



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 142 943** <sup>(13)</sup> **C1**  
 (51) МПК<sup>6</sup> **C 07 D 213/38, 213/80, 213/807, 401/04//A 61 K 31/44**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

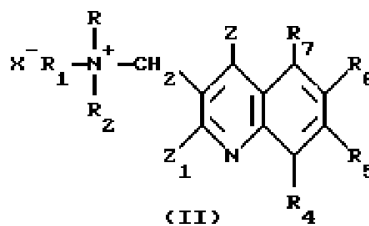
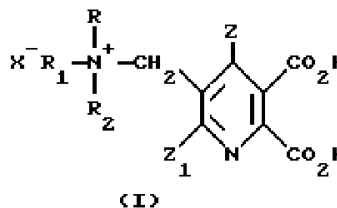
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97109816/04, 09.06.1997  
 (24) Дата начала действия патента: 09.06.1997  
 (30) Приоритет: 10.06.1996 US 08/661,206  
 (46) Дата публикации: 20.12.1999  
 (56) Ссылки: US 5378843 A, 03.01.95. US 4816588 A, 28.03.89. EP 0331899 A2, 13.09.89. EP 0548522 A1, 30.06.93. SU 132225 A, 13.04.60.  
 (98) Адрес для переписки:  
 129010, Москва, ул.Б.Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Патентному поверенному Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:  
 Американ Цианамид Компани (US)  
 (72) Изобретатель: Вен-Ксу Ву (CN)  
 (73) Патентообладатель:  
 Американ Цианамид Компани (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ [(5,6-ДИКАРБОКСИ-3-ПИРИДИЛ)-МЕТИЛ] АММОНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИМИДАЗОЛИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:  
 Галогениды  
 [(5,6-дикарбокси-3-пиридил)метил] аммония формулы I, где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> - C<sub>1-4</sub>-алкил и, когда взятые вместе R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> образуют 5- или 6-членное кольцо, возможно прерванное O, S или NR<sup>3</sup>, R<sup>3</sup> - C<sub>1-4</sub>-алкил, X - Cl, Br, J; Z - H или галоген; Z - H, галоген, циано или нитро, получают окислением соединения формулы II перекисью водорода в присутствии водного основания. Соединения формулы I полезны в качестве промежуточных соединений при получении гербицидных 5-(алкоксиметил)-2-(имидазолин-2-ил) никотиновых кислот, сложных эфиров и солей. 2 с. и 8 з.п. ф-лы, 1 табл.



RU 2 142 943 C1

RU 2 142 943 C1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 142 943** <sup>(13)</sup> **C1**  
 (51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 07 D 213/38, 213/80,**  
**213/807, 401/04//A 61 K 31/44**

RUSSIAN AGENCY  
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

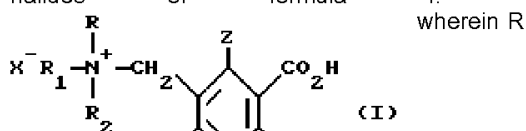
(21), (22) Application: 97109816/04, 09.06.1997  
 (24) Effective date for property rights: 09.06.1997  
 (30) Priority: 10.06.1996 US 08/661,206  
 (46) Date of publication: 20.12.1999  
 (98) Mail address:  
 129010, Moskva, ul.B.Spasskaja 25, str.3,  
 OOO "Gorodisskij i Partnery", Patentnomu  
 poverennomu Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:  
 Amerikan Tsianamid Kompani (US)  
 (72) Inventor: Ven-Ksu Vu (CN)  
 (73) Proprietor:  
 Amerikan Tsianamid Kompani (US)

(54) **METHOD OF PREPARING [5,6-DICARBOXY-3-PYRIDYL]AMMONIUM HALIDES AND METHOD OF PREPARING IMIDAZOLINONE COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE:  
 [(5,6-dicarboxy-3-pyridyl)methyl] ammonium  
 halides of formula I:

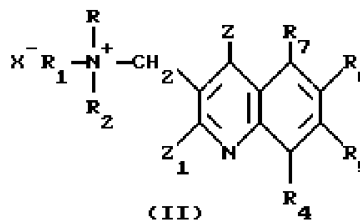


<sup>1</sup>,<sup>2</sup>,<sup>3</sup> are C<sub>1-4</sub> alkyl and, when taken

together, R<sup>1</sup>,R<sup>2</sup> form 5- or 6- membered ring  
 optionally terminated by O, S or NR<sup>3</sup>; R<sup>3</sup> is  
 C<sub>1-4</sub> alkyl; X is Cl, Br or J; Z is H or  
 halogen; Z is H, halogen, cyano or nitro,  
 are prepared by oxidation of compound of

formula

II: with



hydrogen peroxide in the presence of aqueous  
 base, compounds of formula I are useful as  
 intermediate compounds for preparing  
 herbicidal 5-(alkoxymethyl)-2-  
 (2-imidazoline-2-yl) nicotinic acids,  
 esters and salts. EFFECT: improved  
 properties of the title compounds. 11 cl, 8 ex

RU 2 142 943 C1

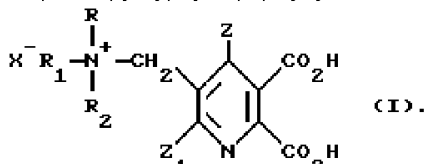
RU 2 142 943 C1

Галогениды (или галиды) [(5,6-дикарбокси-3-пиридил)-метил] аммония являются полезными в качестве промежуточных соединений при получении гербицидных 5-(алкоксиметил)-2-(2-имидазолин-2-ил) никотиновых кислот, сложных эфиров и солей. Способ превращения производных 5-метил-2,3-пиридиндикарбоновой кислоты в галиды [(5,6-дикарбокси-3-пиридил)метил]аммония описан в патенте США 5378843. Хотя способ данного патента является полезным, ведутся непрерывные исследования в поиске новых способов получения галидов [(5,6-дикарбокси-3-пиридил)метил]аммония.

По этой причине целью настоящего изобретения является создание эффективного и простого способа получения галидов [(5,6-дикарбокси-3-пиридил)метил] аммония.

Краткое описание изобретения Настоящее изобретение предоставляет эффективный и простой способ получения галида

[(5,6-дикарбокси-3-пиридил)-метил]аммония, имеющего структурную формулу I



где R, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> представляют, каждый независимо, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил и, когда они взяты вместе, R и R<sub>1</sub> могут образовывать 5- или 6-членное кольцо, необязательно прерванное O, S или NR<sub>3</sub>;

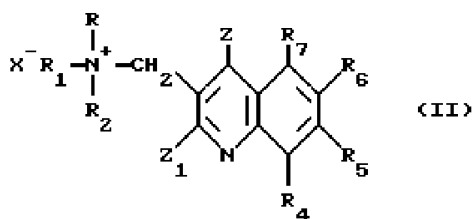
R<sub>3</sub> представляет C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил;

X представляет Cl, Br или I;

Z представляет водород или галоген; и

Z<sub>1</sub> представляет водород, галоген, циано или нитро,

который включает окисление замещенного галида (3-хинолилметил) аммония, имеющего структурную формулу II



где R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X, Z и Z<sub>1</sub> имеют значения, описанные выше для формулы I;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> и R<sub>7</sub> представляют, каждый независимо, водород, гидроксид, нитро, OC(O)R<sub>8</sub>, галоген, NR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>Cl или SH, при условии, что один из R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> и R<sub>7</sub> является отличным от водорода или галогена;

R<sub>8</sub> представляет C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, фенил или NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>;

R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> и R<sub>12</sub> представляют, каждым независимо, водород, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил или фенил; их N-оксидов и их кислотные аддитивные соли, перекисью водорода в присутствии водного основания.

Подробное описание изобретения

В предпочтительном воплощении

настоящего изобретения замещенный галид (3-хинолилметил) аммония, представленный формулой II, окисляют по крайней мере примерно 8 молярными эквивалентами перекиси водорода в присутствии не менее примерно 1 молярного эквивалента, предпочтительно, около 4-10 молярных эквивалентов, водного раствора основания, предпочтительно при температуре в диапазоне от около 50°C до около 100°C, более предпочтительно от около 75°C до около 95°C.

Обнаружено, что галиды [(5,6-дикарбокси-3-пиридил)-метил] аммония получают с высоким выходом и степенью чистоты с помощью простого и эффективного способа настоящего изобретения. Продукт процесса: галиды

[(5,6-дикарбокси-3-пиридил)-метил] аммония могут быть выделены путем подкисления реакционной смеси неорганической кислотой и сбора полученного в результате продукта формулы I с помощью стандартных способов. Альтернативно, реакционная смесь может быть включена в процесс, используемый для получения конечного гербицидного продукта без выделения соединения формулы I.

Примерами галогена, указанного выше для Z, Z<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> и R<sub>7</sub> являются фтор, хлор, бром или йод, причем хлор является предпочтительным.

Водные основания, подходящие для использования по способу настоящего изобретения, включают гидроксиды щелочных металлов, такие как гидроксид натрия и гидроксид калия, гидроксиды щелочноземельных металлов, такие как гидроксид кальция, карбонаты щелочных металлов, такие как карбонат натрия и карбонат калия, карбонаты щелочноземельных металлов, такие как карбонат кальция, и их смеси. Предпочтительные водные основания включают водный гидроксид натрия и водный гидроксид калия.

Преимущественно, замещенные галиды (3-хинолилметил)-аммония формулы II являются высокорастворимыми в водном основании. Обычно, предпочтительными являются концентрации основания от около 35 до 65% по весу, причем концентрация от около 40 до 60%, является более предпочтительной. В прошлом, некоторые хинолины окисляли перекисью водорода в присутствии водных оснований, имеющих концентрации вплоть до около 35% по весу (см., например, патент США 4816588). Однако является желательным использование более концентрированного водного основания, поскольку это уменьшает количество получаемых сточных вод. Еще одним преимуществом процесса настоящего изобретения является то, что не требуются соразработителей, смешиваемых с водой, поскольку галиды замещенного (3-хинолилметил) аммония являются хорошо растворимыми в водном основании.

Для полного окисления замещенных галидов (3-хинолилметил) аммония формулы II требуется минимум 8 молярных эквивалентов перекиси водорода. Предпочтительно, используется от около 8 до около 60 молярных эквивалентов 30 - 50% водного раствора перекиси водорода, более предпочтительно от около 8 до 40 молярных

эквивалентов 30 - 50% водного раствора перекиси водорода, для окисления соединения формулы II.

В предпочтительном способе настоящего изобретения R, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> представляют, каждый независимо, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил;

X представляет C<sub>1</sub>, или Br;

Z и Z<sub>1</sub> представляют водород; по крайней мере один из R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> и R<sub>7</sub>, представляет водород, нитро или OC(O)R<sub>8</sub>; и

R<sub>8</sub> представляет C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкоксил или фенил.

В более предпочтительном способе настоящего изобретения R, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> являются метилом;

X является Br;

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, Z и Z<sub>1</sub> являются водородом;

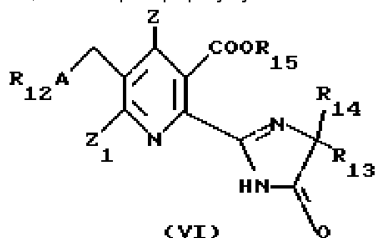
R<sub>4</sub> является гидроксидом, нитро или OC(O)R<sub>8</sub>; и

R<sub>8</sub> является C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилом или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси.

Замещенные галиды (3-хинолилметил) аммония формулы II могут быть получены путем галогидирования замещенного 3-метилхинолина формулы III галогидирующим агентом в присутствии растворителя и, необязательно, в присутствии каталитического количества радикального инициатора с образованием замещенного 3-галогидметилхинолина формулы IV и взаимодействия соединения формулы IV с не менее, чем приблизительно одним молярным эквивалентом амина формулы V в присутствии растворителя. Схема реакции представлена на схеме I (в конце описания).

Настоящее изобретение также представляет способ получения гербицидных соединений:

5-(алкоксиметил)-2-(2-имидазолин-2-ил) никотиновых кислот, сложных эфиров и солей, имеющих формулу



где Z и Z<sub>1</sub> имеют значения, определенные выше;

A представляет O или S;

R<sub>12</sub> представляет C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, необязательно замещенный фенилом, необязательно замещенным одной - тремя C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильными группами или атомами галогена, или фенилом, необязательно замещенным одной - тремя C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильными группами или атомами галогена;

R<sub>13</sub> является C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилом;

R<sub>14</sub> является C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилом, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкилом или R<sub>13</sub> и R<sub>14</sub>, когда они взяты вместе с атомом, к которому они прикреплены, представляют C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкильную группу, необязательно замещенную метилом, и

R<sub>15</sub> является водородом, ди-низшим алкилимином, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-алкилом, необязательно замещенным одной из следующих групп: C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкокси, галоген, гидроксид,

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил, бензилокси, фурил, фенил, галоидфенил, низший алкилфенил, низший алкоксифенил, нитрофенил, карбоксил, низший алкоксикарбонил, циано или три-низший алкиламмоний;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-алкенилом, необязательно замещенным одной из следующих групп: C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкокси, фенил, галоген или низший алкоксикарбонил, или двумя C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкоксигруппами, или двумя галогеновыми группами;

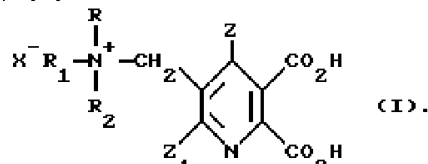
C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкилом, необязательно замещенным одной или двумя C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкильными группами; или

катионом, предпочтительно выбранным из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных металлов, марганца, меди, железа, цинка, кобальта, свинца, серебра, никеля, аммония и органического аммония; и

когда R<sub>13</sub> и R<sub>14</sub> представляют различные заместители,

их оптических изомеров; который включает:

(a) получение соединения, имеющего формулу I



где Z, Z<sub>1</sub>, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> и X, имеют значения определенные выше,

с помощью способа, определенного выше.

(b) превращение указанного соединения формулы I в соединение, имеющее формулу VI.

Термин "низший", как его используют выше по отношению к алкильным и алкокси группам, означает, что алкильная или алкокси группа содержит от 1 до 6, предпочтительно, от 1 до 4 атомов углерода.

Превращение соединения, имеющего формулу I, в соединение, имеющее формулу VI, может осуществляться множеством способов. Можно спланировать процессы путем объединения реакций, известных для превращения одного производного карбоновой кислоты в другое.

Способы, которые могут использоваться для создания имидазолиноновых гербицидов, иллюстрируются в книге "The imidazolinone Herbicides" D.L. Shaner and S.L. o'Connor, published 1991 by CRC Press, Boca Raton, Florida с конкретной ссылкой на главу 2, озаглавленную "Synthesis of the Imidazolinone Herbicides", страницы 8-14, и цитируемых там ссылках. Следующие патенты также иллюстрируют способы, которые могут использоваться для превращения производных карбоновой кислоты в имидазолиноновые конечные продукты.

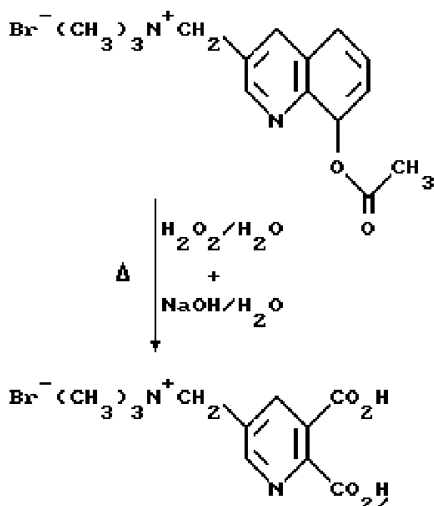
Патенты США NN 5378843; 5371229; 5520694; 5110930; 5122608; 5206368; 4925944; 4921961; 4959476; 5103009; 4816588; 4757146; 4798619; 4766218; 5001254; 5021078; 4723011; 4709036; 4658030; 4608079; 4719303; 4562257; 4518780; 4474962; 4623726; 4750978; 4638068; 4439607; 4459408; 4459409; 4460776; 4125727 и 4758667, и Европейские

заявки на патент NN EP-A-O-041623; EP-A-O-331899 и EP-A-O-388619.

Для облегчения дальнейшего понимания изобретения, представлены следующие ниже примеры прежде всего с целью иллюстрации его более конкретных подробностей. Изобретение не должно ограничиваться примерами, поскольку полный объем изобретения определен в формуле изобретения.

Пример 1

Получение бромида [(5,6-дикарбокси-3-пиридил)метил]триметиламмония



Раствор перекиси водорода (20 г, 30% вес/вес, 12 эквивалентов) добавляют к перемешиваемому раствору бромида [(8-ацетокси-3-хинолил)метил]триметиламмония (5,0 г, 14,7 ммоль) и раствору гидроксида натрия (9,4 г, 50% вес/вес, 8 эквивалентов) при 85 - 90°C в течение 15 минут. Полученную в результате реакции смесь перемешивают при температуре от 85 до 90°C в течение 90 минут, обрабатывают дополнительным количеством раствора перекиси водорода (26 г, 30% вес/вес 15,6 эквивалентов) при 85°C в течение 30 минут, и перемешивают при 85 - 90°C в течение одного часа. ЖХ анализ конечной реакционной смеси показывает, что получен указанный в заголовке продукт с выходом 80%.

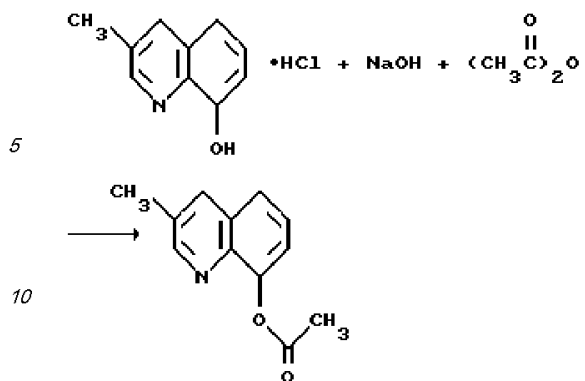
Примеры 2-4

Используя по существу тот же самый способ, что описан в примере 1, но используя различные бромиды

[(8-замещенный-3-хинолил)метил]триметиламмония, получают бромид [(5,6-дикарбокси-3-пиридил)метил]триметиламмония с выходами, показанными в таблице.

Пример 5

Получение 8-ацетокси-3-метилхинолина

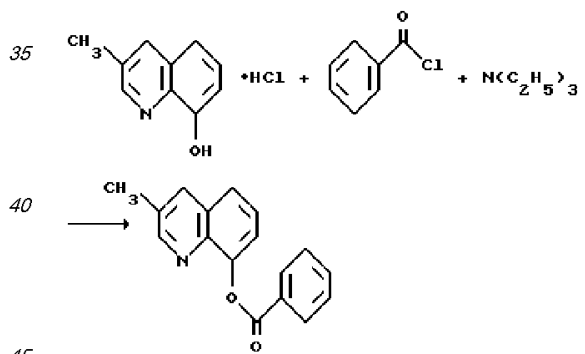


Смесь гидрохлоридной соли 8-гидрокси-3-метилхинолина (200 г, 1,02 моль) и гидроксида натрия (102 г, 2,55 моль) в воде (1,000 мл) обрабатывают уксусным ангидридом (208 г, 2,04 моль) при 0 до 10°C в течение 1 часа и перемешивают при комнатной температуре в течение 1 часа. Добавляют дополнительную порцию уксусного ангидрида (50 г, 0,49 моль), и полученную смесь перемешивают в течение одного часа, обрабатывают насыщенным раствором бикарбоната натрия (100 мл) и фильтруют до получения твердого вещества. Твердое вещество промывают водой, сушат при 60°C в вакуумной печи и перекристаллизируют из раствора этилацетат/гептан с получением указанного в заголовке продукта в виде белых иголок (168,5 г, выход 82%).

Пример 6

Получение

8-бензоилокси-3-метилхинолина



Смесь гидрохлоридной соли 8-гидрокси-3-метилхинолина (10 г, 0,051 моль) и триэтиламина (15,5 г, 0,15 моль) в метиленхлориде (100 мл) обрабатывают бензоилхлоридом (10,8 г, 0,077 моль) при 0 - 10°C в течение 1 часа, перемешивают при комнатной температуре в течение трех часов и разбавляют водой. Фазы разделяют, и органическую фазу промывают водой, сушат над безводным сульфатом магния и концентрируют в вакууме с получением твердого вещества. Твердое вещество перекристаллизируют из раствора гептана/толуола с получением указанного в заголовке продукта в виде бледно-желтых кристаллов (8,8 г, выход 65%).

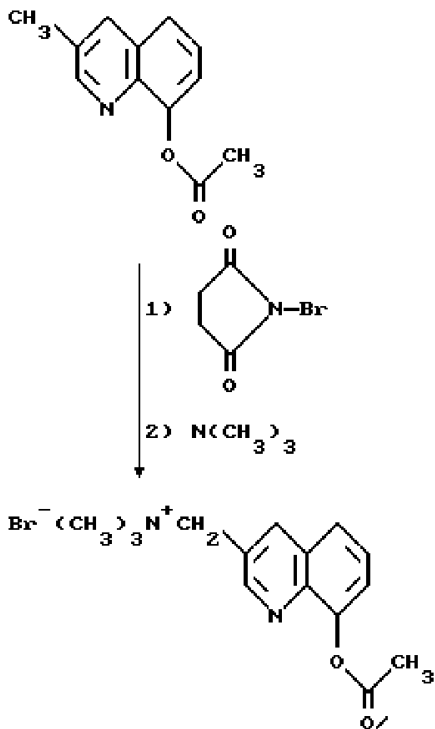
Пример 7

Получение бромида

[(8-Ацетокси-3-хинолил)метил]триметиламмония

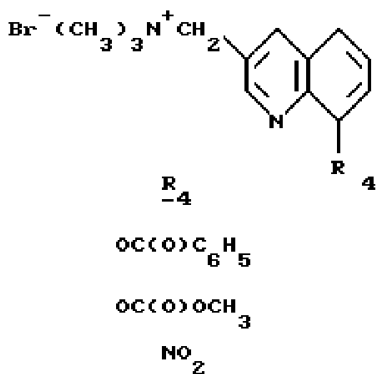
RU 2142943 C1

RU 2142943 C1

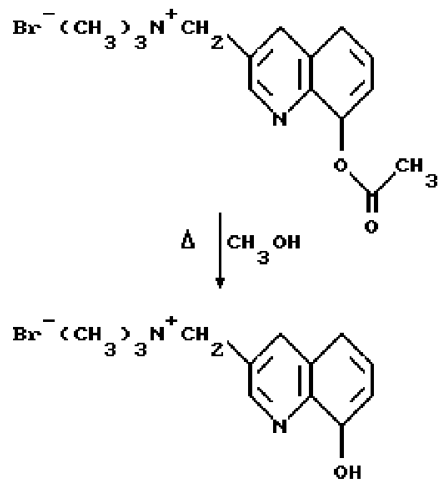


Раствор 8-ацетокси-3-метилхинолина (168,5 г, 0,84 моль), N-бромсукцинимида (177,9 г, 1,00 моль) и 2,2'-азобисизобутиронитрила (6,7 г, 0,04 моль) в хлорбензоле (1,675 мл) продувают азотом, нагревают при 80 - 90°C в атмосфере азота в течение 2 часов, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Смесь фильтрата в ацетоне (700 мл) обрабатывают триэтиламином (75,4 г, 1,28 моль) при 0 - 5 °С в течение 30 минут, перемешивают при комнатной температуре в течение 1 часа и фильтруют с получением твердого вещества. Твердое вещество промывают ацетоном и сушат при 60°C в вакуумной печи с получением указанного в заголовке продукта в виде белого твердого вещества (180 г, общий выход 63%).

Используя, по существу, ту же процедуру, но используя различные 8-замещенный-3-метилхинолины, получают следующие соединения.



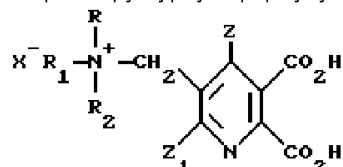
Пример 8  
Получение бромида [(8-гидрокси-3-хинолил)метил]триметиламмония



Раствор бромида [(8-ацетокси-3-хинолил)метил]триметиламмония (5,0 г, 14,7 ммоль) в метаноле нагревают с обратным холодильником в течение 13,5 часов и концентрируют в вакууме с получением остатка. Остаток сушат в вакуумной печи при 60°C с получением указанного в заголовке продукта в виде не совсем белого твердого продукта (4,4 г, выход 100%).

### Формула изобретения:

1. Способ получения галогенида [(5,6-дикарбокси-3-пиридил)метил]аммония, имеющего структурную формулу I



где R, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> представляют, каждый независимо, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил и, когда они взяты вместе, R и R<sub>1</sub> могут образовывать 5- или 6-членное кольцо, необязательно прерванное O, S или NR<sub>3</sub>;

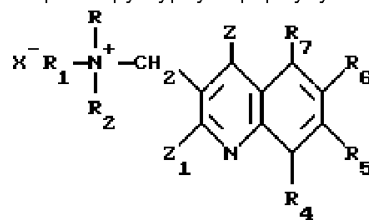
R<sub>3</sub> представляет C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил;

X представляет Cl, Br или I;

Z представляет водород или галоген;

Z<sub>1</sub> представляет водород, галоген, циано или нитро,

который включает окисление галогенида замещенного (3-хинолилметил)аммония, имеющего структурную формулу II



где R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X, Z и Z<sub>1</sub> имеют значения, описанные выше для формулы I;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> и R<sub>7</sub> представляют, каждый независимо, водород, гидроксид, нитро, OS(O)R<sub>8</sub>, галоген, NR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>Cl или SH, при условии, что один из R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> и R<sub>7</sub> является отличным от водорода или галогена;

R<sub>8</sub> представляет C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, фенил или NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>;

R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> и R<sub>12</sub> представляют, каждый независимо, водород, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил или фенил;

их N-оксидов и их кислотно аддитивных солей, перекисью водорода в присутствии водного основания.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что R, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> представляют, каждый независимо, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил; X представляет Cl или Br; Z и Z<sub>1</sub> представляют водород; по крайней мере, один из R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> и R<sub>7</sub> представляет гидрокси, нитро или OC(O)R<sub>8</sub> и R<sub>8</sub> является C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси или фенил.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что R, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> являются метилом; X представляет Br; R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, Z и Z<sub>1</sub> являются водородом; R<sub>4</sub> является гидрокси, нитро или OC(O)R<sub>8</sub> и R<sub>8</sub> является C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилом или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что перекись водорода присутствует в количестве около 8 - 60 молярных эквивалентов по отношению в галогениду замещенного (3-хинолилметил)аммония формулы II.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что водное основание присутствует в количестве, по крайней мере, от около одного молярного эквивалента по отношению в галогениду замещенного (3-хинолилметил)аммония формулы II.

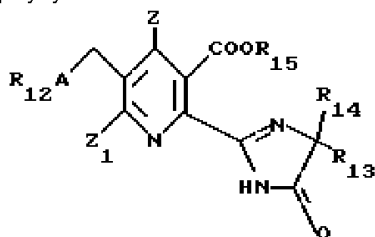
6. Способ по п.5, отличающийся тем, что водное основание присутствует в количестве около 4 - 10 молярных эквивалентов.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что водное основание является водным гидроксидом натрия или водным гидроксидом калия.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что галогенид замещенного (3-хинолилметил)аммония формулы II окисляют перекисью водорода в присутствии водного основания при температуре около 50 - 100°C.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что температура составляет около 75 - 95°C.

10. Способ получения гербицидного соединения имидазолинона, имеющего формулу VI



где Z и Z<sub>1</sub> имеют значения, определенные в п.1;

A представляет O или S;

R<sub>12</sub> представляет C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, необязательно замещенный фенилом, необязательно замещенный одной - тремя C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильными группами или атомами галогена, или фенил, необязательно замещенный одной - тремя C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильными группами или атомами галогена;

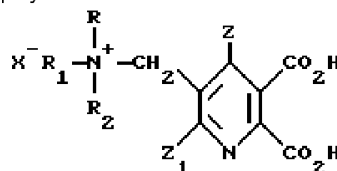
R<sub>13</sub> представляет C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил;

R<sub>14</sub> представляет C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил или R<sub>13</sub> и R<sub>14</sub>, когда они взяты вместе с атомом, к которому они прикреплены, представляют C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкильную группу, необязательно замещенную метилом;

R<sub>15</sub> представляет водород, ди-низший алкилимино, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-алкил, необязательно замещенный одной из следующих групп: C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкокси, галоген, гидрокси, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил, бензилокси, фурил, фенил, галоидфенил, низший алкилфенил, низший алкоксифенил, нитрофенил, карбоксил, низший алкоксикарбонил, циано или три-низший алкиламмоний;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-алкенил, необязательно замещенный одной из следующих групп: C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкокси, фенил, галоген или низший алкоксикарбонил, или двумя C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкоксигруппами, или двумя галогеновыми группами; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил, необязательно замещенный одной или двумя C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкильными группами; или катион и, когда R<sub>13</sub> и R<sub>14</sub> представляют различные заместители,

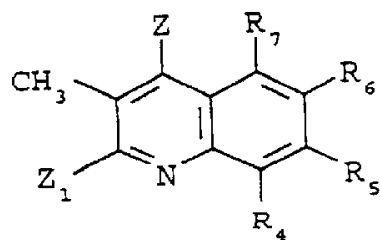
их оптических изомеров; который включает: (а) получение соединения, формулы I



где Z, Z<sub>1</sub>, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> и X, имеют значения, определенные в п.1,

с помощью способа, определенного в п. 1; (b) превращение соединений формулы I в соединения формулы VI.

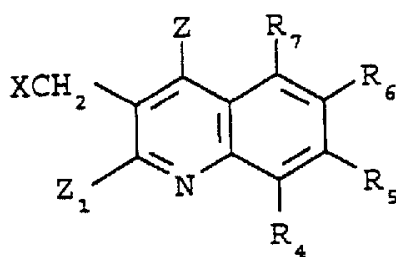
Схема I



(III)



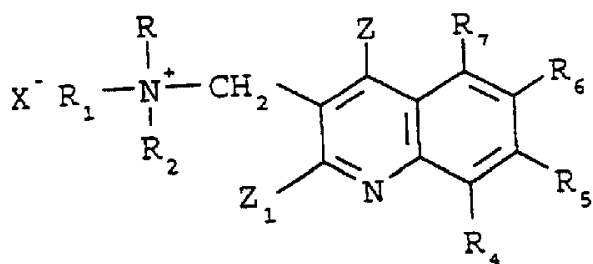
галогидирование



(IV)



NRR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>  
(V)



(II)

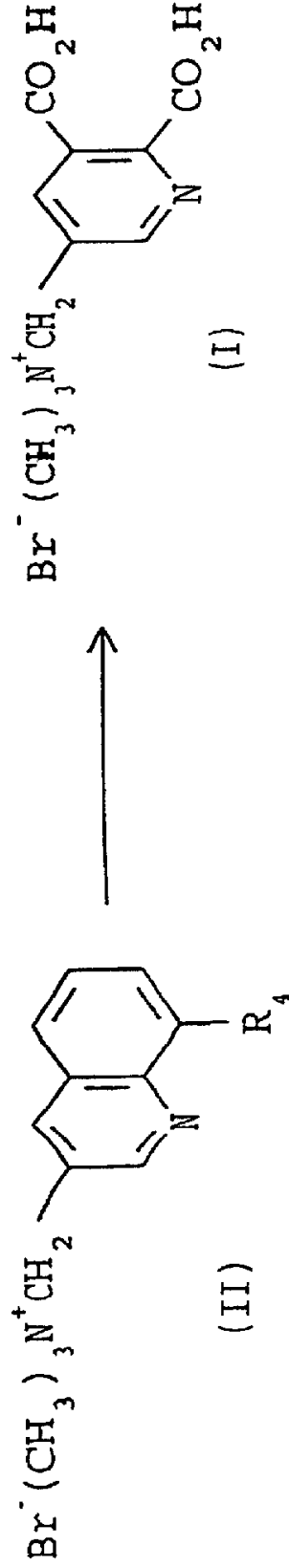
RU 2142943 C1

RU 2142943 C1



ТАБЛИЦА I

Получение бромидов [(5,6-дикарбокси-3-пиридил)метил]триметиламмония



Пример	R <sub>4</sub>	Эквиваленты		Эквиваленты 30% вес/вес раствора H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Часы перемешивания при температуре от 85° до 90°С	% Выхода соединения <sup>1</sup> I
		50% вес/вес раствора NaOH	раствора H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
2	ОН	8	38	1,83	86	
3	ОСО <sub>2</sub> СН <sub>3</sub>	9,8	58	1,75	83	
4	NO <sub>2</sub>	8	32	2,58	45	

<sup>1</sup> Определён с помощью ЖХ анализа реакционной смеси