



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

218 875 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 97 01022

(22) A bejelentés napja: 1997. 06. 09.

(30) Elsőbbségi adatok:
08/661,206 1996. 06. 10. US

(51) Int. Cl.⁷

C 07 D 213/80

(40) A közzététel napja: 1998. 04. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 12. 28.

(72) Feltaláló:

Wu, Wen-Xue, Lawrenceville, New Jersey (US)

(73) Szabadalmaz:

American Cyanamid Company, Madison,
New Jersey (US)

(74) Képvisező:

Válas Györgyné dr., DANUBIA Szabadalmi
és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) Eljárás [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékok és ezekből herbicid hatású imidazolinonszármazékok előállítására

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás (I) általános képletű [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékok előállítására – a képletben

R, R₁ és R₂ egymástól függetlenül alkilcsoport és R és R₁ együttesen egy 5 vagy 6 tagú, adott esetben oxigén- vagy kénatommal vagy >NR₃-csoporttal megszakított gyűrűt alkothat;

R₃ jelentése alkilcsoport;

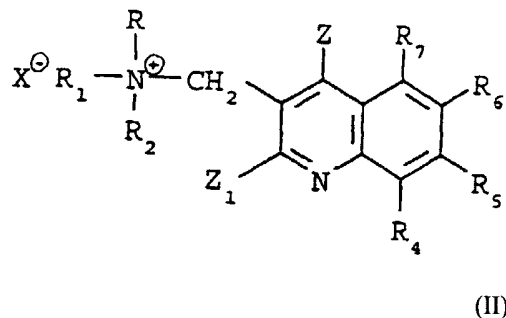
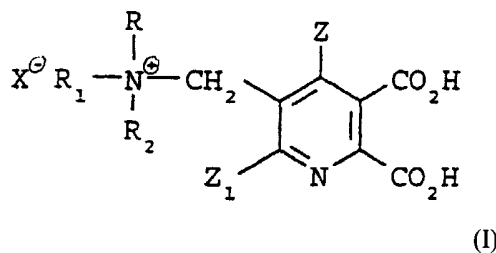
X jelentése klór-, bróm- vagy jódatom;

Z jelentése hidrogén- vagy halogénatom; és

Z₁ jelentése hidrogén- vagy halogénatom, ciano- vagy nitrocsoport.

A találmány szerint egy (II) általános képletű helyettesített (3-kinolil-metil)-ammónium-halogenid-származékot, N-oxidjait vagy savaddíciós sóit hidrogén-peroxidral vizes bázis jelenlétében reagáltatják.

A találmány tárgyát képezi még a herbicid hatású 5-(alkoxi-metil)-2-(2-imidazolin-2-il)-nikotinsav-származékok ismert eljárásokkal való előállítása a találmány szerint előállított [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékok alkalmazásával.



HU 218 875 B

A találmány háttere

A találmány tárgya eljárás [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékok előállítására és ezeket a vegyületeket kiindulási anyagként alkalmazó eljárás imidazolinon-herbicidek előállítására. A [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékok a herbicid hatású (VI) általános képletű 5-(alkoxi-metil)-2-(2-imidazolin-2-il)-nikotinsav-származékok, észterek és sóik előállításának hasznos köztitermékei. Az 5-metil-2,3-piridindikarbonsav-származékok [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékokká való alakítására szolgáló eljárás az 5 378 843 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásból ismert. Bár ez az eljárás hasznos, az [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékok előállítására szolgáló új eljárások iránti kutatás folytonos.

Helyettesített piridindikarbonsav-származékok kinolinszármazékokból való előállítása is ismert volt a technika állásából. A technika állásához tartozó kitanítások azonban szakembernek azt az iránymutatást adták, hogy a kinolingyűrű adott reakció során megmaradó (azaz az adott reakciókörülmények között inert) helyettesítő hidrogénatom vagy rövid szénláncú alkilcsoport lehetnek (például Rieker és munkatársai, EP 259 687). Továbbá a technika állásának ezen területét vizsgálva megállapíthatjuk, hogy szakember számára az lett volna várható, hogy a találmány szerinti reakciókörülményeket a (tri-alkil-amino)-alkil-csoport nem viseli el intakt módon.

Az EP 548 532 számú szabadalmi leírásban adott kitanításból (Strong és munkatársai) az látható, hogy a piridingyűrű trimetil-ammónium-bromid-metil helyettesítője 65 °C hőmérsékleten metoxid nukleofillel kicserélődik.

Az US 5 633 380 számú szabadalmi leírásban (Wu) és az US 5 625 068 számú szabadalmi leírásban (Strong) (trialkil-amino)-alkil-csoporttal helyettesített kinolinszubsztráton végbemenő nukleofil kicserélődési reakciók írnak le.

A technika állása alapján nem volt várható, hogy ammóniumcsoportot tartalmazó kinolinszármazék egyszerű reakcióval a megfelelő 5,6-dikarboxi-piridil-származékká alakítható.

Ennek megfelelően a találmány tárgya hatásos és hatékony eljárás biztosítása [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékok előállítására.

A találmány összегzése

A találmány tárgya hatékony és hatásos eljárás az (I) általános képletű [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékok előállítására – a képletben

R, R₁ és R₂ egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport és R és R₁ együttesen egy 5 vagy 6 tagú, adott esetben oxigén- vagy kénatommal vagy >NR₃ csoporttal megszakított gyűrűt alkothat;

R₃ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X jelentése klór-, bróm- vagy jódatom;

Z jelentése hidrogén- vagy halogénatom; és

Z₁ jelentése hidrogén- vagy halogénatom, ciano- vagy nitrocsoport,

amely eljárás abban áll, hogy egy (II) általános képletű helyettesített (3-kinolin-metil)-ammónium-halogenid-származékokat, N-oxidjait vagy savaddíciós sóit – a képletben R, R₁, R₂, X, Z és Z₁ jelentése az előzőekben az (I) általános képletre megadott;

R₄, R₅, R₆ és R₇ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, hidroxilcsoport, nitrocsoport, –OC(O)–R₈, halogénatom >NR₉R₁₀, 1–4 szénatomos alkoxics csoport, –SO₃H, –SO₂Cl vagy –SH, azzal a megkötéssel, hogy R₄, R₅, R₆ és R₇ közül egy hidrogénatomtól vagy halogénatomtól eltérő jelentésű;

R₈ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxics csoport, fenilcsoport vagy >NR₁₁R₁₂;

R₉, R₁₀, R₁₁ és R₁₂ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport –

hidrogén-peroxiddal reagáltatjuk vizes bázis jelenlétében.

A következőkben a találmányt részleteiben ismertetjük.

A találmány egy előnyös megvalósítási módja értelmében egy (II) általános képletű helyettesített (3-kinolin-metil)-ammónium-halogenid-származékokat legalább mintegy 8 mólekvalens hidrogén-peroxiddal oxidálunk legalább mintegy 1 mólekvalens, előnyösen 4–10 mólekvalens vizes bázis jelenlétében, előnyösen 50 °C és 100 °C közötti, még előnyösebben 75 °C és 95 °C közötti hőmérsékleten.

Arra a felismerésre jutottunk, hogy előnyös módon az [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékok nagy hozammal és tisztasággal állíthatók elő a találmány szerinti hatásos és hatékony eljárás alkalmazásával.

A termékül kapott [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékokat a reakcióelegy ásványi savval való megsavanyításával és a képződött (I) általános képletű termék ismert eljárásokkal való kigyűjtésével izolálhatjuk. Más módon a reakcióelegyet alkalmazhatjuk a herbicid végtermék előállítására szolgáló eljárásban az (I) általános képletű vegyület izolálása nélkül.

A Z, Z₁, R₄, R₅, R₆ és R₇ helyettesítőként szereplő halogénatomok lehetnek például fluor-, klór-, bróm- és jódatom, előnyös a klóratom.

A találmány szerinti eljárásban bázisként célszerűen alkalmazhatunk alkálifém-hidroxidokat, például nátrium-hidroxidot és kálium-hidroxidot, alkáliföldfém-hidroxidokat, például kalcium-hidroxidot, alkálifém-karbonátokat, például nátrium-karbonátot és kálium-karbonátot, alkáliföldfém-karbonátokat, például kalcium-karbonátot és elegyeiket. Az előnyös vizes bázisok közé tartozik a vizes nátrium-hidroxid és vizes kálium-hidroxid.

Előnyösen a (II) általános képletű helyettesített (3-kinolin-metil)-ammónium-halogenidek a vizes bázisban igen jól oldhatók. Általában előnyös a 35–65 tömeg% báziskoncentráció, még előnyösebb a 40–60 tömeg% báziskoncentráció. Korábban bizonyos kinolinszármazékok oxidálására hidrogén-peroxidot alkalmaztak legfeljebb mintegy 35 tömeg% koncentrációjú vizes bázisok jelenlétében (lásd a 4 816 588 számú amerikai egye-

sült állapotokbeli szabadalmi leírásban). Azonban célszerű a töményebb vizes bázis alkalmazása, mivel a képződő vizes hulladék mennyisége ezáltal csökken. A találmány szerinti eljárás egy másik előnye, hogy nem szükségesek vízzel elegyedő segédoldószerek, mivel a helyettesített (3-kinolil-metil)-ammónium-halogenidek vizes bázisban igen jól oldódnak.

A (II) általános képletű helyettesített (3-kinolil-metil)-ammónium-halogenid oxidálásának teljessé tételére legalább 8 mólekvivalens hidrogén-peroxid szükséges. Előnyösen 8–60 mólekvivalens 30–50 tömeg% vizes hidrogén-peroxidot, még előnyösebben 8–40 mólekvivalens 30–50 tömeg% vizes hidrogén-peroxidot alkalmazunk a (II) általános képletű vegyület oxidálására.

A találmány egy előnyös megvalósítási módja szerint

R, R₁ és R₂ jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X jelentése klór- vagy brómatom;

Z és Z₁ jelentése hidrogénatom;

az R₄, R₅, R₆ és R₇ helyettesítők közül legalább az egyik jelentése hidroxilcsoport, nitrocsoport vagy –OC(O)R₈ általános képletű csoport; és

R₈ jelentése 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy fenilcsoport.

A találmány egy még előnyösebb megvalósítási módja szerint

R, R₁ és R₂ jelentése metilcsoport;

X jelentése brómatom;

R₅, R₆, R₇, Z és Z₁ jelentése hidrogénatom;

R₄ jelentése hidroxilcsoport, nitrocsoport vagy –OC(O)R₈; és

R₈ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoport.

A (II) általános képletű helyettesített (3-kinolil-metil)-ammónium-halogenidek a (III) általános képletű helyettesített 3-metil-kinolin-származékok halogénezőszerezrel oldószer jelenlétében, adott esetben katalitikus mennyiségű gyökös iniciátor jelenlétében való reagáltatásával, majd a kapott (IV) általános képletű helyettesített 3-halogén-metil-kinolin-származékok legalább 1 mólekvivalens (V) általános képletű aminnal oldószer jelenlétében való reagáltatásával állíthatók elő. A reakciót az 1. reakcióvázlatban mutatjuk be.

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületeket herbicid hatású (VI) általános képletű 5-(alkoxi-metil)-2-(2-imidazolin-2-il)-nikotinsav-származékok, észterek és sóik előállítására alkalmazzuk – a képletben

Z és Z₁ jelentése az előzőekben megadott;

A jelentése oxigén- vagy kénatom;

R₁₂ jelentése adott esetben helyettesített 1–4 szénatomos alkilcsoport, ahol a helyettesítő adott esetben egy-három 1–4 szénatomos alkilcsoporttal vagy halogénatommal helyettesített fenilcsoport, vagy R₁₂ jelentése

adott esetben egy-három 1–4 szénatomos alkilcsoporttal vagy halogénatommal helyettesített fenilcsoport;

R₁₃ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R₁₄ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport vagy R₁₃ és R₁₄ azzal az atommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, egy 3–6 szénatomos, adott esetben metilcsoporttal helyettesített cikloalkilcsoportot alkotnak, és

R₁₅ jelentése hidrogénatom vagy di(rövid szénláncú alkil)-imino-csoport,

adott esetben az alábbi csoportok körébe tartozó helyettesítőt hordozó 1–12 szénatomos alkilcsoport:

10 1–3 szénatomos alkoxicsoport, halogénatom, hidroxilcsoport, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport, benzil-oxi-, furil-, fenil-, halogénezett fenil-, (rövid szénláncú alkil)-fenil-, (rövid szénláncú alkoxi)-fenil-, nitro-fenil-, karboxil-, (rövid szénláncú alkoxi)-karbonil-, ciano- vagy tri(rövid szénláncú alkil)-ammónium-csoport;

15 adott esetben helyettesített 3–12 szénatomos alkilcsoport, ahol a helyettesítők egy 1–3 szénatomos alkoxicsoport, fenilcsoport, halogénatom vagy (rövid szénláncú alkoxi)-karbonil-csoport vagy két 1–3 szénatomos alkoxicsoport vagy két halogénatom;

20 adott esetben egy vagy két 1–3 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport; vagy

25 egy kation, amely előnyösen alkálifém, alkáliföldfém, mangán, réz, vas, cink, kobalt, ólom, ezüst, nikkel, ammónium vagy szerves ammóniumkation; és

ha R₁₃ és R₁₄ különböző helyettesítők, akkor a fenti vegyületek optikai izomerjei;

az eljárás abban áll, hogy

30 (a) egy, az előzőekben ismertetett eljárással előállítunk egy (I) általános képletű vegyületet – a képletben Z, Z₁, R, R₁, R₂ és X helyettesítők jelentése az előzőekben megadott és

(b) az (I) általános képletű vegyületet ismert módon, észterezési, oldallánc-átalakítási és -kapcsolási reakciókkal (VI) általános képletű vegyületté alakítjuk.

A „rövid szénláncú” megjelölésen, amelyet az előzőekben az alkil- és alkoxicsoport vonatkozásában alkalmaztunk, 1–6 szénatomos, előnyösen 1–4 szénatomos alkil- vagy alkoxicsoportokat értünk.

40 Az (I) általános képletű vegyület (VI) általános képletű vegyületté való átalakítását számos különféle módon valósíthatjuk meg. A reakcióutat valamely karbonsavszármazéknak egy másik karbonsavszármazékká való ismert átalakítási eljárásainak kombinációival tervezhetjük meg.

Az imidazolinon-herbicidek előállítására használható eljárásokat mutatnak be a „The Imidazolinone Herbicides” szerkesztők: D. L. Shaner és S. L. O'Connor, CRC Press, Boca Raton, Florida (1991) szakirodalmi helyen, amelyen belül különösen hivatkozunk a 2. fejezet 8–14. oldalára („Synthesis of the Imidazolinone Herbicides”) és az ott hivatkozott referenciákra. Az alábbi szabadalmi leírásokban ugyancsak olyan eljárásokat ismertetnek, amelyek a karbonsavszármazékoknak az imidazolinon végtermékekké való átalakítására használhatók:

50 az 5 378 843, 5 371 229, 5 520 694, 5 110 930, 5 122 608, 5 206 368, 4 925 944, 4 921 961, 4 959 476, 60 5 103 009, 4 816 588, 4 757 146, 4 798 619, 4 766 218,

5 001 254, 5 021 078, 4 723 011, 4 709 036, 4 658 030, 4 608 079, 4 719 303, 4 562 257, 4 518 780, 4 474 962, 4 623 726, 4 750 978, 4 638 068, 4 439 607, 4 459 408, 4 459 409, 4 460 776, 4 125 727 és 4 758 667 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások és az EP-A-0-041 623, EP-A-0-331 899 és EP-A-0-388 619 számú európai szabadalmi leírások.

Annak érdekében, hogy a találmány megértését megkönnyítsük, a következőkben a találmány részleteit bemutató példákat ismertetünk a korlátozás szándéka nélkül.

1. példa

[(5,6-Dikarboxi-3-piridil)-metil]-trimetil-ammónium-bromid előállítása (2. reakcióvázlat)

20 g 30 tömeg%-os, 12 ekvivalens hidrogén-peroxid-oldatot keverés mellett 85–95 °C hőmérsékleten 15 perc alatt hozzáadunk 5,0 g, 14,7 mmol [(8-acetoxi-

3-kinolil)-metil]-trimetil-ammónium-bromid és 9,4 g 50 tömeg%-os, 8 ekvivalens nátrium-hidroxid oldatához. A kapott reakcióelegyet 85–90 °C hőmérsékleten 90 percig keverjük, majd további 26 g 30 tömeg%-os, 15,6 ekvivalens hidrogén-peroxid-oldatot adunk hozzá 85 °C hőmérsékleten 30 perc alatt, és a keverést 85–90 °C hőmérsékleten még 1 órán át folytatjuk. A kapott reakcióelegy folyadékkromatográfiás elemzése azt mutatja, hogy a cím szerinti vegyületet 80%-os hozammal nyerjük.

2–4. példák

Lényegében az 1. példában leírt eljárással, de különböző [(8-helyettesített 3-kinolil)-metil]-trimetil-ammónium-bromid-származékok alkalmazásával állítjuk elő az I. táblázatban bemutatott hozammal az ((5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil)-trimetil-ammónium-bromidot.

I. táblázat

[(5,6-Dikarboxi-3-piridil)-metil]-trimetil-ammónium-bromid előállítása (3. reakcióvázlat)

Példa	R ₄	50 tömeg%-os NaOH-oldat, (ekvivalens)	30 tömeg%-os H ₂ O ₂ -oldat, (ekvivalens)	Keverés 85–90 °C-on, (óra)	(I) hozam ¹ (%)
2.	–OH	8	38	1,83	86
3.	–OCO ₂ CH ₃	9,8	58	1,75	83
4.	–NO ₂	8	32	2,58	45

¹ A reakcióelegyből folyadékkromatográfiás elemzéssel meghatározva.

5. példa

8-Acetoxi-3-metil-kinolin előállítása (4. reakcióvázlat)

200 g, 1,02 mol 8-hidroxi-3-metil-kinolin-hidrogén-klorid-só és 102 g, 2,55 mol nátrium-hidroxid 1000 ml vízben készült elegyéhez 0 °C és 10 °C közötti hőmérsékleten 1 óra alatt hozzáadunk 208 g, 2,04 mol ecetsavanhidridet, és az elegyet szobahőmérsékleten 1 órán át keverjük. További 50 g, 0,49 mol ecetsavanhidridet adunk hozzá, és a kapott elegyet 1 órán át keverjük, majd 100 ml telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldatot adunk hozzá, és a szilárd anyagot szűrjük, vízzel mossuk, 60 °C hőmérsékleten vákuumkemencében szárítjuk, majd etil-acetát és heptán elegyből átkristályosítjuk. 82%-os hozammal 168,5 g cím szerinti vegyületet nyerünk fehér tűkristályok formájában.

6. példa

8-Benzoi-oxi-3-metil-kinolin előállítása (5. reakcióvázlat)

10 g, 0,051 mol 8-hidroxi-3-metil-kinolin-hidrogén-klorid-só és 15,5 g, 0,15 mol trietil-amin 100 ml metilén-kloridban készült oldatához 0–10 °C hőmérsékleten 1 óra alatt hozzáadunk 10,8 g, 0,077 mol benzoil-kloridot, és az elegyet 3 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd vízzel hígítjuk. A fázisokat elválasztjuk, a szerves fázist vízzel mossuk, vízmentes magné-

zium-szulfáton szárítjuk, és vákuumban besűrítjük. A kapott szilárd anyagot heptán és toluol elegyből átkristályosítjuk, 65%-os hozammal 8,8 g cím szerinti vegyületet nyerünk halványsárga kristályok formájában.

7. példa

[(8-Acetoxi-3-kinolil)-metil]-trimetil-ammónium-bromid (6. reakcióvázlat)

168,5 g, 0,84 mol 8-acetoxi-3-metil-kinolin, 177,9 g, 1,00 mol N-bróm-szukcinimid és 6,7 g, 0,04 mol 2,2'-azo-bisz(izobutironitril) 1675 ml klór-benzolban készült oldatát nitrogéngázzal öblítjük, 80–90 °C hőmérsékleten nitrogéngáz-atmoszférában 2 órán át melegítjük, majd szobahőmérsékletre hűtjük, és szűrjük. A szűrletet 700 ml acetonnal elegyítjük, és az elegyhez 0 °C és 5 °C közötti hőmérsékleten 75,4 g, 1,28 mol trimetil-amint adunk, majd 5–10 °C hőmérsékleten 30 percig és szobahőmérsékleten 1 órán át keverjük és szűrjük. A szilárd anyagot acetonnal mossuk, vákuumkemencében 60 °C hőmérsékleten szárítjuk, így a teljes eljárásra számított 63%-os hozammal 180 g cím szerinti vegyületet nyerünk fehér, szilárd anyagként.

Lényegében az előbbi eljárás szerint, de különböző 8-helyettesített 3-metil-kinolin-származékok alkalmazásával nyerjük az olyan (Ia) általános képletű vegyületeket, amelyekben R₄ jelentése –OC(O)C₆H₅, –OC(O)OCH₃ és –NO₂.

8. példa

[(8-Hidroxi-3-kinolil)-metil]-trimetil-ammónium-bromid előállítás (7. reakcióvázlat)

5,0 g, 14,7 mmol [(8-acetoxi-3-kinolil)-metil]-trimetil-ammónium-bromid metanolos oldatát 13,5 órán át visszafolyató hűtő alatt forraljuk, majd vákuumban besűrítjük. A visszamaradó anyagot vákuumkemencében 60 °C hőmérsékleten szárítjuk, 100%-os hozammal 4,4 g cím szerinti vegyületet nyerünk piszkosfehér, szilárd anyag formájában.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (I) általános képletű [(5,6-dikarboxi-3-piridil)-metil]-ammónium-halogenid-származékok előállítására – a képletben

R, R₁ és R₂ egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy R és R₁ együttesen egy 5 vagy 6 tagú, adott esetben oxigén- vagy kénatommal, vagy >NR₃-csoporttal megszakított gyűrűt alkothat;

R₃ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X jelentése klór-, bróm- vagy jódatom;

Z jelentése hidrogén- vagy halogénatom; és

Z₁ jelentése hidrogén- vagy halogénatom, ciano- vagy nitrocsoport,

azzal jellemezve, hogy egy (II) általános képletű helyettesített (3-kinolil-metil)-ammónium-halogenid-származékot, N-oxidjait vagy savaddíciós sóit – R, R₁, R₂, X, Z és Z₁ jelentése a tárgyi körben az (I) általános képletre megadott;

R₄, R₅, R₆ és R₇ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, hidroxilcsoport, nitrocsoport, –OC(O)–R₈, halogénatom, >NR₉R₁₀, 1–4 szénatomos alkoxicsoport, –SO₃H, –SO₂Cl vagy –SH, azzal a megkötéssel, hogy R₄, R₅, R₆ és R₇ közül egy hidrogénatomtól vagy halogénatomtól eltérő jelentésű;

R₈ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxicsoport, fenilcsoport, vagy >NR₁₁R₁₂;

R₉, R₁₀, R₁₁ és R₁₂ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport –

hidrogén-peroxiddal reagáltatjuk vizes bázis jelenlétében.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás az olyan vegyületek előállítására, amelyekben

R, R₁ és R₂ jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X jelentése klór- vagy brómatom;

Z és Z₁ jelentése hidrogénatom;

az R₄, R₅, R₆ és R₇ helyettesítők közül legalább az egyik hidroxilcsoport, nitrocsoport vagy –OC(O)R₈ általános képletű csoport; és

R₈ jelentése 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy fenilcsoport, azzal jellemezve, hogy a megfelelően helyettesített reagenseket alkalmazzuk.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás az olyan vegyületek előállítására, amelyekben

R, R₁ és R₂ jelentése metilcsoport;

X jelentése brómatom;

R₅, R₆, R₇, Z és Z₁ jelentése hidrogénatom;

R₄ jelentése hidroxilcsoport, nitrocsoport vagy –OC(O)R₈; és

5 R₈ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoport, azzal jellemezve, hogy a megfelelően helyettesített reagenseket alkalmazzuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hidrogén-peroxidot a (II) általános képletű helyettesített (3-kinolil-metil)-ammónium-halogenid-származék 1 móljára vonatkoztatott 8–60 mólekvalens mennyiségben alkalmazzuk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a vizes bázist a (II) általános képletű helyettesített (3-kinolil-metil)-ammónium-halogenid-származékok 1 móljára számítva legalább 1 mólekvalens mennyiségben alkalmazzuk.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a vizes bázist 4–10 mólekvalens mennyiségben alkalmazzuk.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy vizes bázisként vizes nátrium-hidroxid-oldatot vagy vizes kálium-hidroxid-oldatot alkalmazzunk.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a (II) általános képletű (3-kinolil-metil)-ammónium-halogenid-származékot vizes bázis jelenlétében 50–100 °C hőmérsékleten oxidáljuk hidrogén-peroxiddal.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reagáltatást 75–95 °C hőmérsékleten végezzük.

10. Eljárás herbicid hatású (VI) általános képletű imidazolinonszármazékok előállítására – a képletben a Z és Z₁ jelentése az előzőekben megadott;

A jelentése oxigén- vagy kénatom;

R₁₂ jelentése adott esetben helyettesített 1–4 szénatomos alkilcsoport, ahol a helyettesítő adott esetben egy-három 1–4 szénatomos alkilcsoporttal vagy halogénatommal helyettesített fenilcsoport, vagy

adott esetben egy-három 1–4 szénatomos alkilcsoporttal vagy halogénatommal helyettesített fenilcsoport;

R₁₃ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R₁₄ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport vagy R₁₃ és R₁₄ azzal az atommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, egy 3–6 szénatomos, adott esetben metilcsoporttal helyettesített cikloalkilcsoportot alkotnak, és

R₁₅ jelentése hidrogénatom vagy di(rövid szénláncú alkil)-imino-csoport,

50 adott esetben az alábbi csoportok valamelyikével helyettesített 1–12 szénatomos alkilcsoport: 1–3 szénatomos alkoxicsoport, halogénatom, hidroxilcsoport, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport, benzil-oxi-, furil-, fenil-, halogénezett fenil-, (rövid szénláncú alkil)-fenil-, (rövid szénláncú alkoxi)-fenil-, nitro-fenil-, karboxil-, (rövid szénláncú alkoxi)-karbonil-, ciano- vagy tri(rövid szénláncú alkil)-ammónium-csoport;

adott esetben helyettesített 3–12 szénatomos alkenilcsoport, ahol a helyettesítők egy 1–3 szénatomos alkoxicsoport, fenilcsoport, halogénatom vagy (rövid

szénláncú alkoxi)-karbonil-csoport vagy két 1–3 szénatomos alkoxicsoport vagy két halogénatom;

adott esetben egy vagy két 1–3 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport; vagy

egy kation, és

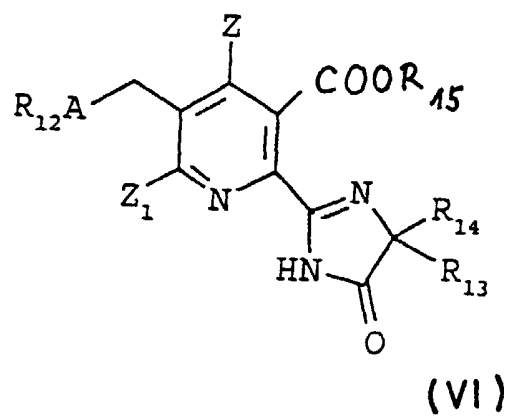
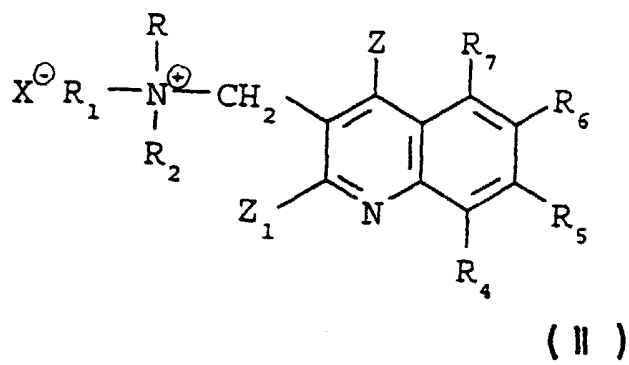
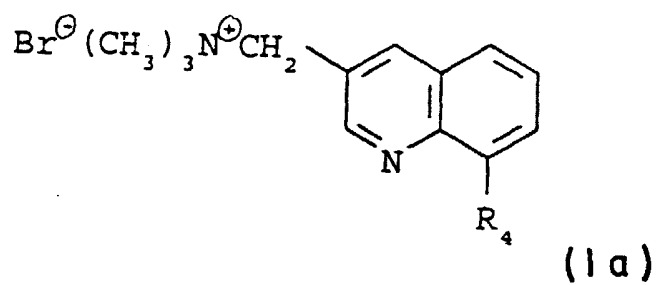
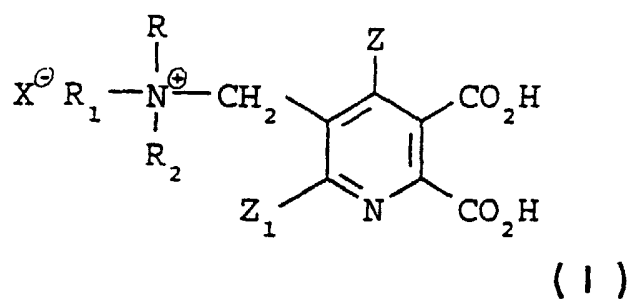
ha R_{13} és R_{14} különböző helyettesítők, akkor a fenti vegyületek optikai izomerjei;

azzal jellemezve, hogy

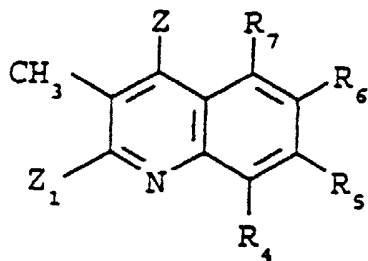
(a) az 1. igénypont szerinti eljárással előállítunk egy (I) általános képletű vegyületet – a képletben Z, Z_1 , R, R_1 , R_2 és X helyettesítők jelentése az 1. igénypontban megadott; és

5

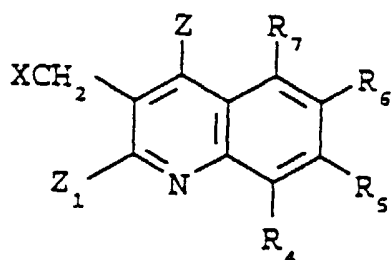
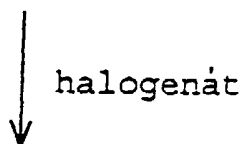
(b) az (I) általános képletű vegyületet ismert módon, észterezési, oldallánc-átalakítási és -kapcsolási reakciókkal (VI) általános képletű vegyületté alakítjuk.



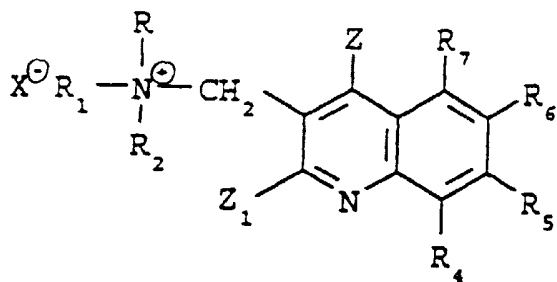
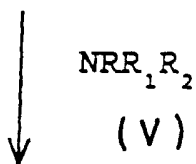
1. reakcióvázlat



(III)

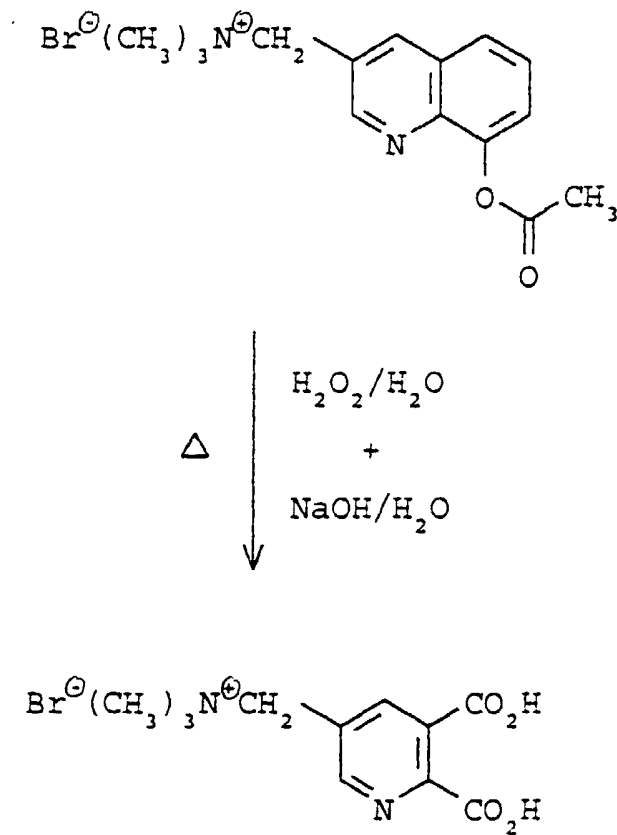


(IV)

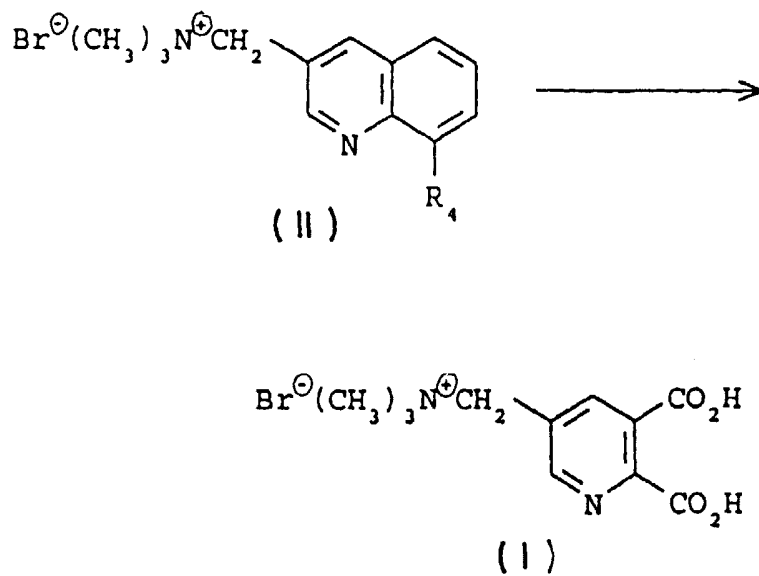


(II)

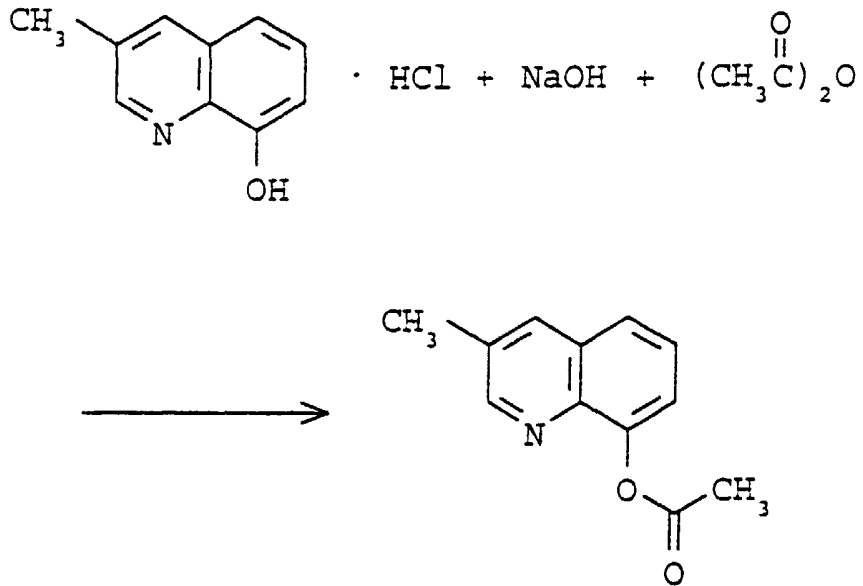
2. reakcióvázlat



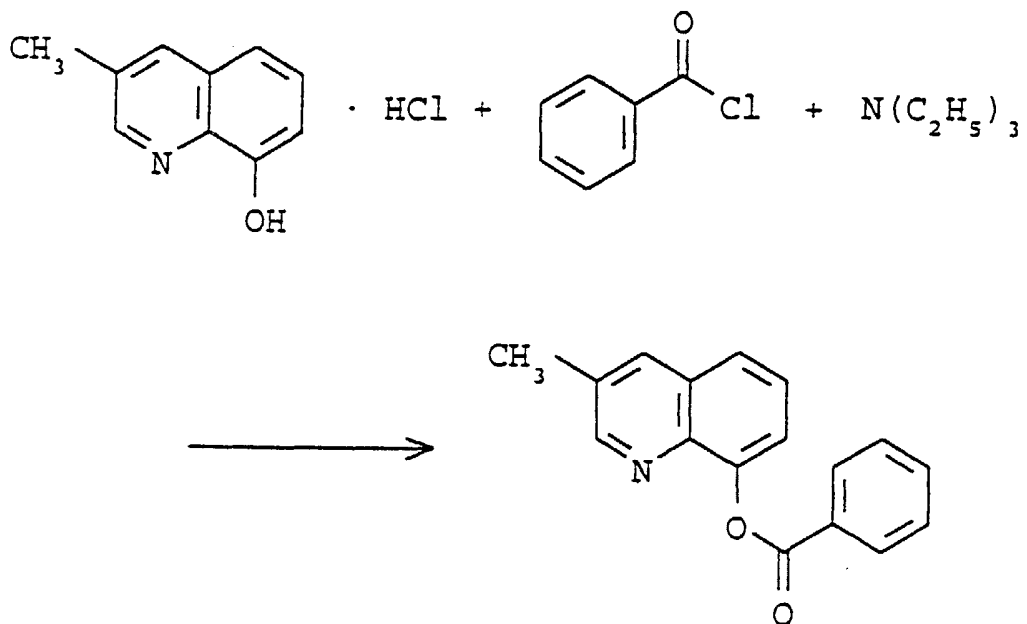
3. reakcióvázlat



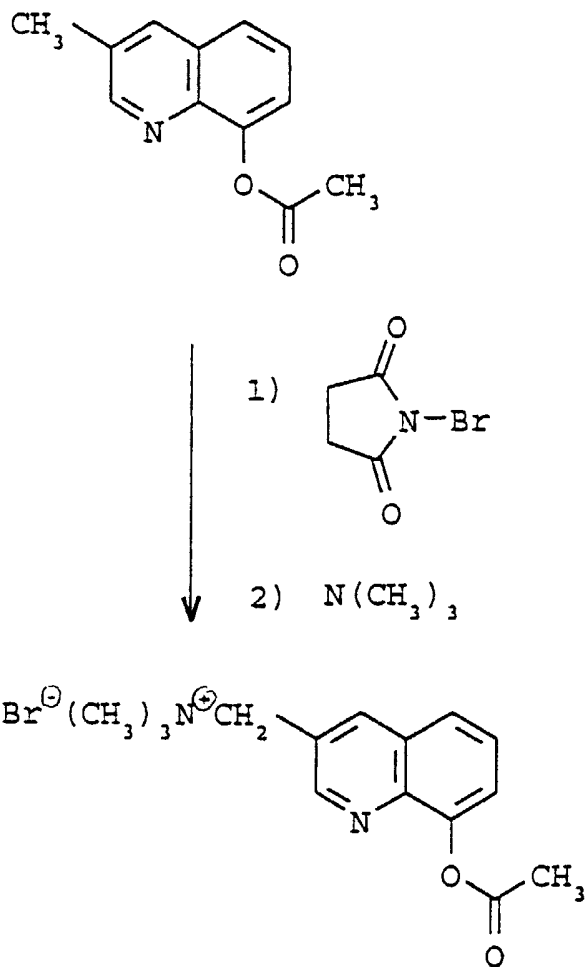
4. reakcióvázlat



5. reakcióvázlat



6. reakcióvázlat



7. reakcióvázlat

