

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

299 678

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

- (21) Číslo přihlášky: **2001-3447**
(22) Přihlášeno: **30.03.2000**
(30) Právo přednosti: **31.03.1999 GB 1999/07458**
(40) Zveřejněno: **16.01.2002**
(Věstník č. 1/2002)
(47) Uděleno: **09.09.2008**
(24) Oznamení o udělení ve Věstníku: **15.10.2008**
(Věstník č. 42/2008)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2000/003103**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2000/059862**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C07D 213/26 (2006.01)
C07D 213/60 (2006.01)
C07D 213/61 (2006.01)
C07D 213/73 (2006.01)
C07D 231/44 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01)
C07C 209/42 (2006.01)
C07C 211/45 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty.

US 5 814 652; CZ 294 640; WO 98/40358; GB 1 161 492; GB 1 107 881.

(73) Majitel patentu:

BASF Agro B.V., Arnhem (NL), Wädenswil-Branch,
Wädenswil/Au, CH

(72) Puvodce:

Ancel Jean-Erick, Saint-Genis-Laval, FR
Perrin-Janet Gilles, Chaponnay, FR
Vangelisti Manuel, Lyon, FR
Versproumy Pierre, Villeurbanne, FR

(74) Zástupce:

TRAPLOVÁ HAKR KUBÁT Advokátní a patentová
kancelář, Ing. Jan Kubát, Přístavní 24, Praha 7, 17000

(54) Název vynálezu.

Způsob přípravy arylaminových sloučenin

(57) Anotace:

Způsob přípravy arylaminových sloučenin obecného vzorce I, nebo jejich adičních solí s kyselinou, zahrnující hydrogenolyzu sloučeniny obecného vzorce II nebo její adiční soli s kyselinou, s kovem či sloučeninou kovu za redukčních podmínek, přičemž se hydrogenolyza provádí s použitím Raneyova niklu. Sloučenina vzorce I se dále diazotizuje, reaguje se sloučeninou vzorce V za vzniku sloučeniny vzorce VI, která reaguje se sloučeninou RSCl za vzniku sloučeniny vzorce VII, která je reprezentována liponilem a ethiproletem pro použití pro výrobu pesticidů.



CZ 299678 B6

Způsob přípravy arylaminových sloučenin

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká nových způsobů přípravy meziproduktů, zejména určitých arylaminových sloučenin a arylhydrazinových derivátů, použitelných pro výrobu pesticidů.

Dosavadní stav techniky

Evropské patentové přihlášky EP 0 295 117 a EP 0 234 119 popisují přípravu pesticidně účinných fenylypyrazolových sloučenin a 5-amino-1-aryl-3-kyanopyrazolových meziproduktů používaných při jejich syntéze.

15

Jsou známy rozličné způsoby přípravy těchto sloučenin. Předkládaný vynález usiluje o poskytnutí zlepšených či hospodárnějších způsobů přípravy pesticidů a meziproduktů použitelných při jejich přípravě.

Cennými sloučeninami, které jsou použitelné pro syntézu pesticidně účinných fenylypyrazolových sloučenin, jsou například 4-trifluormethylanilin, 2-chlor-4-trifluormethylanilin a 2,6-dichlor-4-trifluormethylanilin. Jsou známy mnohé způsoby přípravy těchto sloučenin. Avšak tyto způsoby jsou nákladné a tyto sloučeniny je obtížné připravit, neboť to vyžaduje vícestupňové syntetické postupy. Například patent US 4 096 185 popisuje přípravu 4-trifluormethylanilinu pomocí reakce 4-chlorbenzotrifluoridu s amoniakem při 200 °C v přítomnosti fluoridu draselného a chloridu mědného v Hastelloyově nádobě. Stále však zůstává potřeba vyvinout nové způsoby, jak získat tyto sloučeniny.

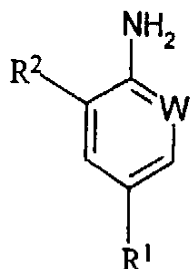
25

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález pojednává o překvapivě zjištěných nových způsobech přípravy určitých substituovaných arylaminů a arylhydrazinů, a takto poskytuje nový způsob přípravy důležitých 5-amino-1-aryl-3-kyanopyrazolových sloučenin, které jsou cennými meziprodukty pro výrobu pesticidů.

35

Podle jednoho provedení předkládaný vynález poskytuje způsob A pro přípravu sloučeniny obecného vzorce I,



(I)

40

ve kterém

R¹ znamená halogenalkylovou skupinu, výhodně trifluormethylovou skupinu, halogenalkoxyskupinu, výhodně trifluormethoxyskupinu, nebo skupinu -SF₃;

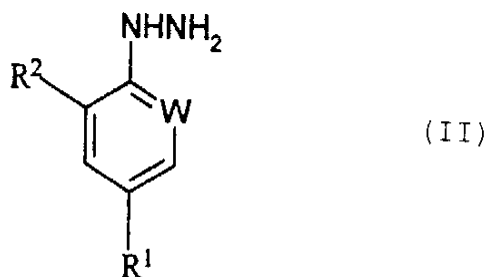
45

W znamená atom dusíku nebo skupinu CR³; a

R^2 a R^3 nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku nebo atom chloru; nebo

její adiční soli s kyselinou, přičemž tento proces obsahuje hydrogenolýzu sloučeniny obecného vzorce II

5



nebo její adiční soli s kyselinou, s kovem nebo sloučeninou kovu, například soli kovu, za redukčních podmínek.

10

Určité sloučeniny obecného vzorce I a obecného vzorce II jsou nové, a jako takové tvoří hlavní součást předkládaného vynálezu.

15

Pokud není uvedeno jinak, znamenají v předkládaném vynálezu termíny „halogenalylová skupina“ a „halogenalkoxykupina“ přímé nebo rozvětvené alkylové řetězce respektive alkoxyřetězce, které mají od jednoho do tří atomů uhlíku substituovány jedním nebo více atomy halogenu, které jsou zvoleny ze skupiny zahrnující atom fluoru, atom chloru a atom bromu.

20

Adičními solemi s kyselinou, které jsou zmiňovány v předkládaném vynálezu, jsou výhodně soli tvořené se silnými kyselinami, jako jsou například minerální kyseliny, například kyselina sírová nebo kyselina chlorovodíková.

25

Hydrogenolýzu lze provádět pomocí kovů nebo soli kovů zvolených ze skupiny zahrnující Raneyův nikl, tj. niklohlíníkovou slitinu, případně v přítomnosti železa, manganu, kobaltu, mědi, zinku nebo chromu, chlorid cínatý, zinek v přítomnosti kyseliny octové a sůl trojmocného molybdenu. Reakci lze také provést pomocí Raneyova niklu, platiny nebo palladia, které mohou být nesené aktivním uhlím nebo jinou inertní látkou, v přítomnosti plynného vodíku. Provádí-li se reakce s vodíkovým plynem, používá se obecně tlaku 0,2 až 2,0 MPa, výhodně 0,5 až 1,0 MPa. Hydrogenolýza se s výhodou provádí pomocí Raneyova niklu.

30

Reakce se obecně provádí v rozpouštědle, které lze zvolit ze skupiny zahrnující alkoholy, jako například methanol či ethanol, ethery, a aromatické uhlovodíky, přičemž výhodnými rozpouštědly jsou methanol a ethanol.

35

Reakční teplota je obecně od 20 °C do 150 °C, výhodně od 20 °C do 90 °C, výhodněji od 50 °C do 80 °C. Množství použitého katalyzátoru činí obecně od 0,01 do 3 molárních ekvivalentů, výhodně od 0,05 do 2 molárních ekvivalentů, ačkoli v případě, že se reakce provádí pod vodíkovou atmosférou, dává menší množství obecně uspokojivé výsledky.

40

V obecných vzorcích I a II a vzorcích zobrazených níže R^1 výhodně představuje trifluormethylovou skupinu, trifluormethoxyskupinu nebo skupinu $-SF_3$, výhodněji trifluormethylovou skupinu.

Zejména výhodnými sloučeninami obecného vzorce I jsou 2,6-dichlor-4-trifluormethylanilin, 2-chlor-4-trifluormethylanilin, a 4-trifluormethylanilin.

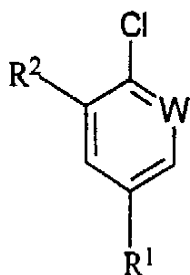
45

Způsob A se snaží umožnit získání arylaminové sloučeniny obecného vzorce I ve vysokém výtěžku ze snadno dostupných výchozích látek. Dále lze tuto reakci velmi jednoduše a hospodárně provádět, a izolace produktu může být snadná. Další výhodou tohoto způsobu je to, že slouče-

niny obecného vzorce I lze připravovat za průměrných teplot a tlaků, zatímco způsoby známé z dosavadního stavu techniky vyžadují vysoké teploty.

5 Jestliže je to nutné, lze sloučeniny obecného vzorce purifikovat pomocí krystalizace, například z petroletheru, aby se odstranily nechtěné izomerní produkty, které mohou být v malých množstvích přítomny. Alternativně může být účinná krystalizace na pozdějším stupni syntetického schématu.

10 Sloučeniny obecného vzorce II lze získat pomocí způsobu B, při němž reaguje sloučenina obecného vzorce III s hydrazinen nebo s jeho adiční solí s kyselinou nebo s jejich zdrojem.



(III)

15 Sloučeniny obecného vzorce III jsou známé nebo je lze připravit pomocí známých způsobů.

Podle dalšího provedení předkládaného vynálezu lze pro přípravu sloučeniny obecného vzorce I ze sloučeniny obecného vzorce III způsobu A kombinovat se způsobem B.

20 Při způsobu B se s výhodou používá hydrát hydrazinu.

V případě, že se použije adiční sůl hydrazinu s kyselinou, je případně přítomna báze, jako například trialkylamin, například triethylamin.

25 Obzvláště výhodnými sloučeninami obecného vzorce II jsou 2,6-dichlor-4-trifluormethylfenylhydrazin, 2-chlor-4-trifluormethylfenylhydrazin, a 4-trifluormethylfenylhydrazin.

30 Způsob B lze provádět v rozpouštědle zvoleném ze skupiny zahrnující cyklické nebo alifatické ethery, jako například tetrahydrofuran, 1,4-dioxan nebo 1,2-dimethoxyethan, N-methylpyrrolidon, dimethylsulfoxid, N,N-dimethylformamid, sulfolan, N,N,N',N'-tetramethylmočovinu, aromatické uhlovodíky, které mohou být substituovány jednou či více alkylovými skupinami nebo jedním či více atomy chloru, jako jsou například chlorbenzen nebo xylene, alkoholy, jako například izopropanol, a pyridin. Výhodná rozpouštědla zahrnují pyridin, tetrahydrofuran, N,N,N',N'-tetramethylmočovinu a 1,4-dioxan, přičemž obzvláště výhodné jsou pyridin a tetrahydrofuran. Množství použitého rozpouštědla se obecně pohybuje od 1 do 10 ml, výhodně od 4 do 8 ml, na gram sloučeniny obecného vzorce III.

Způsob B se obecně provádí v autoklávu nebo jiné hermeticky uzavřené nádobě. Obecně se používá tlak od 0,1 až 0,8 MPa, výhodně 0,2 až 0,6 MPa.

40 Reakční teplota při způsobu B je od 50 °C do 250 °C, výhodně od 120 °C do 180 °C. Nejvýhodnější reakční teplota je od 120 °C do 150 °C, při níž jsou koroze nádoby a tepelná dekompozice produktu minimální.

45 Reakce se obecně provádí použitím 1 až 20 molárních ekvivalentů, výhodně 4 až 8 molárních ekvivalentů, hydrazinového zdroje.

Případně lze použít při způsobu B katalyzátor, a v případě, že se použije, je obecně zvolen ze skupiny zahrnující fluoridy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, jako například fluorid

draselný. Množství použitého katalyzátoru se obecně od 0,05 do 2 molárních ekvivalentů, výhodně od 0,5 do 1 molárního ekvivalentu. Reakce může být účinná také v přítomnosti mědi nebo soli mědi, výhodně chloridu měďného.

5 Podle dalšího provedení předkládaného vynálezu způsob A, nebo kombinované způsoby A a B, poskytuje sloučeninu obecného vzorce I, která se purifikuje pomocí precipitace soli vytvořené působením silné kyseliny v přítomnosti organického rozpouštědla.

10 Kombinovaný způsob A a B podle předkládaného vynálezu je cenný zejména v případě, že se použije k přípravě a reakci důležitého meziprojektu 2-chlor-4-trifluormethylfenylhydrazinu, neboť stupeň B tohoto způsobu probíhá s vysokým výtěžkem a poskytuje společně s jinými způsoby podle předkládaného vynálezu účinnou metodu pro získání důležitých pesticidních fenylpyrazolových sloučenin.

15 Při přípravě 2-chlor-4-trifluormethylfenylhydrazinu však často vzniká kromě požadovaného izomeru malé množství nechtěného 2-chlor-5-trifluormethylfenylhydrazinu, jako znečišťující látky. Bylo zjištěno, že tuto směs lze použít přímo v následujícím způsobu A s následnou purifikací. Purifikace 2-chlor-4-trifluormethylanilinu lze dosáhnout precipitací soli vytvořené se silnou kyselinou, výhodně soli s kyselinou chlorovodíkovou, v přítomnosti organického rozpouštědla.
20 Soli s kyselinou chlorovodíkovou lze získat pomocí plynného chlorovodíku nebo vodné kyseliny chlorovodíkové. Rozpouštědlem je obecně alkohol, výhodně ethanol, nebo halogenovaná aromatická sloučenina, výhodně chlorbenzen, nebo jejich směs. Výsledkem tohoto způsobu je velmi účinné odstranění nechtěného 2-chlor-5-trifluormethylanilinového izomeru pomocí precipitace požadovaného izomeru ve formě 2-chlor-4-trifluormethylanilinové soli s kyselinou chlorovodíkovou, ve vysokém výtěžku a vysoké čistotě.
25

Takto, podle výhodného provedení předkládaného vynálezu, poskytuje způsob A, nebo kombinované způsoby A a B, ve kterých

R^1 znamená trifluoromethylovou skupinu,
30 W znamená skupinu CR^3 ,
 R^2 znamená atom chloru, a
 R^3 znamená atom vodíku,

sloučeninu obecného vzorce I, která se purifikuje pomocí precipitace soli vytvořené působením silné kyseliny v přítomnosti organického rozpouštědla.

35 Pokud se způsob B použije k přípravě 4-trifluormethylfenylhydrazinu, přičemž reaktant, tj. 4-chlorbenzotrifluorid, je částečně nereaktivní, probíhá reakce s výbornou polohovou selektivitou. Dále bylo zjištěno, že použití katalyzátorů zvyšuje rychlost reakce. Za těchto okolností nemohou existovat žádné izomery produktu, a tak způsob, kombinuje-li se s následnými stupni, poskytuje
40 další použitelnou metodu pro získání důležitých pesticidních fenylpyrazolových sloučenin.

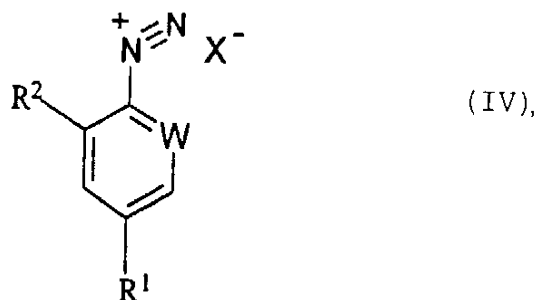
Jak bylo uvedeno je konkrétní výhodou předkládaného vynálezu to, že umožňuje účinnou přípravu sloučenin obecného vzorce I, v němž jeden či oba ze substituentů R^2 a R^3 představuje atom vodíku.

45 Podle výhodného provedení předkládaného vynálezu, následuje způsob A, nebo kombinované způsoby A a B, způsob C, přičemž tento způsob obsahuje reakci sloučeniny obecného vzorce I, přičemž

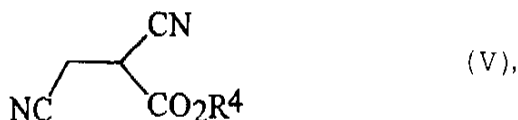
50 W znamená atom dusíku nebo skupinu CR^3 , a
 R^2 a R^3 znamenají jeden či oba atom vodíku,

s chloračním činidlem, vedoucí k nahrazení jednoho respektive obou atomů vodíku, které představují substituenty R^2 a R^3 , a výsledkem je odpovídající sloučenina obecného vzorce I, přičemž oba substituenty R^2 a R^3 představuje atom chloru. Chloraci lze provést pomocí plynného chloru nebo sulfurylchloridu v inertním rozpouštědle, jako je například halogenovaný uhlovodík, například dichlormethan, podle známých postupů.

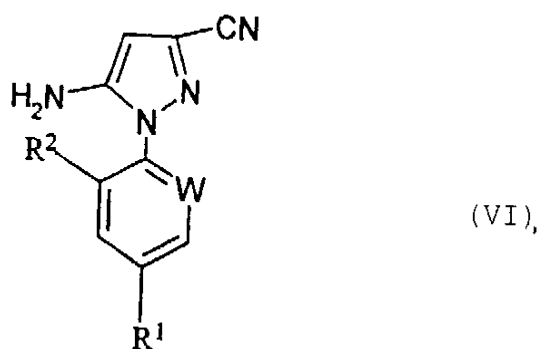
Podle dalšího provedení předkládaného vynálezu lze způsob A, nebo kombinované způsoby A a B, A a C, nebo A, B a C, kombinovat s dalšími stupni D způsobu, ve kterých se sloučenina obecného vzorce I diazotizuje a výsledkem je sloučenina obecného vzorce IV,



ve kterém
X znamená aniont, například hydrogensulfátový aniont nebo chloridový aniont,
přičemž tato sloučenina reaguje se sloučeninou obecného vzorce V,



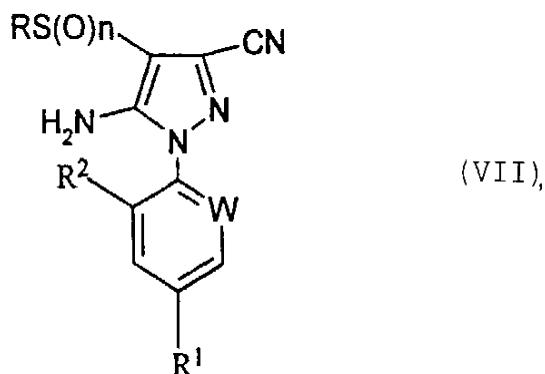
ve kterém
 R^1 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, a
případně reaguje s bázi, přičemž výsledkem je sloučenina obecného vzorce VI,



ve kterém
 R^1 , R^2 a W mají významy uvedené výše.

Výše uvedené způsoby přípravy sloučenin obecného vzorce VI podle vynálezu, v kombinaci s výše uvedenými reakcemi stupni ke konverzi sloučenin obecného vzorce III na sloučeniny obecných vzorců II a I, poskytují nový, výhodný syntetický postup.

Podle dalšího provedení předkládaného vynálezu lze kombinované způsoby A a D; A, C a D; A, B a D; nebo A, B, C a D, kombinovat s dalšími stupni E způsobu k přípravě sloučeniny obecného vzorce VII,



5

ve kterém

R znamená alkylovou skupinu nebo halogenalkylovou skupinu, a

10

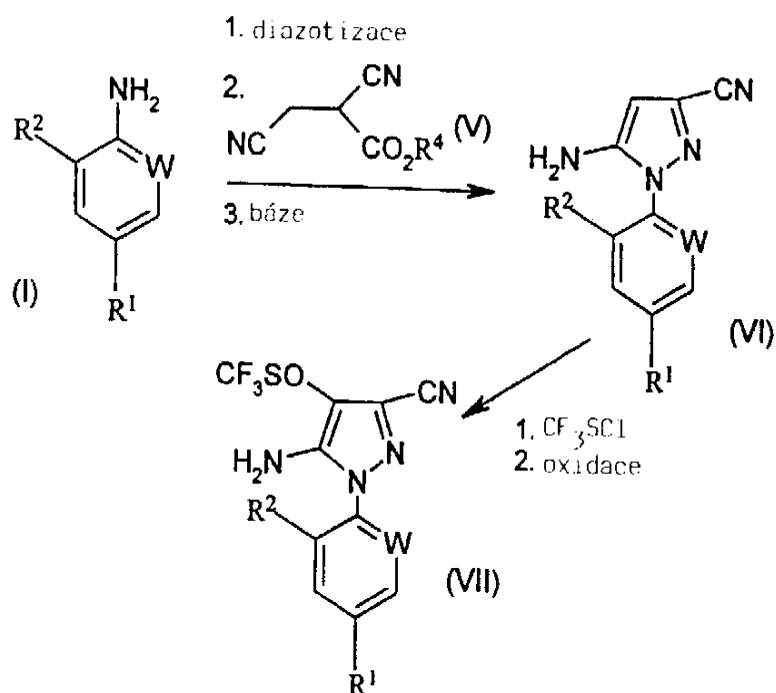
n znamená nulu, 1 nebo 2.

Obzvláště výhodnými sloučeninami obecného vzorce VII jsou 5-amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylfenyl)-3-kyano-4-trifluormethylsulfonpyrazol, tj. fipronil nebo 5-amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylfenyl)-3-kyano-4-ethylsulfonpyrazol, tj. ethiprol. Stupně E způsobu jsou známé, jsou například popsány v evropských patentových přihláškách EP 0 295 117 a EP 0 374 061, a v patentu EP 5 814 652.

15

Sloučeniny obecného vzorce I, získané způsobem A podle předkládaného vynálezu, jsou použitelné zejména k přípravě pesticidně účinných 5-amino-1-aryl-3-kyanopyrazolových derivátů obecného vzorce VII, získaných z meziproductů obecného vzorce VI, například podle následujícího reakčního schématu,

20



25

ve kterém mají substituenty R^1 , R^2 , R^3 a R^4 významy uvedené výše.

Následující příklady ilustrují předkládaný vynález, avšak v žádném případě nikterak neomezují jeho rozsah. Produkty všech těchto příkladů se ukázaly jako identické se známými referenčními vzorky příslušných sloučenin.

5

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

10

Příprava 4-trifluormethylanilinu

Přidají se 2 g Raneyova niklu k roztoku 1 g 4-trifluormethylfenylhydrazinu v 5 ml methanolu a směs se zahřívá pod zpětným chladičem po dobu 1 hodiny. Vychlazená směs se zfiltruje a odpaří, čímž se získá sloučenina uvedená v názvu ve 100% výtěžku.

15

Příklad 2

Příprava 2-chlor-4-trifluormethylanilinu

Zopakuje se postup z příkladu 1, avšak s použitím 2-chlor-4-trifluormethylfenylhydrazinu, čímž se získá sloučenina uvedená v názvu ve 100% výtěžku.

25

Příklad 3

Příprava 4-trifluormethylanilinu

Zopakuje se postup z příkladu 1, avšak s použitím katalytického množství Raneyova niklu v methanolu, tj. 8 až 10 ml na mmol 4-trifluormethylfenylhydrazinu, pod vodíkovou atmosférou, při tlaku 0,5 MPa, a míchání při 20 °C po dobu 2 hodin. Směs se zfiltruje a odpaří, čímž se získá čistá sloučenina uvedená v názvu ve 75% výtěžku (neoptimalizováno).

35

Podobným způsobem s podobnými výsledky se připraví také 2-chlor-4-trifluormethylanilin a 2,6-dichlor-4-trifluormethylanilin.

Příklad 4

40

Příprava 4-trifluormethylfenylhydrazinu

Směs 1,08 g 4-chlorbenzotrifluoridu, 1,8 g, tj. 6 molárních ekvivalentů, hydrátu hydrazinu a 5 ml pyridinu se zahřívá v autoklávu, promytém argonem, po dobu 6 hodin při 180 °C. Směs se zchladí, nadbytek hydrazinu se dekantuje a organická fáze se odpaří ve vakuu. Výpadek se krystalizuje z petroletheru, čímž se získá sloučenina uvedená v názvu ve 20% výtěžku. Bylo zjištěno, že bylo spotřebováno 20 % výchozí látky, což ukazuje, že reakce proběhla s vysokou selektivitou.

50

Příklad 5

Příprava 4-trifluormethylfenylhydrazinu pomocí fluoridu draselného jako katalyzátoru

Zopakujte se postup z příkladu 4, avšak s přidáním 0,8 molárního ekvivalentu fluoridu draselného, čímž se získá sloučenina uvedená v názvu ve 30% výtěžku. Bylo zjištěno, že bylo spotřebováno 30 % výchozí látky, což ukazuje, že reakce proběhla s vysokou selektivitou.

- 5 Výše uvedená reakce se zopakuje, avšak s použitím N,N,N',N'-tetramethylmočoviny, jako rozpouštědla, čímž se získá sloučenina uvedená v názvu ve 40% výtěžku. Bylo zjištěno, že bylo spotřebováno 40 % výchozí látky, což ukazuje, že reakce proběhla s vysokou selektivitou.

10 **Příklad 6**

Příprava 4-trifluormethylfenylhydrazinu pomocí fluoridu draselného a chloridu měďného jako katalyzátorů

- 15 Zopakujte se postup z příkladu 4, avšak s přidáním 0,1 molárního ekvivalentu fluoridu draselného a 0,1 molárního ekvivalentu chloridu měďného, čímž se získá sloučenina uvedená v názvu ve 14% výtěžku. Bylo zjištěno, že bylo spotřebováno 14 % výchozí látky, což ukazuje, že reakce proběhla s vysokou selektivitou.

20

Příklad 7

Příprava 2-chlor-4-trifluormethylfenylhydrazinu

- 25 Zopakujte se postup z příkladu 4, avšak s použitím 3,4-dichlorbenzotrifluoridu. Po skončení se získá sloučenina uvedená v názvu v 95% výtěžku. Bylo zjištěno, že bylo spotřebováno 100 % výchozí látky, což ukazuje, že reakce proběhla jak s vysokou selektivitou, tak i s vysokým výtěžkem.

- 30 Výše uvedená reakce se zopakuje, avšak s použitím jiných rozpouštědel. Získá se sloučenina uvedená v názvu ve výtěžcích, která ukazuje následující tabulka

Rozpouštědlo	Výtěžek v %
tetrahydrofuran	90
1,4-dioxan	93
N, N, N', N' -tetramethylmočovina	72

Příklad 8

- 35 Dvoustupňová příprava a purifikace 2-chlor-4-trifluormethylanilinu vycházející z 3,4-dichlorbenzotrifluoridu

- (a) Směs 48 g 3,4-dichlorbenzotrifluoridu, 65 g hydrátu hydrazinu a 240 g pyridinu se míchá a zahřívá při 150 °C po dobu 6 hodin v autoklávu při tlaku 4 MPa. K vychlazené směsi se přileje roztok hydroxidu sodného a organická vrstva se odpaří ve vakuu. Výparek se rozpustí v diethyletheru, promyje vodou a ether se odpaří, čímž se získá 2-chlor-4-trifluormethylfenylhydrazin a 2-chlor-5-trifluormethylfenylhydrazin ve formě 36 g směsi 95/5.

- (b) Přidává se 0,7 g Raneyova niklu k roztoku 35,85 g výše zmíněné směsi izomerů v ethanolu v hydrogenačním reaktoru při 50 °C pod vodíkem při tlaku 0,5 MPa po dobu 5 hodin. Směs se zchladí, zfiltruje a odpaří, čímž se získá 33,1 g směsi 95/5 2-chlor-4-trifluormethylanilinu a 2-chlor-5-trifluormethylanilinu.

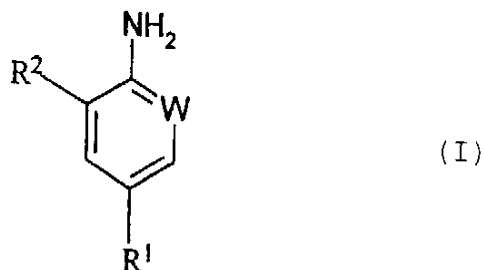
Po dobu 0,5 hodiny se přidá plynný chlorovodík k roztoku výše zmíněné směsi v ethanolu a chlorbenzenu, vychlazené na 0 °C, zfiltruje se a tím se získá 33,5 g hydrochloridu 2-chlor-4-triflormethylanilinu, jehož čistota je větší než 99 %. Celkový výtěžek z 3,4-dichlorbenzotrifluoridu je 85 %.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Způsob přípravy arylaminové sloučeniny obecného vzorce I



ve kterém

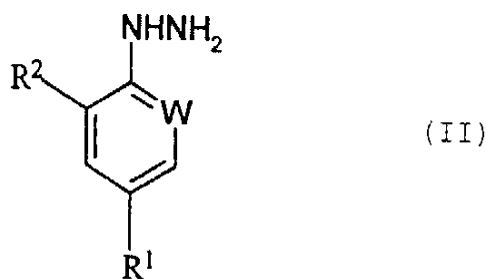
15

R¹ znamená halogenalkylovou skupinu, halogenalkoxy skupinu nebo skupinu -SF₅,

W znamená atom dusíku nebo skupinu CR³, a

20 R² a R³ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo atom chloru,

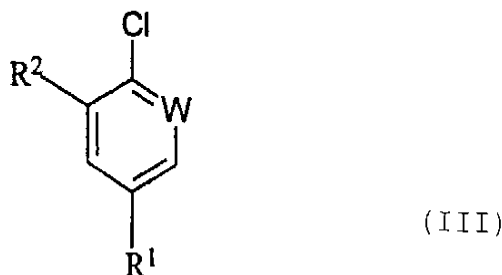
nebo její adiční soli s kyselinou, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zahrnuje hydrogenolýzu sloučeniny obecného vzorce II



25 nebo její adiční soli s kyselinou, s kovem či sloučeninou kovu za redukčních podmínek.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že hydrogenolýza se provádí s použitím Raneyova niklu.

30 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se sloučenina obecného vzorce II připraví pomocí reakce sloučeniny obecného vzorce III



ve kterém mají substituenty R^1 , R^2 a W významy uvedené v nároku 1,

s hydrazinem nebo s jeho adiční solí s kyselinou nebo s jejich hydrátem.

5

4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že se použije hydrát hydrazinu.

5. Způsob podle jakéhokoli z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se sloučenina obecného vzorce I dále purifikuje pomocí precipitace soli vytvořené působením silné kyseliny v přítomnosti organického rozpouštědla.

10

6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že uvedenou sůl představuje sůl s kyselinou chlorovodíkovou a uvedeným rozpouštědlem je alkohol nebo halogenovaná aromatická sloučenina.

15

7. Způsob podle jakéhokoliv z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že ve vzorcích:

R^1 znamená trifluormethylovou skupinu,

W znamená skupinu CR^3 ,

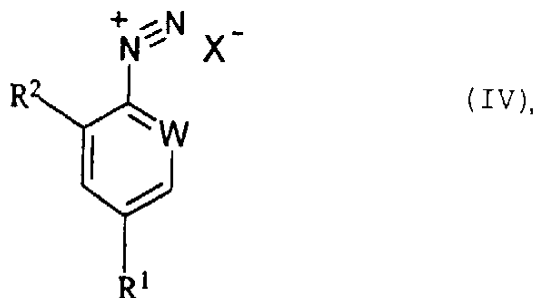
R^2 znamená atom chloru, a

20 R^3 znamená atom vodíku.

8. Způsob podle jakéhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že je následován reakcí sloučeniny obecného vzorce I, přičemž jeden či oba substituenty R^2 a R^3 představuje atom vodíku, s chloračným činidlem, vedoucí k nahrazení jednoho respektive obou atomů vodíku, které představují substituenty R^2 a R^3 , a výsledkem je odpovídající sloučenina obecného vzorce I, ve kterém oba substituenty R^2 a R^3 představují atom chloru.

25

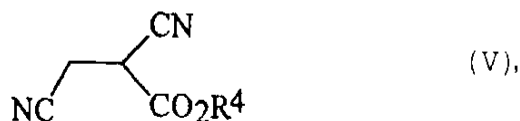
9. Způsob podle jakéhokoliv z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že se sloučenina obecného vzorce I diazotizuje za vzniku sloučeniny obecného vzorce IV



30

ve kterém mají substituenty R^1 , R^2 a R^3 významy definované v nároku 1, a symbol X znamená aniont.

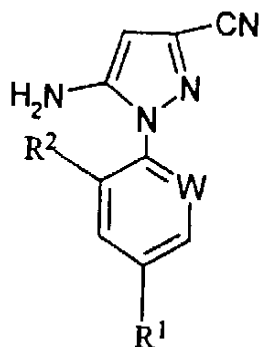
která reaguje se sloučeninou obecného vzorce V



35

ve kterém R^4 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů,

a popřípadě se podrobí reakci s bází za vzniku sloučeniny obecného vzorce VI



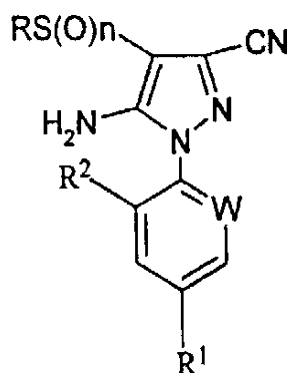
(VI),

ve kterém mají substituenty R^1 , R^2 a R^3 významy uvedené v nároku 1.

10. Způsob podle jakéhokoliv z nároků 1 až 6, 8 nebo 9, **vyznačující se tím**, že R^1 znamená trifluormethylovou skupinu, trifluormethoxyskupinu nebo skupinu $-SF_5$.

11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že R^1 znamená trifluormethylovou skupinu.

10 12. Způsob podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že se sloučenina obecného vzorce VI pomocí sloučeniny obecného vzorce $RSOCl$ a oxidace přemění na sloučeninu obecného vzorce VII



(VII),

přičemž

15 R znamená alkylovou skupinu nebo halogenalkylovou skupinu, a

n znamená nulu, 1 nebo 2.

20 13. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že sloučeninu obecného vzorce VII představuje 5-amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylfenyl)-3-kyano-4-trifluormethylsulfinylpyrazol, tj. fipronil nebo 5-amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylfenyl)-3-kyano-4-ethylsulfinylpyrazol, tj. ethiprol.

25

Konec dokumentu