

ELJÁRÁS PESZTICID HATÁSÚ VEGYÜLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

Kivonat

A találmány tárgya eljárás (I) általános képletű vegyületek előállítására, a képletben

R^1 jelentése CN vagy $CSNH_2$ csoport;

R^2 jelentése hidrogén- vagy klóratom; és

R^3 jelentése halogénatom vagy halogénalkil- vagy halogénalkoxi- vagy SF_5 csoport,

amelyet úgy végeznek, hogy egy (II) általános képletű vegyületet, ahol

R^1 , R^2 és R^3 jelentése a fenti, protonforrással reagáltatnak.

A találmány a (II) általános képletű vegyületek előállítását, az (I) általános képletű vegyületek közvetlenül (III) általános képletű vegyületekből történő előállítását, valamint a vegyületek fipronilból formaldehiddel vagy hasonló vegyülettel és redukálószerrel történő előállítását is magában foglalja.

R¹
(I), (II), (III)

ELJÁRÁS PESZTICID HATÁSÚ VEGYÜLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

A találmány tárgya eljárás szubsztituált pirazolszár-
mazékok előállítására.

A pirazolok, például az 5-amino-1-aril-3-cianopirazol-
származékok, például a Fipronil, fontos inszekticid hatású
vegyületcsoportot alkotnak. A WO 00/35884 és az US-P
5 556 873 számú dokumentumokból ismert, hogy bizonyos
szubsztituált 5-N-alkil-N-alkoxiacetilamino-1-aril-3-cianopira-
zol-származékok értékes peszticid tulajdonságokkal rendel-
keznek.

Kifejlesztettünk egy új szintetikus eljárást olyan inter-
medier vegyületek előállítására, amelyeket peszticid hatású
pirazolszármazékok előállítására lehet felhasználni.

A találmány tárgya tehát eljárás (I) általános képletű
vegyületek előállítására, a képletben

R^1 jelentése CN vagy $CSNH_2$ csoport;

R^2 jelentése hidrogén- vagy klóratom; és

R^3 jelentése halogénatom vagy halogénalkil- vagy halogén-
alkoxi- vagy SF_5 csoport,

amelyet úgy végzünk, hogy egy (II) általános képletű vegyü-
letet, ahol

R^1 , R^2 és R^3 jelentése a fenti,

protonforrással reagáltatunk.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott protonforrás előnyösen vizes savas oldat, például vizes sósavoldat.

A reakciót előnyösen megfelelő oldószerben vagy olyan oldószerben végezzük, amely adott esetben részlegesen vízzel elegyedik. Az alkalmazható oldószerek közé tartoznak a szénhidrogén oldószerek, például a toluol vagy a xilol.

A reakcióban alkalmazott protonforrás mennyisége célszerűen 0,1-2 ekvivalens, előnyösen 0,5-1,0 ekvivalens.

A reakciót célszerűen -50 és +200 °C közötti hőmérsékleten, előnyösen 50-100 °C-on végezhetjük.

R^1 , R^2 és R^3 előnyös jelentései az alábbiak: R^1 jelentése előnyösen cianocsoport, R^2 jelentése előnyösen klóratom és R^3 jelentése előnyösen halogénalkil-, különösen előnyösen trifluormetil-csoport.

A (II) általános képletű vegyületeket új eljárással állíthatjuk elő, a találmány tárgya tehát másrészt eljárás (II) általános képletű vegyületek előállítására, ahol a szubsztituensek jelentése a fenti, amelyet úgy végzünk, hogy egy (III) általános képletű vegyületet, ahol R^1 , R^2 és R^3 jelentése a fenti, kvaterner ammóniumsóval reagáltatunk.

A kvaterner ammóniumsó lehet például tetraalkilammónium-halogenid, például jodid vagy bromid, előnyös a tetraalkilammónium-bromid. A megfelelő tetraalkilammónium-bromidok közé tartozik például a tetrabutilammónium-bromid. A reakcióban alkalmazott halogenid só mennyisége célszerűen 0,01-2 ekvivalens, előnyösen 0,1-0,5 ekvivalens.

A reakciót végezhetjük olyan szerves oldószer jelenlétében, amely adott esetben részlegesen elegyedik vízzel. A

3-ciano-1-(2,6-diklór-4-trifluormetilfenil)-5-N-formil-N-metilamino-4-trifluormetilszulfínpirazol [(II) általános képletű vegyület],

3-ciano-1-(2,6-diklór-4-trifluormetilfenil)-5-metoxi-metilidénamino-4-trifluormetilszulfínpirazol [(III) általános képletű vegyület],

3-ciano-1-(2,6-diklór-4-trifluormetilfenil)-5-hidroximetilamino-4-trifluormetilszulfínpirazol [(V) általános képletű vegyület].

A találmány szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületeket kiindulási vegyületként alkalmazhatjuk egy további fontos pirazolszármazék előállításához, amelyet a (VI) általános képlettel jellemezhetünk, és amelyről ismert, hogy peszticid hatású. A (VI) általános képletben

R^1 jelentése CN vagy $CSNH_2$ csoport;

X jelentése nitrogénatom vagy CR^4 általános képletű csoport;

R^2 és R^4 jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy klóratom;

R^3 jelentése halogénatom, halogénalkil-, halogénalkoxi- vagy $-SF_5$ csoport;

R^5 és R^6 jelentése egymástól függetlenül alkilcsoport; és

n értéke 0, 1 vagy 2.

Ennek a vegyületnek az előállítása (I) általános képletű vegyületből kiindulva ismert a WO 00/35884 számon közzétett nemzetközi szabadalmi bejelentésből, amelyet tehát itt referenciaként nevezünk meg. Közelebbről, az (I) általános képletű vegyületet trietil-amin jelenlétében etoxiacetil-klorid-

dal reagáltatják, és így kapják meg a (VI) általános képletű vegyületet.

A találmányt a következőkben példákkal illusztráljuk, amelyek azonban nem korlátozó célúak.

1. példa

Jelentős mólfeleslegben trimetilortoformiátot reagáltatunk fipronillel [(IV) általános képletű vegyület] reflux alatt 0,5 ekvivalens paratoluolszulfonsav jelenlétében. A 3-ciano-1-(2,6-diklór-4-trifluormetilfenil)-5-metoxi-metilidénamino-4-trifluormetilszulfinitpirazolt [(III) általános képletű vegyület] kapjuk.

Ezt a vegyületet közvetlenül tovább reagáltatjuk 0,1 ekvivalens tetrabutilammónium-jodiddal xilolban 100 °C-on 5 óra alatt, és így a 3-ciano-1-(2,6-diklór-4-trifluormetilfenil)-5-N-formil-N-metilamino-4-trifluormetilszulfinitpirazolt [(II) általános képletű vegyület] kapjuk. A reakcióközeget közvetlenül tovább reagáltatjuk vizes sósavoldattal, és így 3-ciano-1-trifluormetilszulfinitpirazolt kapunk végtermékként [(I) általános képletű vegyület].

2. példa

5 ekvivalens nátrium-metilátot (30 %-os metanolos oldat formájában) gyorsan hozzáadunk 0,437 g fipronil és 1,4 ekvivalens paraformaldehid 3 ml metanollal készített szuszpenziójához. Az elegyet 3 órán keresztül 20 °C-on, majd 1 órán keresztül 60 °C-on reagáltatjuk. A 3-ciano-1-(2,6-diklór-4-trifluormetilfenil)-5-hidroximetilamino-4-

trifluormetilszulfonilpirazolt [(V) általános képletű vegyület] kapjuk. Ezután a reakcióelegyhez 1 ekvivalens nátrium-bór-hidridet adagolunk, majd szokásos extrakciós feldolgozás és kromatográfiás elválasztás után megkapjuk a 3-ciano-1-(2,6-diklór-4-trifluormetilfenil)-5-metilamino-4-trifluormetilszulfonilpirazolt [(I) általános képletű vegyület].

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás (I) általános képletű vegyületek előállítására, a képletben

R^1 jelentése CN vagy $CSNH_2$ csoport;

R^2 jelentése hidrogén- vagy klóratom; és

R^3 jelentése halogénatom vagy halogénalkil- vagy halogénalkoxi- vagy SF_5 csoport,

azzal jellemezve, hogy egy (II) általános képletű vegyületet, ahol

R^1 , R^2 és R^3 jelentése a fenti, protonforrással reagáltatunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, ahol R^1 jelentése cianocsoport, R^2 jelentése klóratom és R^3 jelentése trifluormetil-csoport.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** protonforrásként vizes savas oldatot alkalmazunk.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** vizes savas oldatként vizes sósavat alkalmazunk.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** oldószer jelenlétében végzük.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** oldószerként toluolt vagy xilolt alkalmazunk.

7. Eljárás az 1. igénypont szerinti (II) általános képletű vegyületek előállítására, **azzal j e l l e m e z v e, hogy egy** (III) általános képletű vegyületet, ahol R^1 , R^2 és R^3 jelentése az 1. igénypont szerinti, kvaterner ammóniumsóval reagáltatunk.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, **azzal j e l l e m e z v e, hogy** kvaterner ammóniumsóként tetraalkilammónium-halogenidet alkalmazunk.

9. A 7. vagy 8. igénypont szerinti eljárás, **azzal j e l l e m e z v e, hogy** tetraalkilammónium-halogenidként tetraalkilammónium-bromidot alkalmazunk.

10. A 7-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal j e l l e m e z v e, hogy** szerves oldószer jelenlétében végezzük.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, **azzal j e l l e m e z v e, hogy** oldószerként toluolt vagy xilolt alkalmazunk.

12. Eljárás az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületek előállítására, **azzal j e l l e m e z v e, hogy egy** 6. igénypont szerinti (III) általános képletű vegyületet kvaterner ammóniumsóval reagáltatunk, majd savat adunk hozzá.

13. Eljárás az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületek előállítására, **azzal j e l l e m e z v e, hogy** tartalmaz egy első lépést, amelyben fipronilt formaldehiddel, formaldehid trimerrel vagy annak kémiai ekvivalensével rea-

gáltatunk, és így (V) általános képletű vegyületet kapunk, ahol

R^1 , R^2 és R^3 jelentése az 1. igénypont szerinti, és tartalmaz egy második lépést, amelyben az (V) általános képletű vegyületet redukálószerrel reagáltatjuk.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** redukálószerként nátrium-bórhidridet alkalmazunk.

15. 3-Ciano-1-(2,6-diklór-4-trifluorometilfenil)-5-N-formil-N-metilamino-4-trifluorometilszulfonilpirazol, mint új vegyület.

16. 3-Ciano-1-(2,6-diklór-4-trifluorometilfenil)-5-metoximetilidénamino-4-trifluorometilszulfonilpirazol, mint új vegyület.


17. 3-Ciano-1-(2,6-diklór-4-trifluorometilfenil)-5-hidroxi-metilamino-4-trifluorometilszulfonilpirazol, mint új vegyület.

+ 1 rajz
R¹

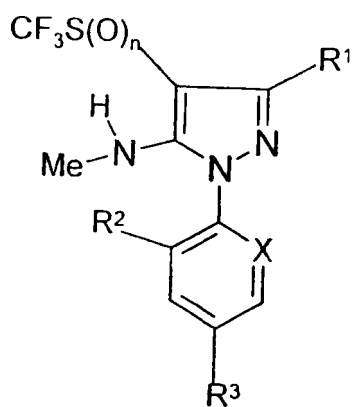
A bejelentő helyett
a meghatalmazott

DANUBIA

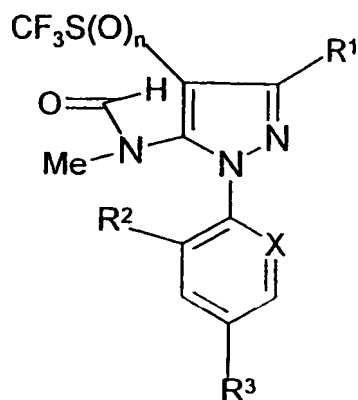
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.


Baranyi Éva

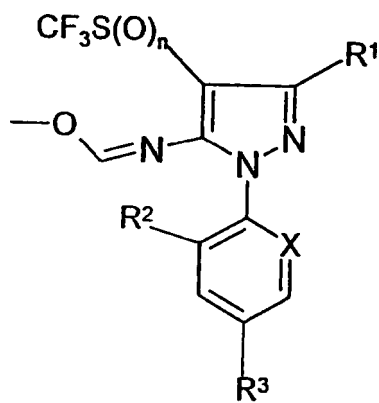
szabadalmi ügyvivő



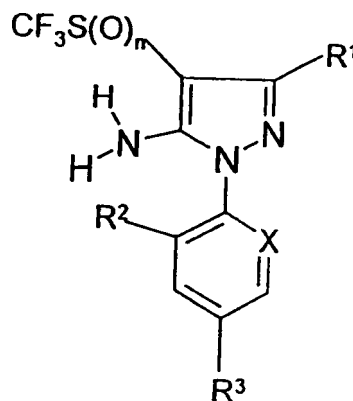
(I)



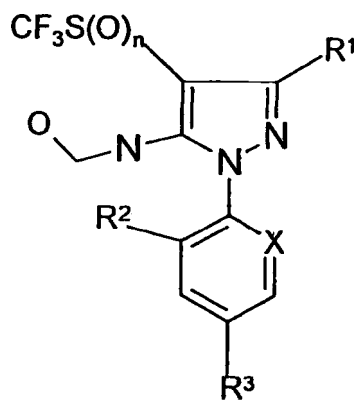
(II)



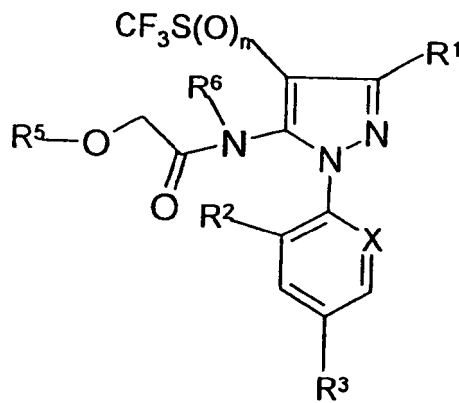
(III)



(IV)



(V)



(VI)