



(19) Országkód

HU



MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

218 980 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 97 01021

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

(30) Elsőbbségi adatok:

08/661 289 1996. 06. 10. US

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 07 D 471/04

C 07 D 207/456

C 07 D 209/00

C 07 D 221/00

C 07 D 401/04

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

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 2001. 01. 29.

(72) Feltalálók:

Kremer, Kenneth Alfred Martin, Lawrenceville,  
New Jersey (US)

Maulding, Donald Roy, Somerville,  
New Jersey (US)

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

(73) Szabadalmaz:

American Cyanamid Company, Madison,  
New Jersey (US)

(74) Képviselő:

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

(54)

## Eljárás 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékok és ezekből herbicid hatású imidazolinonszármazékok előállítására, és az eljárás köztitermékei

### KIVONAT

A találmány tárgya eljárás (I) általános képletű 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékok és ezekből a (VII) általános képletű herbicid hatású 5-(alkoxi-metil)-2-(2-imidazolin-2-il)-nikotinsav-származékok előállítására. Az (I) és (VII) általános képletben

R jelentése alkilcsoport,

R<sub>1</sub> jelentése hidrogénatom, alkilcsoport, -C(O)R<sub>2</sub> általános képletű csoport,  
adott esetben 1-4 helyettesítőt hordozó fenilcsoport,  
adott esetben a fenilgyűrűn 1-4 helyettesítőt hordozó benzilcsoport,

(a) általános képletű csoport,

R<sub>2</sub> jelentése alkilcsoport,  
adott esetben 1-4 helyettesítőt hordozó fenilcsoport,  
adott esetben a fenilgyűrűn 1-4 helyettesítőt hordozó benzilcsoport,

R<sub>3</sub> és R<sub>4</sub> jelentése alkilcsoport, és

R<sub>5</sub> jelentése cianocsoport vagy -CONH<sub>2</sub>.

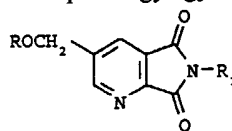
A találmány tárgyát képezik még az (I) általános képletű vegyületek előállításának (IIIa) általános képle-

tű köztitermékei – a képletben X jelentése halogénatom, R<sub>2</sub> jelentése az (I) általános képletre megadott.

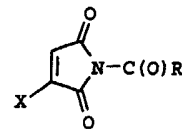
R<sup>7</sup> jelentése alkilcsoport;

R<sup>8</sup> jelentése alkil-, cikloalkilcsoport, vagy R<sup>7</sup> és R<sup>8</sup> a kapcsolódó szénatommal adott esetben metilcsoporttal szubsztituált cikloalkilcsoportot alkot;

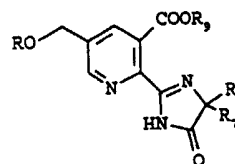
R<sup>9</sup> jelentése hidrogénatom, dialkil-imino-, adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, cikloalkilcsoport vagy egy kation.



(I)



(IIIa)



(VII)

A leírás terjedelme 12 oldal (ezen belül 5 lap ábra)

HU 218 980 B

A találmány tárgya eljárás 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékok és ezekből a VII általános képletű herbicid hatású 5-(alkoxi-metil)-2-(2-imidazolin-2-il)-nikotinsav-származékok előállítására, valamint az 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboxamid-származékok előállításának köztitermékei. Az 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékok előállítására szolgáló eljárások meglehetősen korlátozottak, a hozzáférhető eljárások jelentős tisztítási eljárások alkalmazását teszik szükségessé ahhoz, hogy nagy tisztaságú 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékokat nyerhessünk.

A 308 084-A1 számú európai szabadalmi leírásban általánosságban ismertetik, hogy az 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékok egy helyettesített oximszármazék halogén-maleimid-származékkal, adott esetben szerves bázis jelenlétében való reagáltatásával állíthatók elő. Az eljárás azonban nem kielégítő, mivel termékül olyan elegyet nyernek, amely a kívánt 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származék mellett százalékosan nagy mennyiségű nem kívánt 5-metil-2,3-piridin-dikarboximid-származékot is tartalmaz. Nehéz vagy időigényes tisztítási eljárások szükségesek ahhoz, hogy nagy tisztaságú 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékokat nyerjenek. Ha az elegyet nem tisztítják kielégítően, az elegyből előállított 5-(alkoxi-metil)-2-(2-imidazolin-2-il)-nikotinsav, észtere vagy sója a kívánt vegyületétől eltérő herbicid jellemzőkkel bíró 5-metil-2-(2-imidazolin-2-il)-nikotinsavval, észterével vagy sójával lesz szennyezve.

A találmány célja ezért olyan eljárás biztosítása, amellyel nagy tisztaságú 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékokat nyerhetők.

#### A találmány összegezése

A találmány tárgya hatásos és hatékony eljárás az I általános képletű 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékok előállítására – a képletben

R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport,

R<sub>1</sub> jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsoport, –C(O)R<sub>2</sub> általános képletű csoport,

adott esetben helyettesített fenilcsoport, ahol a helyettesítők 1–4 halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxycsoport, nitrocsoport vagy cianocsoport bármely kombinációi,

adott esetben a fenilgyűrűn helyettesített benzilcsoport, ahol a helyettesítők 1–4 halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxycsoport, nitrocsoport vagy cianocsoport bármely kombinációi, vagy a általános képletű csoport,

R<sub>2</sub> jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport,

adott esetben helyettesített fenilcsoport, ahol a helyettesítők 1–4 halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxycsoport, nitrocsoport vagy cianocsoport bármely kombinációi, vagy

adott esetben a fenilgyűrűn helyettesített benzilcsoport, ahol a helyettesítők 1–4 halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxycsoport, nitrocsoport vagy cianocsoport bármely kombinációi,

R<sub>3</sub> és R<sub>4</sub> jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport, és

R<sub>5</sub> jelentése cianocsoport vagy –CONH<sub>2</sub>,

az eljárás abban áll, hogy egy II általános képletű 2-(alkoxi-metil)-2-propen-1-on-oximot – a képletben R jelentése az előzőekben megadott, R<sub>6</sub> jelentése hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport – legalább 1 mólekvalens III általános képletű helyettesített maleimidszármazékkal – a képletben R<sub>1</sub> jelentése az előzőekben megadott, X jelentése halogénatom, fenil-szulfinil- vagy 1-imidazolilcsoport – és legalább 1 mólekvalens bázissal reagáltatunk oldószer jelenlétében legalább 75 °C hőmérsékleten, az alkalmazott bázis tri(2–4 szénatomos alkil)-amin, alkálifém-acetát vagy ezek elegye.

Nem várt módon arra a felismerésre jutottunk, hogy az 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékokat a találmány szerinti hatásos és hatékony eljárás alkalmazásával nagy tisztasággal nyerjük.

A következőkben a találmányt részleteiben ismertetjük.

A találmány egy előnyös megvalósítási módja szerint egy II általános képletű 2-(alkoxi-metil)-2-propen-1-on-oxim-származékot legalább 1 mólekvalens III általános képletű helyettesített maleimidszármazékkal és legalább egy mólekvalens tri(2–4 szénatomos alkil)-aminnal vagy alkálifém-acetáttal vagy elegyével reagáltatunk 75 °C és 150 °C közötti, még előnyösen 90 °C és 135 °C közötti hőmérsékleten egy legalább 75 °C forráspontú oldószer jelenlétében.

Előnyös módon arra a felismerésre jutottunk, hogy a találmány szerinti hatásos és hatékony eljárással az 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékokat nagy tisztasággal nyerjük. Ettől eltérően az EP 308 084-A1 számú szabadalmi leírásban ismertetett eljárás szerint előállított 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékok jelentős mennyiségű 5-metil-2,3-piridin-dikarboximiddal szennyezettek.

Az 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékokat a reakcióelegy vízzel való hígításával, majd az I általános képletű vegyületnek a vizes elegyből való szűrésével izolálhatjuk. Az I általános képletű vegyületeket izolálhatjuk úgy is, hogy a reakcióelegyet vákuumban besűrítjük, és a besűrített elegyből az I általános képletű terméket kiszűrjük. Más megoldás szerint a reakcióelegyet a herbicid végtermék előállítására szolgáló eljárásban az I általános képletű vegyület elkülönítése nélkül is felhasználhatjuk.

Az előzőekben említett halogénatomok lehetnek fluor-, klór-, bróm- és jódatomok.

Az alkalmazott bázis a találmány egy különösen fontos eleme, mivel jelentős mértékben csökkenti az 5-metil-2,3-piridin-dikarboximid-származékok termelését. A találmány körében megfelelő tri(2–4 szénatomos alkil)-aminok közé tartoznak a trietil-amin, az N,N-dietil-izopropil-amin, az N,N-diizopropil-etil-amin és hasonlók, előnyös a trietil-amin. A találmány szerinti eljárásban való felhasználásra alkalmas alkálifém-acetátok körébe tartozik a nátrium-acetát, kálium-acetát és hasonlók, előnyösek a nátrium-acetát és a kálium-acetát.

A találmány egy másik előnyös megvalósítási módja szerint a reakcióelegyben fázistranszfer katalizátor

van jelen. Előnyösen fázisztranszfer katalizátort akkor alkalmazunk, ha a reakcióelegy alkálifém-acetátot tartalmaz. A találmány szerinti eljárásban megfelelő fázisztranszfer katalizátorok körébe tartozik bármely szokásos fázisztranszfer katalizátor. Előnyös fázisztranszfer katalizátorok a koronaéterek, például a 18-korona-6 és a 15-korona-5.

A találmány szerinti eljárás körében alkalmazható megfelelő oldószerek előnyösen legalább 75 °C forráspontúak, ezek körébe tartoznak aromás szénhidrogének, például toluol, xilolok, mezitilén és elegyeik; halogénezett aromás szénhidrogének, például mono- és dihalogén-benzol és elegyeik; többgyűrűs aromás szénhidrogének, például naftalin, alkil-naftalin-származékok és elegyeik; glikolok, például 1,2-dietoxi-etán és glikolok elegyei, valamint az előbbi oldószerek elegyei. Az előnyös oldószerek körébe tartoznak a toluol, xilolok, mezitilén, 1,2-dietoxi-etán és elegyei, legelőnyösebb a toluol.

A találmány egy másik megvalósítási módja szerint a reakcióelegyben egy alkálifém-karbonát, például nátrium-karbonát, kálium-karbonát és hasonlók is jelen vannak. Előnyösen a reakcióelegy akkor tartalmaz alkálifém-karbonátot, ha tri(2–4 szénatomos alkil)-amin van jelen benne.

A találmány szerinti eljárás különösen hasznos az olyan I általános képletű 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékok előállítására, amelyek I általános képletében

R jelentése metilcsoport,

R<sub>1</sub> jelentése metilcsoport, fenilcsoport vagy b általános képletű csoport, és

R<sub>5</sub> jelentése cianocsoport vagy –CONH<sub>2</sub>.

A találmány szerinti eljárás körében különösen hasznos II általános képletű 2-(alkoxi-metil)-2-propen-1-on-oxim-származékok azok, amelyekben

R és R<sub>6</sub> jelentése metilcsoport,

R<sub>1</sub> jelentése metilcsoport, fenilcsoport vagy b általános képletű csoport,

R<sub>5</sub> jelentése cianocsoport vagy –CONH<sub>2</sub>, és

X jelentése klóratom vagy brómatom.

A találmány szerinti II általános képletű oximszármazékokat egy IV általános képletű 2-(alkoxi-metil)-akrolein és egy V általános képletű helyettesített hidroxil-amin adott esetben bázis jelenlétében való reagáltatásával állítjuk elő. A reakciót az 1. reakcióvázlatban mutatjuk be.

Más módon azokat a találmány szerinti II általános képletű oximvegyületeket, amelyekben R<sub>6</sub> jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport, előállíthatjuk az R<sub>6</sub> helyettesítőként hidrogénatomot tartalmazó II általános képletű vegyület di(1–6 szénatomos alkil)-szulfáttal és egy bázissal, például nátrium-hidroxiddal vagy egy alkálifém-alkoxiddal adott esetben fázisztranszfer katalizátor jelenlétében végzett reagáltatásával. A reakciót a 2. reakcióvázlatban mutatjuk be.

A IV általános képletű 2-(alkoxi-metil)-akrolein-származékok előállíthatók az 5 177 266 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett eljárással. A III általános képletű helyettesített

maleimidszármazékok – amelyekben X jelentése halogénatom, R<sub>1</sub> jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport, helyettesített fenilcsoport, benzilcsoport, helyettesített benzilcsoport vagy –CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub> általános képletű csoport – előállíthatók az EP 308 084–A1 számú szabadalmi leírásban ismertetett eljárással.

Azok a helyettesített maleimidszármazékok, amelyekben R<sub>1</sub> jelentése –C(O)R<sub>2</sub> általános képletű csoport, azaz a IIIa általános képletű vegyületek előállíthatók az olyan III általános képletű vegyületekből, amelyekben R<sub>1</sub> jelentése hidrogénatom, egy VI általános képletű sav-kloriddal oldószer jelenlétében végzett reagáltatással a 3. reakcióvázlatban bemutatott eljárás szerint.

Az X helyettesítőként 1-imidazolilcsoportot tartalmazó III általános képletű vegyületek előállíthatók az X helyettesítőként klór- vagy brómatomot tartalmazó III általános képletű vegyületekből imidazzal és egy bázissal, például tri(1–4 szénatomos alkil)-aminnal oldószer jelenlétében végzett reagáltatással. Az X helyettesítőként fenil-szulfonil-csoportot tartalmazó III általános képletű vegyületek előállíthatók az X helyettesítőként klór- vagy brómatomot tartalmazó III általános képletű vegyületek tiofenollal és egy bázissal, például alkálifém-acetáttal oldószer jelenlétében való reagáltatással, majd a kapott köztitermék szokásos oxidálószerrel oldószer jelenlétében való oxidálásával, így az X helyettesítőként fenil-szulfonil-csoportot tartalmazó kívánt III általános képletű vegyületeket nyerjük.

A találmány tárgyát képezi a herbicid hatású VII általános képletű 5-(alkoxi-metil)-2-(2-imidazolin-2-il)-nikotinsav-származékok, észterek és sóik előállítása is – a képletben

R jelentése az előzőekben megadott,

R<sub>7</sub> jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R<sub>8</sub> jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport, vagy R<sub>7</sub> és R<sub>8</sub> azzal az atommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, adott esetben metilcsoporttal helyettesített 3–6 szénatomos cikloalkilcsoportot alkotnak, és

R<sub>9</sub> jelentése hidrogénatom, di(1–6 szénatomos alkil)-imino-csoport,

adott esetben az alábbi helyettesítők közül eggyel helyettesített 1–12 szénatomos alkilcsoport: 1–3 szénatomos alkoxicssoport, halogénatom, hidroxil-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, benzil-oxi-, furil-, fenil-, halogénezett fenil-, (1–6 szénatomos alkil)-fenil-, (1–6 szénatomos alkoxi)-fenil-, nitro-fenil-, karboxil-, (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-, ciano- vagy tri(1–6 szénatomos alkil)-ammónium-csoport,

adott esetben a következő helyettesítők közül eggyel helyettesített 3–12 szénatomos alkenilcsoport: 1–3 szénatomos alkoxicssoport, fenilcsoport, halogénatom vagy (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport vagy két 1–3 szénatomos alkoxicssoport vagy két halogénatom,

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

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

az eljárás abban áll, hogy

(a) egy, az előzőekben ismertetett eljárással előállítunk egy I általános képletű vegyületet – a képletben R és R<sub>1</sub> jelentése az előzőekben megadott –, és

(b) a kapott I általános képletű vegyületet ismert módon VII általános képletű vegyületté alakítjuk.

Az 1–6 szénatomos alkil- és alkoxicsoportok előnyös képviselői az 1–4 szénatomos alkil- és alkoxicsoportok.

Az I általános képletű vegyület VII általános képletű vegyületté való átalakítását számos különféle módon valósíthatjuk meg. A reakcióutat valamely karbonsavszármazéknak egy másik karbonsavszármazékká való ismert átalakítási eljárásainak kombinációival szabhatjuk meg.

Az imidazolinon-herbicidek előállítására használható eljárásokat mutatnak be a „The Imidazolinone Herbicides” szerkesztői: 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:

az 5 371 229, 5 334 576, 5 250 694, 5 276 157, 5 110 930, 5 122 608, 5 206 368, 4 925 944, 4 921 961, 4 959 476, 5 103 009, 4 816 588, 4 748 244, 4 754 033, 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, 4 459 408, 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 és EP-A-0-308 084 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-(Metoxi-metil)-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximid előállítása (4. reakcióvázlat)

9,0 g, 67 mmol 96%-os tisztaságú 2-(metoxi-metil)-2-propen-1-on-O-metil-oxim 112 g toluolban készült oldatát 27 órán át 97 °C-os hőmérsékleten tartjuk. A melegítés közben a reakcióelegyhez részletekben hozzáadunk 27,75 g, 110 mmol 2-bróm-N-fenil-maleimidet és 17,9 g, 177 mmol trietil-amint. A kapott elegyet a szilárd anyagok eltávolítására szűrjük, vízzel mossuk, majd vákuumban besűrítjük, így 61%-os hozammal 10,9 g cím szerinti vegyületet nyerünk narancsszínű, szilárd anyag formájában, a termékben az 5-(metoxi-metil)-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximid aránya az 5-metil-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximidhez 233 : 1.

#### 2–9. példák

Az 1. példában leírtak szerint járunk el különböző, az I. táblázatban megadott körülmények alkalmazásával, a táblázatban az eredményeket is ismertetjük.

Amint az 1–9. példák eredményeiből látható, a találmány szerinti eljárással (1–7. példák) olyan 5-(metoxi-metil)-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximidet nyerünk, amely jelentősen kisebb mennyiségű 5-metil-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximid szennyeződést tartalmaz, mint az EP 308 084–A1 számú szabadalmi leírásban ismertetett eljárással előállított termék (8. és 9. példa).

#### I. táblázat

##### 5-(Metoxi-metil)-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximid előállítása

Példák	2-Bróm-N-fenil-maleimid (ekvivalens)	Bázis/ekvivalens	18-Korona-6 (ekvivalens)	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Idő (óra)	Hozam <sup>1</sup> (%)	Arány <sup>2</sup>
2.	1,3	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> /3	–	toluol	reflux <sup>3</sup>	23	51	180 : 1
3.	1,2	NaOAc/7	–	1,2-dietoxi-etán	100	35	44	30 : 1
4.	2,0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /3,1 N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> /1	–	toluol	reflux	34	62	179 : 1
5.	2,7	KOAc/4,2	0,01	toluol	reflux	37	52	54 : 1
6.	2,2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> /3,1	–	toluol	100	33	31	28 : 1
7.	1,0	NaOAc/5	–	toluol	95	28	47	28 : 1
8.	1,0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /7,3	–	toluol	reflux	22	31	1 : 1
9.	1,0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1,8	–	toluol	98	19	44	4 : 1

<sup>1</sup> A reakcióelegy gázkromatográfiai elemzése alapján.

<sup>2</sup> Az 5-(metoxi-metil)-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximid aránya az 5-metil-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximidhez.

<sup>3</sup> Visszafolyató hűtő alatti forrás.

**10–12. példák**

Lényegében az 1. példában leírtak szerint járunk el, de 2-bróm-N-fenil-maleimid helyett 2-klór-N-fenil-ma-

leimidet alkalmazunk, és az 5-metoxi-metil-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximid terméket a II. táblázatban bemutatott hozammal nyerjük.

**II. táblázat****5-(Metoxi-metil)-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximid előállítása**

Példák	2-Klór-N-fenil-maleimid (ekvivalens)	Bázis/ekvivalens	18-Korona-6 (ekvivalens)	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Idő (óra)	Hozam <sup>1</sup> (%)	Arány <sup>2</sup>
10.	1,7	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> /2,7	–	toluol	95	43	59	224:1
11.	3,0	KOAc/4,1	0,05	toluol	reflux <sup>3</sup>	37	70	45:1
12.	1,1	NaOAc/4,5	–	toluol	90	55	59	68:1

<sup>1</sup> A reakcióelegy gázkromatográfias elemzése alapján.

<sup>2</sup> Az 5-(metoxi-metil)-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximid aránya az 5-metil-N-fenil-2,3-piridin-dikarboximidhez.

<sup>3</sup> Visszafolyató hűtő alatti forrás.

**13. példa**

**5-(Metoxi-metil)-N-metil-2,3-piridin-dikarboximid 20 előállítása (5. reakcióvázlat)**

9,9 g, 64 mmol 84%-os tisztaságú, 2-(metoxi-metil)-2-propen-1-on 112 g toluolban készült oldatát 44 órán át 100 °C-os hőmérsékleten tartjuk. A melegítés során a reakcióelegybe részletekben beadagolunk 20,35 g, 107 mmol 2-bróm-N-metil-maleimidet és 16,9 g, 167 mmol trietil-amint. A kapott reakcióelegyet a szilárd anyag eltávolítására szűrjük, vízzel mossuk, vá-

kuumban besűrítjük, így 61%-os hozammal 8,1 g cím szerinti vegyületet nyerünk narancsszínű, szilárd anyag formájában. A termékül kapott 5-(metoxi-metil)-N-metil-2,3-piridin-dikarboximid aránya az 5-metil-N-metil-2,3-piridin-dikarboximidhez 316:1.

**14. és 15. példa**

Lényegében a 13. példában leírtak szerint járunk el, az 5-(metoxi-metil)-N-metil-2,3-piridin-dikarboximidet a III. táblázatban bemutatott hozammal nyerjük.

**III. táblázat****5-(Metoxi-metil)-N-metil-2,3-piridin-dikarboximid előállítása**

Példák	2-Bróm-N-metil-maleimid (ekvivalens)	Bázis/ekvivalens	18-Korona-6 (ekvivalens)	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Idő (óra)	Hozam <sup>1</sup> (%)	Arány <sup>2</sup>
14.	1,0	KNAOAc/6,5	–	toluol	100	44	60	70:1
15.	2,4	KOAc/4,1	0,01	toluol	reflux <sup>3</sup>	30	52	175:1

<sup>1</sup> A reakcióelegy gázkromatográfias elemzése alapján.

<sup>2</sup> Az 5-(metoxi-metil)-N-metil-2,3-piridin-dikarboximid aránya az 5-metil-N-metil-2,3-piridin-dikarboximidhez.

<sup>3</sup> Visszafolyató hűtő alatti forrás.

**16–18. példák**

Lényegében a 13. példában leírtak szerint járunk el, de 2-bróm-N-metil-maleimid helyett 2-klór-N-metil-

maleimidet alkalmazunk, az 5-(metoxi-metil)-N-metil-2,3-piridin-dikarboximidet a IV. táblázatban bemutatott hozammal nyerjük.

**IV. táblázat****5-(Metoxi-metil)-N-metil-2,3-piridin-dikarboximid előállítása**

Példák	2-Klór-N-metil-maleimid (ekvivalens)	Bázis/ekvivalens	18-Korona-6 (ekvivalens)	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Idő (óra)	Hozam <sup>1</sup> (%)	Arány <sup>2</sup>
16.	1,3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /3,1 N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> /1	–	toluol	reflux <sup>3</sup>	29	51	166:1
17.	1,6	KOAc/4,2	0,01	toluol	reflux	33	50	110:1
18.	1,5	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> /2,7	–	toluol	100	40	65	177:1

<sup>1</sup> A reakcióelegy gázkromatográfias elemzése alapján.

<sup>2</sup> Az 5-(metoxi-metil)-N-metil-2,3-piridin-dikarboximid aránya az 5-metil-N-metil-2,3-piridin-dikarboximidhez.

<sup>3</sup> Visszafolyató hűtő alatti forrás.

## 19. példa

5,7-Dihidro- $\alpha$ -izopropil-3-(metoxi-metil)- $\alpha$ -metil-5,7-dioxo-6H-pirrolo[3,4-b]piridin-6-acetonitril előállítás (6. reakcióvázlat)

0,6 g, 1,99 mmol 90%-os tisztaságú 3-bróm-2,5-dihidro- $\alpha$ -izopropil- $\alpha$ -metil-2,5-dioxo-pirrol-1-acetonitril és 12 g toluol elegyét 41 órán át 95 °C-os hőmérsékleten tartjuk. A melegítés közben a reakcióelegyhez részletekben hozzáadunk 0,27 g, 2,0 mmol 2-(metoxi-metil)-2-propen-1-on-O-metil-oximot és 0,76 g, 9,2 mmol nátrium-acetátot. A kapott elegyet a szilárd anyag eltávolítására szűrjük, vízzel mossuk, és vákuumban besűrítjük. Így 70%-os hozammal 0,40 g cím szerinti vegyületet nyerünk vörös olajként, amelyben az 5,7-dihidro- $\alpha$ -izopropil-3-(metoxi-metil)- $\alpha$ -metil-5,7-dioxo-6H-pirrolo[3,4-b]piridin-6-acetonitril aránya az 5,7-dihidro- $\alpha$ -izopropil-3, $\alpha$ -dimetil-5,7-dioxo-6H-pirrolo[3,4-b]piridin-6-acetonitrilhez 61 : 1.

Lényegében a fenti eljárással, de bázis jelenléte nélkül 32%-os hozammal nyerjük az 5,7-dihidro- $\alpha$ -izopropil-3-(metoxi-metil)- $\alpha$ -metil-5,7-dioxo-6H-pirrolo[3,4-b]piridin-6-acetonitrilt, és a kapott 5,7-dihidro- $\alpha$ -izopropil-3-(metoxi-metil)- $\alpha$ -metil-5,7-dioxo-6H-pirrolo[3,4-b]piridin-6-acetonitril aránya a kapott 5,7-dihidro- $\alpha$ -izopropil-3, $\alpha$ -dimetil-5,7-dioxo-6H-pirrolo[3,4-b]piridin-6-acetonitrilhez 2 : 1.

## 20. példa

2-(Metoxi-metil)-2-propen-1-on-oxim előállítása (7. reakcióvázlat)

3,81 g, 23,2 mmol hidroxil-amin-szulfát és 3,52 g, 4,29 mmol nátrium-acetát 30 g vízben készült elegyéhez 15 perc alatt hozzácepegtetünk 5,1 g 70%-os tisztaságú 2-(metoxi-metil)-akroleint, az elegyet szobahőmérsékleten 5 órán át keverjük, majd metilén-kloriddal extraháljuk. A szerves extraktumot vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk, majd vákuumban besűrítjük. Így 80%-os hozammal 3,3 g cím szerinti vegyületet nyerünk sárga olaj formájában.

## 21. példa

2-(Metoxi-metil)-2-propen-1-on-O-metil-oxim előállítása (8. reakcióvázlat)

1,8 g, 10,4 mmol 67%-os tisztaságú 2-(metoxi-metil)-2-propen-1-on-oxim és 1,93 g, 17,2 mmol kálium-terc-butoxid 40 g tetrahydrofuranban készült elegyét 5–10 °C hőmérsékleten 10 percig keverjük, majd 2,37 g, 18,8 mmol dimetil-szulfátot csepegtetünk hozzá, 1,2 órán át keverjük, majd a szilárd anyag eltávolítására szűrjük, és vákuumban besűrítjük. A visszamaradó anyagot metilén-kloridban oldjuk, és a kapott oldatot egymást követően vízzel és sóoldattal mossuk, vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk, majd vákuumban besűrítjük. 74%-os hozammal 1,4 g cím szerinti vegyületet nyerünk sárga olaj formájában.

## 22. példa

2-(Metoxi-metil)-2-propen-1-on-O-metil-oxim előállítása (9. reakcióvázlat)

21,0 g, 0,25 mol metoxil-amin-hidrogén-klorid és 22,4 g, 0,27 mol nátrium-acetát 159 g vízben készült elegyéhez 21–29 °C hőmérsékleten 10 perc alatt hozzácepegtetünk 21,0 g, 0,19 mol 90%-os tisztaságú 2-metoxi-metil-akroleint, az elegyet egy éjszakán át szobahőmérsékleten keverjük, majd metilén-kloriddal extraháljuk. A szerves extraktumot egymást követően vízzel és sóoldattal mossuk, vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk, és vákuumban besűrítjük. 26,1 g cím szerinti vegyületet nyerünk sárga olaj formájában. A kapott sárga olaj egy részét vákuumban ledesztilláljuk (50–70 °C/2,13 kPa), így a cím szerinti vegyületet tiszta, szintelen olaj formájában nyerjük.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (I) általános képletű 5-(alkoxi-metil)-2,3-piridin-dikarboximid-származékok előállítására – a képletben

R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport,

R<sub>1</sub> jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsoport, –C(O)R<sub>2</sub> általános képletű csoport,

adott esetben helyettesített fenilcsoport, ahol a helyettesítők 1–4 halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxicsoport, nitrocsoport vagy cianocsoport bármely kombinációi,

adott esetben a fenilgyűrűn helyettesített benzilcsoport, ahol a helyettesítők 1–4 halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxicsoport, nitrocsoport vagy cianocsoport bármely kombinációi, vagy

(a) általános képletű csoport,

R<sub>2</sub> jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport,

adott esetben helyettesített fenilcsoport, ahol a helyettesítők 1–4 halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxicsoport, nitrocsoport vagy cianocsoport bármely kombinációi, vagy

adott esetben a fenilgyűrűn helyettesített benzilcsoport, ahol a helyettesítők 1–4 halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxicsoport, nitrocsoport vagy cianocsoport bármely kombinációi,

R<sub>3</sub> és R<sub>4</sub> jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport, és

R<sub>5</sub> jelentése cianocsoport vagy –CONH<sub>2</sub>,

azzal jellemezve, hogy egy (II) általános képletű 2-(alkoxi-metil)-2-propen-1-on-oximot – a képletben R jelentése az előzőekben megadott, R<sub>6</sub> jelentése hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport – legalább 1 mólekvalens (III) általános képletű helyettesített maleimidszármazékkal – a képletben R<sub>1</sub> jelentése az előzőekben megadott, X jelentése halogénatom, fenil-szulfonil- vagy 1-imidazolilcsoport – és legalább 1 mólekvalens bázissal reagáltatunk oldószer jelenlétében legalább 75 °C hőmérsékleten, az alkalmazott bázis tri(2–4 szénatomos alkil)-amin, alkálifém-acetát vagy ezek elegye.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy bázisként trietil-amint, nátrium-acetátot és/vagy kálium-acetátot alkalmazunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy fázistranszfer katalizátort is alkalmazunk, amely 18-korona-6 és 15-korona-5 lehet.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkálifém-karbonátot is alkalmazunk, amely nátrium-karbonát és/vagy kálium-karbonát lehet.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás az olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyekben R és R<sub>6</sub> jelentése metilcsoport,

R<sub>1</sub> jelentése metilcsoport, fenilcsoport vagy (b) általános képletű csoport, és

X jelentése klór- vagy brómatom.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oldószerként aromás szénhidrogént, halogénezett aromás szénhidrogént, többgyűrűs aromás szénhidrogént, egy glikolt és ezek elegyeit alkalmazzuk, és az alkalmazott oldószer forráspontja legalább 75 °C.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képletű vegyületet egy (III) általános képletű vegyülettel és bázissal 75 °C és 150 °C közötti hőmérsékleten reagáltatunk.

8. Egy (IIIa) általános képletű vegyület – a képletben X jelentése halogénatom,

R<sub>2</sub> jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport,

adott esetben helyettesített fenilcsoport, ahol a helyettesítők 1–4 halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxicssoport, nitrocssoport vagy cianocsoport bármely kombinációi, vagy

adott esetben a fenilgyűrűn helyettesített benzilcsoport, ahol a helyettesítők 1–4 halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxicssoport, nitrocssoport vagy cianocsoport bármely kombinációi.

9. A 8. igénypont szerinti vegyület, amelyben X jelentése klór- vagy brómatom, és R<sub>2</sub> jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport vagy benzilcsoport.

10. Eljárás herbicid hatású (VII) általános képletű imidazolinonszármazékok előállítására – a képletben

R jelentése az 1. igénypontban megadott,

R<sub>7</sub> jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R<sub>8</sub> jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport vagy R<sub>7</sub> és R<sub>8</sub> azzal az atommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, adott esetben metilcsoporttal helyettesített 3–6 szénatomos cikloalkilcsoportot alkotnak, és

R<sub>9</sub> jelentése hidrogénatom, di(1–6 szénatomos alkil)-imino-csoport,

adott esetben az alábbi helyettesítők közül eggyel helyettesített 1–12 szénatomos alkilcsoport: 1–3 szénatomos alkoxicssoport, halogénatom, hidroxil-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, benzil-oxi-, furil-, fenil-, halogénezett fenil-, (1–6 szénatomos alkil)-fenil-, (1–6 szénatomos alkoxi)-fenil-, nitro-fenil-, karboxil-, (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-, ciano- vagy tri(1–6 szénatomos alkil)-ammónium-csoport,

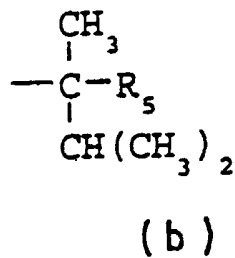
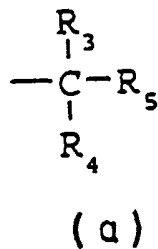
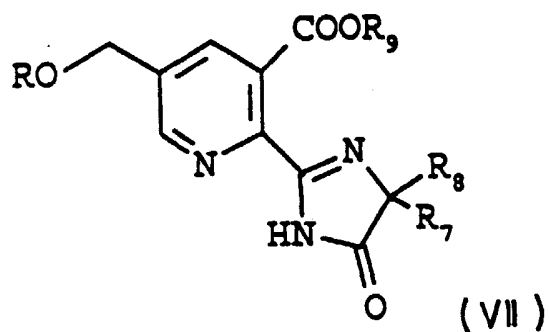
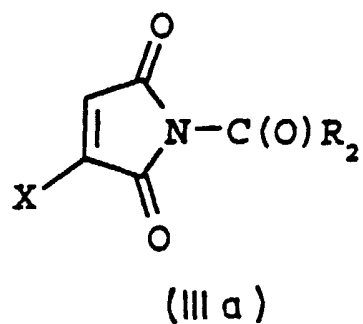
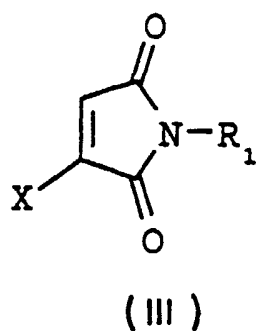
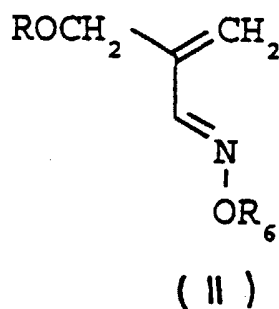
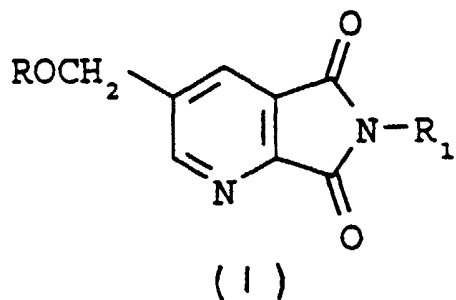
adott esetben a következő helyettesítők közül eggyel helyettesített 3–12 szénatomos alkenilcsoport: 1–3 szénatomos alkoxicssoport, fenilcsoport, halogénatom vagy (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport vagy két 1–3 szénatomos alkoxicssoport vagy 2 halogénatom,

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

*azzal jellemezve*, hogy

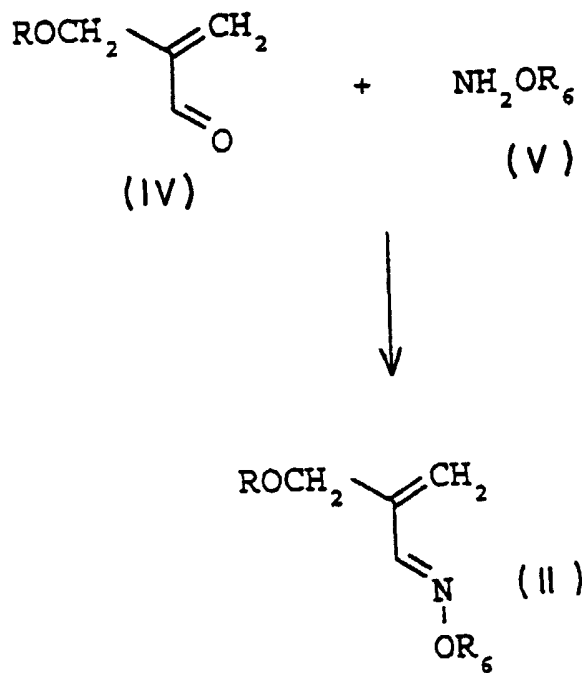
(a) az 1. igénypont szerinti eljárással előállítunk egy (I) általános képletű vegyületet – a képletben R és R<sub>1</sub> jelentése az 1. igénypontban megadott –, és

(b) a kapott (I) általános képletű vegyületet ismert módon (VII) általános képletű vegyületté alakítjuk.

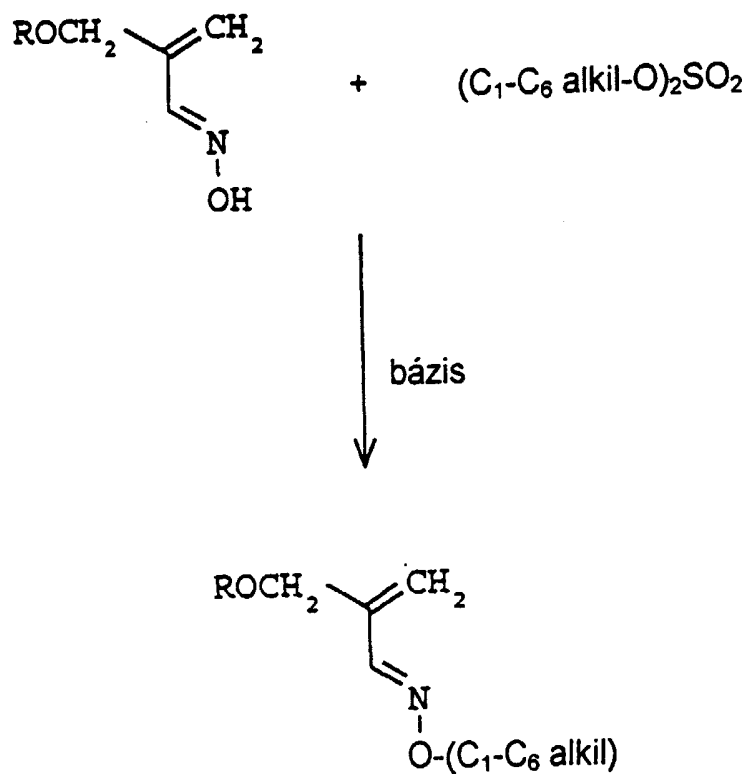




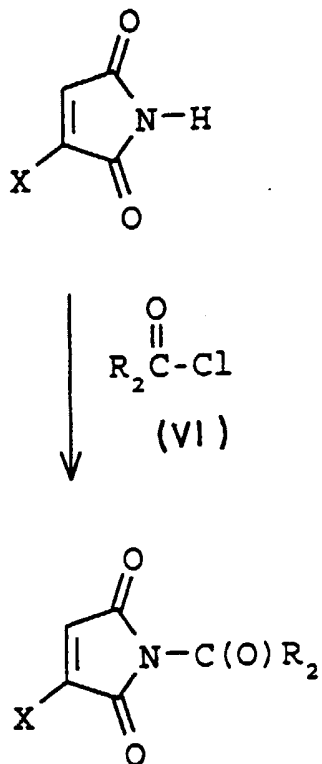
### 1. reakcióvázlat



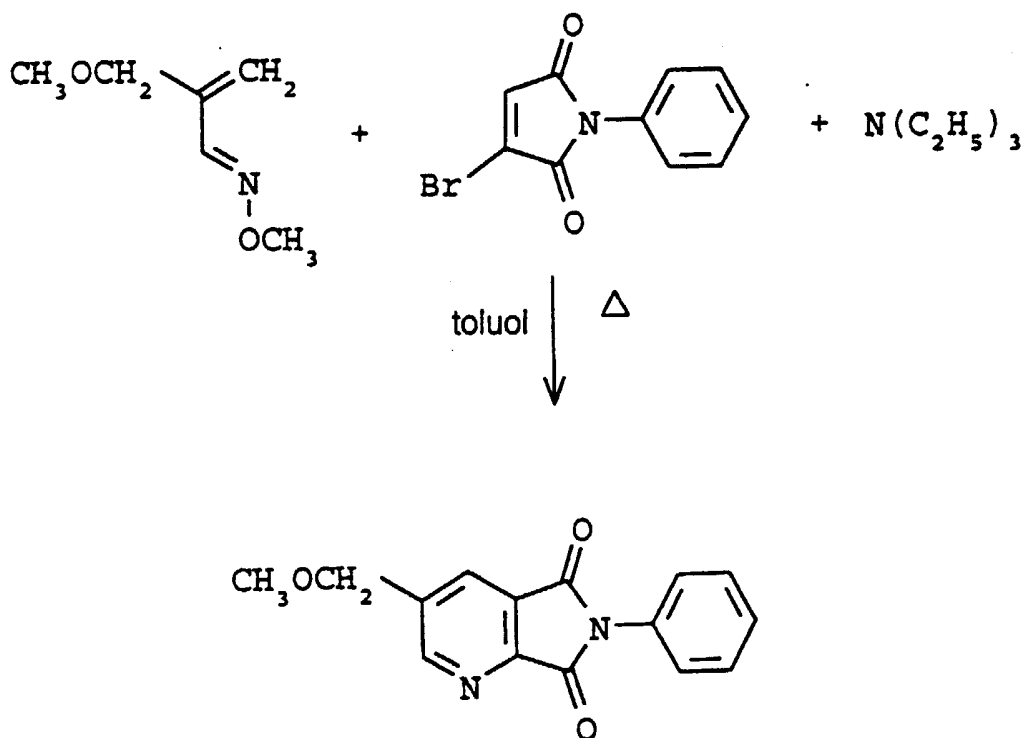
### 2. reakcióvázlat



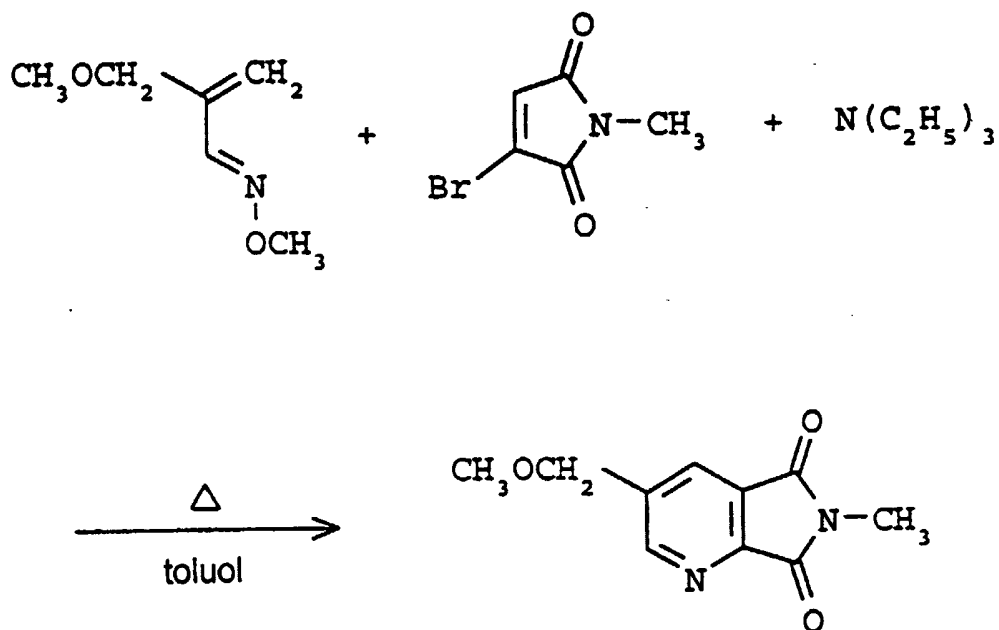
### 3. reakcióvázlat



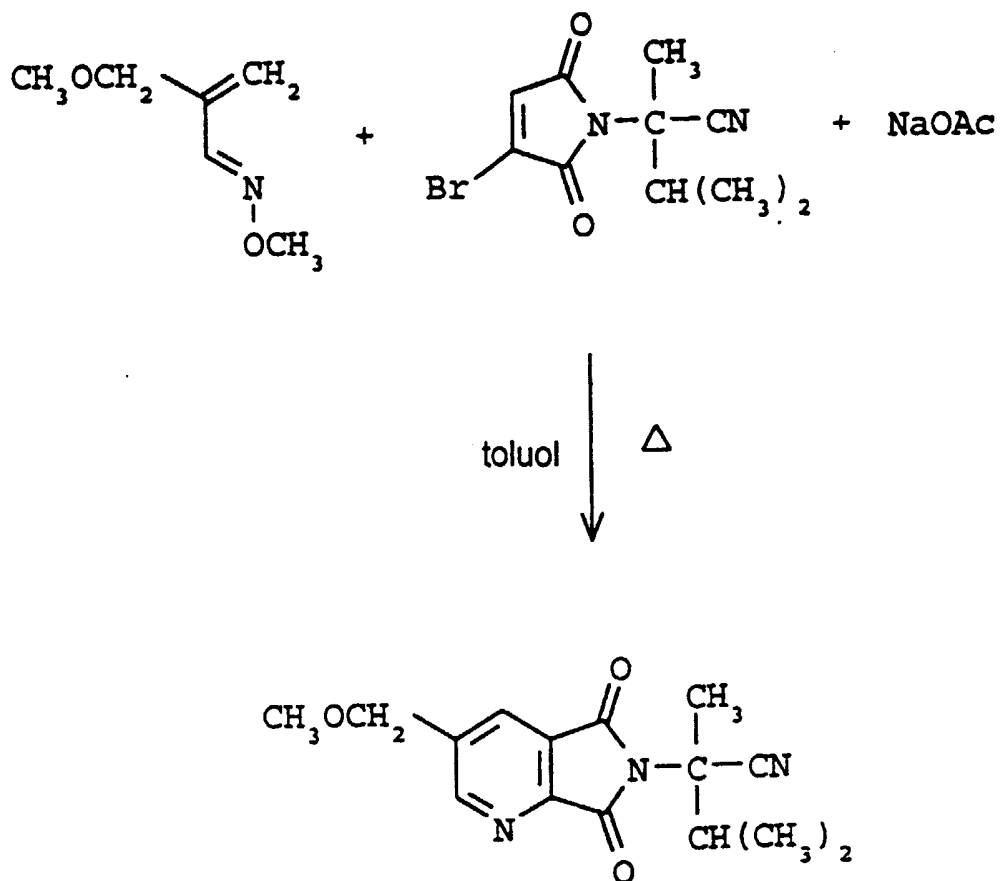
### 4. reakcióvázlat



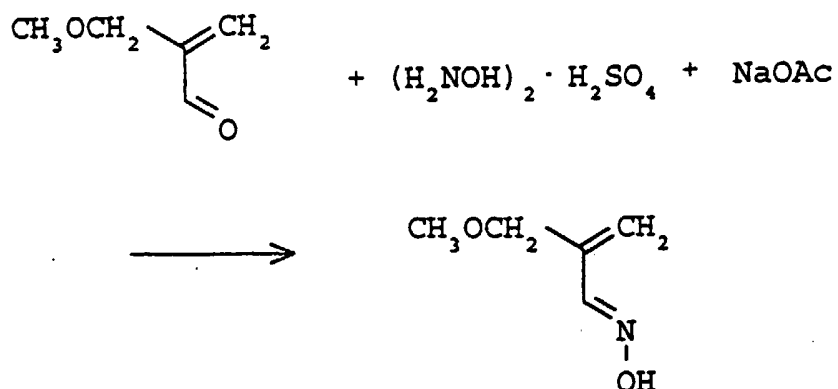
### 5. reakcióvázlat



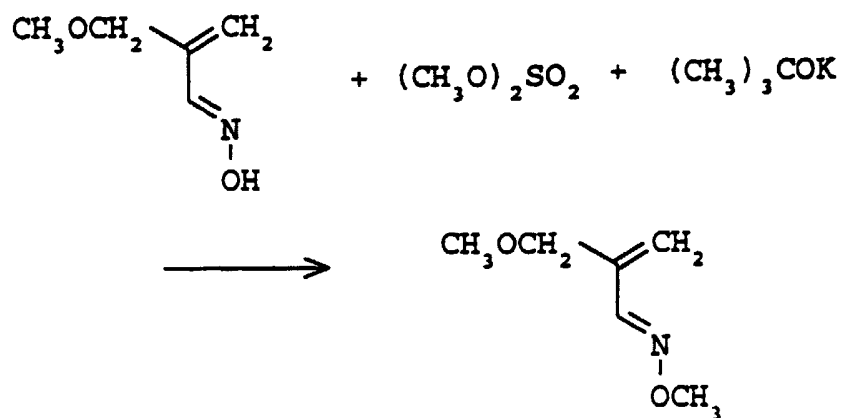
### 6. reakcióvázlat



### 7. reakcióvázlat



### 8. reakcióvázlat



### 9. reakcióvázlat

