxypropionsyrederivater som herbicider, og DE nr. 2.640.730 beskriver heterocykliske phenylethere som herbicider. Disse sidstnævnte har imidlertid ringere herbicid virkning end forbindelserne ifølge ans.nr. 3068/80. Endvidere beskriver DE nr. 2.640.730 heterocykliske phenylethere med herbicid virkning. Disse kendte forbindelser adskiller sig fra forbindelserne ifølge ans.nr. 3068/80 ved at have en 5-leddet ringstruktur, der giver forbindelserne helt andre fysiske og kemiske egenskaber end quinoxalinylnradikalet, således at man på denne baggrund ikke kan sige noget om egenskaberne af forbindelserne ifølge ans.nr. 3068/80.

Forbindelserne ifølge opfindelsen kan fremstilles som vist i nedenstående reaktionsskema ved kondensation af det ønskede quinoxalinderivat med formlen V, hvori L er en bortgående gruppe (f.eks. alkylsulfonyl, chlor, brom eller jod), med den ønskede forbindelse med formlen VII.



5 Forbindelserne ifølge opfindelsen kan så anvendes som mellemprodukter til fremstilling af de herbicide forbindelser ifølge ans.nr. 3068/80 ved først eventuelt at blive dealkyleret til dannelse af forbindelser ifølge opfindelsen, hvori Q er hydroxy eller mercapto, og derefter kondensation med en forbindelse med formlen



De ovennævnte kondensationsreaktioner udføres fortrinsvis i nærværelse af et alkalisk materiale og fortrinsvis i nærværelse af et opløsningsmiddel. Egnede alkaliske materialer indbefatter alkalimetal- og jordalkalimetalhydroxider og -carbonater såsom natriumhydroxid, kaliumhydroxid, natriumcarbonat og kaliumcarbonat. Egnede opløsningsmidler indbefatter ketoner som f.eks. acetone, methylethylketon og methylisobutylketon og dipolære, aprotiske opløsningsmidler som f.eks. dimethylformamid, dimethylacetamid, dimethylsulfoxid, N-methylpyrrolidon, hexamethylphosphoramid og sulfolan.

Reaktionsbetingelserne, som kræves for at bevirke kondensationsreaktionerne, varierer afhængende af karakteren af reaktionsdeltagerne og det anvendte opløsningsmiddel. I almindelighed lettes reaktionen ved tilførsel af varme, og i reglen er en reaktionstemperatur i intervallet 40 - 150°C og en reaktionstid mellem 0,5 og 20 timer tilfredsstillende. Højere eller lavere reaktionstemperaturer og/eller kortere eller længere reaktionstider kan dog anvendes, hvis det ønskes.

Dealkyleringsreaktionen kan udføres under anvendelse af forskellige reagenser, der er i og for sig kendt. For eksempel kan arylalkylethere spaltes under anvendelse af reagenser såsom pyridin-hydrochlorid, jodbrintesyre, brombrintesyre, natriumthioethoxid, dimethylformamid, acetyl-p-toluensulfonat, natrium- eller kaliumjodid i myresyre eller eddikesyre, lithiumjodid i 2,4,6-collidin og bortribromid. Reaktionstider og reaktionsbetingelser varierer meget afhængende af det anvendte dealkyleringsmiddel og den ether, der skal spaltes. De reaktionsbetingelser, som i almindelighed anvendes, når man benytter ovenstående "etherspaltningreagenser", er velkendt for fagfolk og kan tilpasses uden unødige forsøg for at bevirke etherspaltningreaktionerne.

EKSEMPEL 1.

Fremstilling af forbindelse ifølge opfindelsen.

En opløsning af 4-mercaptophenol (10 mmol) i ethanol (10 ml) blev i én portion sat til en opløsning af natriumethoxid (10 mmol) i ethanol (30 ml). Efter omrøring af blandingen ved stuetemperatur i 15 minutter blev 10 mmol 2,6-dichlorquinoxalin tilsat, og blandingen blev omrørt i yderligere 30 minutter. Reaktionsblandingen blev fortyndet med 500 ml vand, og bundfaldet blev opsamlet ved filtrering og tørret til dannelsen af 4-(6-chlor-2-quinoxalinylylthio)phenol, smeltepunkt 204°C.

EKSEMPEL A.

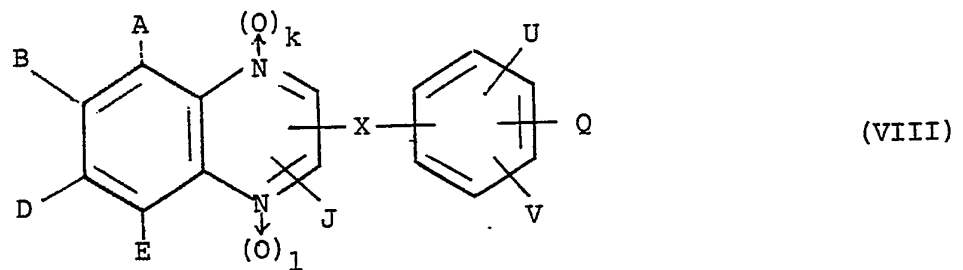
Fremstilling af herbicid forbindelse.

En blanding af thioether (1,0 g) fremstillet som beskrevet i eks. 1 ovenfor, 0,6 g ethyl-2-brompropionat, 0,5 g kaliumcarbonat og 30 ml methylethylketon blev opvarmet under tilbagesvaling i 8 timer. Efter afkøling blev blandingen filtreret, og opløsningsmidlet blev fjernet ved destillation under reduceret tryk til dannelsen af ethyl-2-[4-(6-chlor-2-quinoxalinylylthio)phenoxy]propionat, smeltepunkt 110 - 115°C.

Den tillagte struktur blev bekræftet ved protonmagnetisk resonans-spektroskopi og masse-spektrometri.

## P a t e n t k r a v .

Quinoxalinyloxyphenylderivater til anvendelse som mellemprodukter til fremstilling af herbicide quinoxalinyloxyphenoxyalkancarboxylsyrederivater, k e n d e t e g n e t ved, at de er forbindelser med formlen VIII



- 5 hvor A, B, D, E, J, U og V uafhængigt af hinanden er valgt af gruppen bestående af hydrogen, halogen, nitro, cyano, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, carboxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy)carbonyl, carbamoyl, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)carbamoyl og
- 10 N,N-di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)carbamoyl, X er valgt blandt oxygen og svovl, og k og l uafhængigt af hinanden er valgt blandt 0 og 1, og Q er valgt blandt hydroxy, mercapto, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy og C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio.