

(19) HU

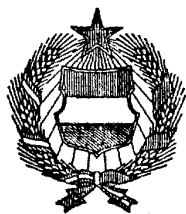
SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

(13)

196 958 B

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(21) (22/85)

(22) A bejelentés napja: 85. 01. 03.

A bejelentés elsőbbsége:

(33) DE

(32) 84. 01. 04.

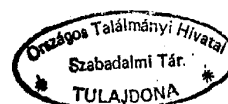
(31) (P 34 00 170.0)

(41) (42) Közzététel napja: 85. 09. 30.

(45) A leírás megjelent: 90. 01. 24.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) Int. Cl.₄:

C 07 C 155/02;
C 07 C 154/02;
C 07 D 295/16;
C 07 D 215/08;
C 07 D 491/113;
C 07 D 285/12



Feltaláló(k): (72)

dr. Maurer Fritz, Wuppertal, DE

Szabadalmas: (73)

Bayer AG., Leverkusen, DE

(54) ELJÁRÁS HIDRAZIN-TIOKARBONSAV-O-KARBAMOIL-METIL-ÉSZTER-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű új hidrazin - tiokarbonsav - O - karbamoil - metil - észter származékok - a képletben

R¹ és R² azonos és jelentése 1-10 szénatomos alkilcsoportot vagy 3-5 szénatomos alkenilcsoportot vagy

R¹ jelentése 1-3 szénatomos alkilcsoport és

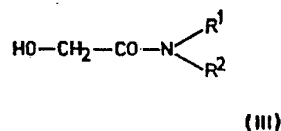
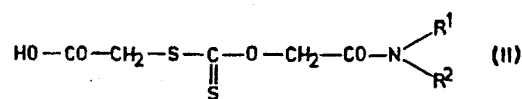
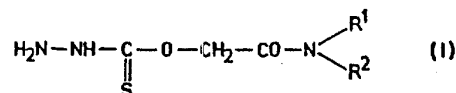
R² jelentése fenilcsoport vagy

R¹ és R² a közbezárt nitrogénatommal együtt egy adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített piperidinilcsoportot jelentenek -

előállítására, oly módon, hogy

a) (II) általános képletű O - karbamoil - metil - S - karboxi - metil - ditiokarbonát - származékokat - a képletben R¹ és R² jelentése a fentiekben megadott - hidrazin-hidráttal reagáltatják adott esetben hígítószert és adott esetben savmegkötőszert jelenlétében, vagy

b) (III) általános képletű hidroxil - acetamid - származékot - a képletben R¹ és R² jelentése a fentiekben megadott - bázis jelenlétében CS₂-dal majd klór - ecetsav - alkálissal és végül - adott esetben hígítószert jelenlétében - hidrazin-hidráttal reagáltatják.



A találmány tárgya eljárás új hidrazin - tiokarbonsav - O - karbamoil - metil - észterek előállítására. A találmány szerinti vegyületek közbenső termékként alkalmazhatók a herbicid hatású 1,3,4 - tia - diazol - 2 - il - oxi - acetamidok szintézisének.

Ismeretes, hogy herbicid hatású heteroaril - oxi - acetamid keletkezik, ha 2 - halogén - heteroaromás vegyületeket hidroxil-acetamiddal reagáltatnak (például a 29 14 003 és a 30 04 326 számú NSZK-beli közrebocsátási irat (= 18 497 számú európai szabadalom), valamint a 29 46 526 számú NSZK-beli közrebocsátási irat (= 29 171 számú európai szabadalom) és a 32 18 482 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat).

1,3,4 - tiadiazol - 2 - il - oxi - acetamidok esetén a 2 - halogén - 1,3,4 - tia - diazólén kiindulási anyagok alkalmazásakor a kívánt herbicid hatású végtermékek nem állíthatók elő megfelelő kitermeléssel és tisztaságban.

A találmány szerinti eljárással előállított új hidrazin - tiokarbonsav - O - karbamoil - metil - észtereket az (I) általános képlet jellemzi. A képletben

R^1 és R^2 azonos és jelentése 1 - 10 szénatomos alkilcsoportot vagy 3 - 5 szénatomos alkilcsoportot vagy

R^1 jelentése 1 - 3 szénatomos alkilcsoport és R^2 jelentése fenilcsoport vagy

R^1 és R^2 a közbezárt nitrogénatommal együtt egy adott esetben 1 - 4 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített piperidinilcsoportot jelentenek.

Az (I) általános képletű új hidrazin - tiokarbonsav - O - karbamoil - metil - észterek - a képletben

R^1 és R^2 azonos és jelentése 1 - 10 szénatomos alkilcsoportot vagy 3 - 5 szénatomos alkilcsoportot vagy

R^1 jelentése 1 - 3 szénatomos alkilcsoport és R^2 jelentése fenilcsoport vagy

R^1 és R^2 a közbezárt nitrogénatommal együtt egy adott esetben 1 - 4 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített piperidinilcsoportot jelentenek -

úgy állíthatók elő, hogy

a) a (II) általános képletű O - karbamoil - metil - S - karboxi - metil - ditiokarbonátot - a képletben R^1 és R^2 jelentése a megadott - hidrazin-hidráttal reagáltatjuk adott esetben hígítószert és savmegkötőszert jelenlétében, vagy

b) a (III) általános képletű hidroxil-acetamidot - a képletben R^1 és R^2 jelentése a megadott - egymásután reagáltatjuk bázis jelenlétében CS_2 -dal, majd klór-ecetsav alkálissal és végül hidrazin-hidráttal adott esetben hígítószert jelenlétében.

Felismertük, hogy herbicid tulajdonságú növényvédőszer előállításához értékes közbenső termékek az (I) általános képletű új hidrazin - tiokarbonsav - O - karbamoil - metil - észterek - a képletben R^1 és R^2 jelentése a megadott.

Meglepő módon lényegesen jobb kitermeléssel és nagyobb tisztaságban kapjuk a herbicid hatású 1,3,4 - tiadiazol - 2 - il - oxi - acetamidokat, ha az (I) általános képletű új hidrazin - tiokarbonsav - O - karbamoil - metil - észtereket - a képletben R^1 és R^2 jelentése a megadott - alkalmazzuk kiindulási

anyagként, mintha a technika jelenlegi állásából ismert 2 - halogén - 1,3,4 - tia diazolat használjuk.

A találmány szerinti hidrazin - tiokarbonsav - O - karbamoil - metil - észtereket az (I) képlet jellemzi általánosságban.

Az előállítási példákban ismertetett vegyületeken kívül a következő (I) általános képletű vegyületeket - a képletben R^1 és R^2 jelentése a megadott - említjük meg:

I. táblázat

	R^1	R^2	R^1	R^2
5	etil, etil, allil,	fenil, etil, allil, pentametilén	metil,	szek-butil,
10			etil 1,3,5-trimetil-pentametilén 2-metil-pentametilén 2-etil-pentametilén	izopropil, 2-metil-pentametilén 2-etil-pentametilén
15	1-metil-pentametilén 3-metil-pentametilén		2,4-dimetil-pentametilén	
20	tetrametilén hexametilén			
25			metil metoxi	butil szek-butil
30	1,3-dimetil-pentametilén 3-etil-pentametilén metil	benzil	butil izopropil	butil fenil

40 Abban az esetben, ha például S - karboxi - metil - O - (N - metil - N - fenil - karbamoil - metil) - ditiokarbonátot és hidrazin - hidrátot használunk kiindulási anyagként, a találmány szerinti a) eljárást az a) reakcióvázlat szemlélteti.

45 Abban az esetben, ha például hidroxil - ecetsav - piperididet, CS_2 -t kálium-hidroxidot, klór - ecetsav - nátriumsót és hidrazin-hidrátot használunk kiindulási anyagként, a találmány szerinti b) eljárást a b) reakcióvázlat szemlélteti.

50 A találmány szerinti a) eljárás elvégzéséhez kiindulási anyagként szükséges O - karbamoil - metil - S - karboxi - metil - ditiokarbonátokat a (II) általános képlet a képletben R_1 és

végül egy sávvá, mint például sósavval adott esetben egy hígítószer, mint például víz jelenlétében 0–60 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk.

A találmány szerinti b) eljárásban és a (II) általános képletű termékek – a képletben R_1 és R_2 jelentése a megadott – szintézisének kiindulási anyagként használt hidroxil-acetamid származékokat a (III) általános képlet jellemzi. A (III) általános képletben az R^1 és R^2 szubsztituensek jelentése előnyösen azok a csoportok, amelyeket az (I) általános képletű találmány szerinti vegyületeknél előnyösként megadtunk.

A (III) általános képletű hidroxil-acetamidok – a képletben R_1 és R_2 jelentése a megadott – ismertek (18 497, 29 171 számú európai szabadalmi leírás, a 30 38 598, valamint a 31 48 839 számú NSZK-beli közrebocsátási irat).

A találmány szerinti a) eljárásban hígítószerként szerves oldószereket vagy vízzel kevert rendszereket használunk.

Előnyösen vízzel elegyedő oldószereket, mint például metanol, etanol vagy acetonnitril vagy ezeknek vízzel alkotott elegyét alkalmazzuk.

Különösen előnyös, ha hígítószerként tiszta vizet használunk.

A találmány szerinti a) eljárásban savmegkötőszereként elvileg minden általánosan használható szerves vagy szervetlen bázis alkalmazható. Előnyösen használhatók az alkáliföldfém- vagy alkálifém-karbonátok vagy -hidrogén-karbonátok, mint például nátrium - hidrogén - karbonát vagy kálium - hidrogén - karbonát.

A találmány szerinti a) eljárásban a reakcióhőmérséklet széles tartományon belül változhat. Általában –20 és +50 °C közötti, előnyösen 0–30 °C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A találmány szerinti a) eljárásban egy mól (II) általános képletű O - karbamoil - metil - S - karboxi - metil - ditio - karbonáthoz – a képletben R^1 és R^2 jelentése a megadott – általában 1–1,3 mól, előnyösen equivalensnyi hidrazin-hidráttal és általában 1–1,3 mól, előnyösen 1–1,1 mól savmegkötőszert adagolunk. A feldolgozásnál természetesen szemlegetjük a savmegkötőszert felesleget és az (I) általános képletű vízben oldhatatlan reakcióterméket – a képletben R^1 és R^2 jelentése a már megadott – szűrővel elválasztjuk.

A találmány szerinti b) eljárásban hígítószerként vízzel elegyedő inert, szerves hígítószereket vagy vízzel kevert rendszereket alkalmazunk. Előnyösen alkalmazható hígítószerként a tiszta víz.

A találmány szerinti b) eljárásban bázisként erős szervetlen bázisokat alkalmazunk. Előnyösen alkalmazhatók az alkálifém-hidroxidok, mint például a nátrium-hidroxid vagy a kálium-hidroxid. A találmány szerinti b) eljárásban a reakcióhőmérséklet széles tartományon belül változhat. Általában –20 °C és 60 °C közötti, előnyösen 0–40 °C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A találmány szerinti b) eljárásban egy mól (III) általános képletű hidroxil-acetamidhoz – a képletben R^1 és R^2 jelentése a megadott – általában 1–1,3 mól CS_2 -ot, 1–1,3 mól klór-ecetsav alkalisót, mint például klór - ecetsav - Na sót, 1–1,3 mól hidrazin-hidráttal és 1–1,3 mól bázist adagolunk. Előnyösen minden reakciópartnerrel equivalensnyi mennyiségben használunk.

Az (I) általános képletű reakciótermék – a képletben R^1 és R^2 jelentése a megadott – feldolgozása a szokásos módon történik.

Mint már említettük, az (I) általános képletű találmány szerinti hidrazin - tiokarbonsav - O - karbamoil - metil - észter - származékok – a képletben R^1 és R^2 jelentése a megadott – értékes közbelső termékek. Könnyen átalakíthatók a (IV) általános képletű 1,3,4 - tia - diazol - 2 - il - oxi - acetamidokká – a képletben R^1 és R^2 jelentése a megadott és R^3 jelentése alkil-, halogén-alkil-, aralkil- vagy adott esetben szubsztituált arilcsoport.

Az átalakítás során az (I) általános képletű vegyületeket – a képletben R^1 és R^2 jelentése a megadott – az (V) általános képletű – a képletben R^3 jelentése a megadott – ismert karbonsavanhidridekkel reagáltatjuk – 30 és +30 °C közötti hőmérsékleten adott esetben hígítószer, mint például diklór-metán jelenlétében. A (IV) általános képletű 1,3,4 - tia - diazol - 1 - il - oxi - acetamidok – a képletben R_1 , R_2 és R^3 jelentése a megadott – herbicid tulajdonságúak (29 14 003, 30 04 326, 29 46 526 és 32 18 482 számú NSZK-beli közrebocsátási irat és 18 497, valamint 29 171 számú európai szabadalom).

Előállítási példák

1. példa

(1) képletű vegyület előállítása

a) eljárás

9,3 g (0,11 mól) nátrium - hidrogén - karbonát 100 ml vízben készített oldatához 29,9 g (0,1 mól) ditio-szénsav - S - karboxi - metil - észter - O - (N - metil - N - fenil - karbamoil - metil - észter) - t adagolunk részletekben. Egy óra múlva belecsepegtetünk a reakcióelegybe 5–10 °C hőmérsékleten 5 g (0,1 mól) hidrazin-hidráttal, majd az elegyet egy órán keresztül

II. táblázat

Példa száma	R ¹	R ²	Fizikai jellemzők
2	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —	n _D ²² 1,5274
3	—CH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — C ₂ H ₅		n _D ²² 1,5445
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ²² 1,5440
5	CH ₂ =CH—CH ₂ —	CH ₂ =CH—CH ₂ —	n _D ²⁴ 1,5543

A kiindulási vegyületek előállítása

II-1. példa

A (II-1) képletű vegyület előállítása

5,6 g (0,1 mól) kálium-hidroxid 20 ml vízben készített oldatához 10 °C hőmérsékleten először 16,5 g (0,1 mól) glikolsav - N - metil - anilidet, majd 7,6 g (0,1 mól) CS₂-t adunk. Az elegyet 10–15 °C hőmérsékleten 10 percig keverjük, utána 11,6 g (0,1 mól) klór - ecetsav - Na sót adunk hozzá. A hőmérséklet kb.

15

32 °C-ra emelkedik. Másfél óra múlva 40 ml vízzel hígítjuk az elegyet és koncentrált sósavval 2-es pH értéket állítunk be. A kicsapódó terméket kétszer 100–100 ml metilén-kloriddal osszerázzuk és a szerves fázist nátrium-szulfát felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk.

20

Ily módon 27,8 g ditioszénsav - S - karboxi - metil - észter O - (N - metil - N - fenil - karbamoil - metil - észter)-t kapunk, amely sárga kristály és amelynek olvadáspontja 109 °C. A kitermelés 93%.

25

Hasonló módon állítjuk elő a következő (II) általános képletű kiindulási vegyületeket:

III. táblázat

Példa száma	R ¹	R ²	Fizikai jellemző
II-2	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —	Op. 96 °C
II-3	—CH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — C ₂ H ₅	n _D ²⁷ 1,5411	
II-4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Op. 122 °C
II-5	CH ₂ =CH—CH ₂ —	CH ₂ =CH—CH ₂ —	Op. 108 °C

Alkalmazási példák

Az (I) általános képletű vegyületek továbbalakítása

IV-1. példa

(IV-1) képletű vegyület előállítása

14,4 g (0,06 mól) hidrazin - tiokarbonsav - O - (N - metil - N - fenil - karbamoil - metil - észter) és 60 ml metilén-klorid elegyét 0–5 °C hőmérsékleten összekeverjük 30,3 g (0,144 mól) trifluor - ecetsavanhidrid-

40

del és az elegyet szobahőmérsékleten 18 órán keresztül keverjük. Ezután a reakcióelegyet vízzel és telített nátrium - hidrogén - karbonát - oldattal kirázzuk és a szerves fázist nátrium-szulfát felett szárítjuk, majd az oldószert vákuumban ledestilláljuk.

45

18,1 g 5 - trifluor - metil - 1,3,4 - tia diazol - 2 - il - oxi - ecetsav - N - metil - anilidet kapunk, amely szintelen por és amelynek olvadáspontja 58 °C. A kitermelés 95%.

50

Hasonló módon állítjuk elő a következő (IV) általános képletű herbicid hatású 1,3,4-tia diazol - 2 - il - oxi - acetamidokat:

IV. táblázat

Példa száma	R ¹	R ²	R ³	Fizikai jellemzők
IV-2	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —	CF ₃	n _D ²¹ 1,4558
IV-3	—CH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — C ₂ H ₅	CF ₃	n _D ²² 1,4883	
IV-4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CF ₃	n _D ²¹ 1,4688
IV-5	CH ₂ =CH—CH ₂ —	CH ₂ =CH—CH ₂ —	CF ₃	n _D ²² 1,4800

Szabadalmi igénypont

I. Eljárás az (I) általános képletű hidrazin - tiokarbonsav - O - karbamoil - metil - észter származékok - a képletben

R¹ és R² azonos és jelentése 1 - 10 szénatomos alkilcsoportot vagy 3 - 5 szénatomos alkilcsoportot vagy

R¹ jelentése 1 - 3 szénatomos alkilcsoport és

R² jelentése fenilcsoport vagy

R¹ és R² a közbezárt nitrogénatommal együtt egy adott esetben 1 - 4 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített piperidinilcsoportot jelentenek -

előállítására, azzal jellemezve, hogy

5

10

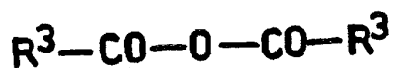
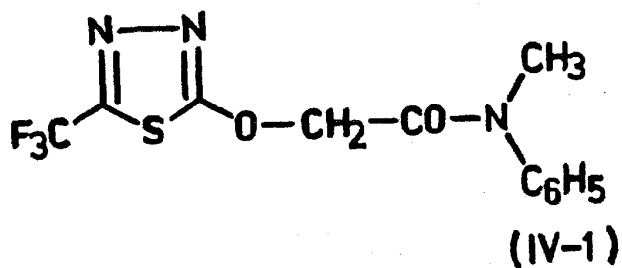
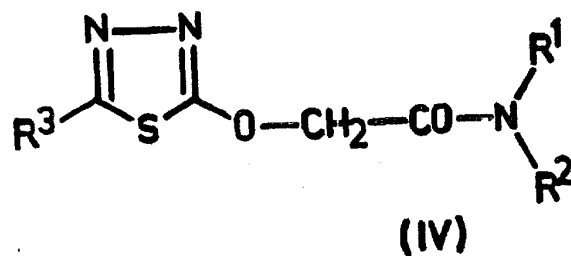
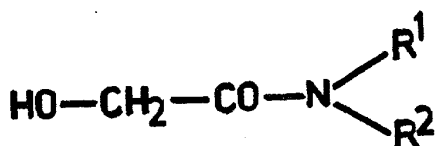
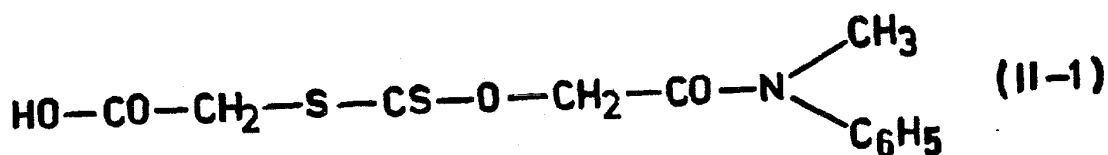
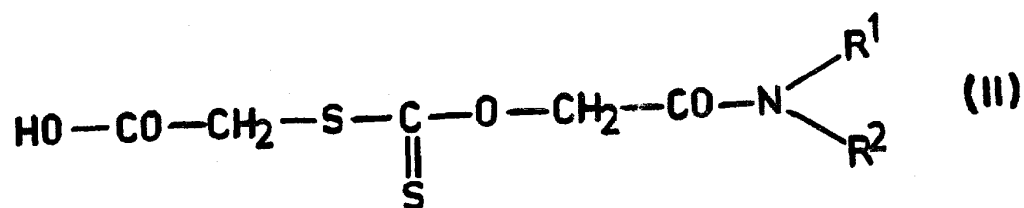
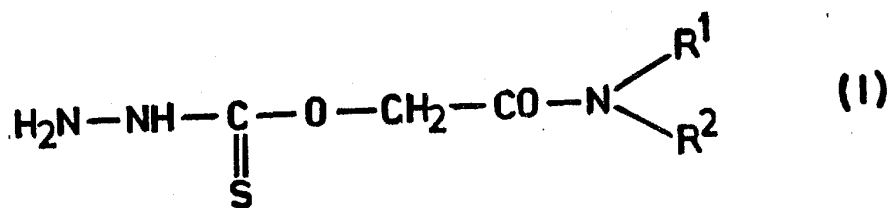
15

a) (II) általános képletű O - karbamoil - metil - S - karboxi - metil - ditiokarbonát - származékokat - a képletben R¹ és R² jelentése a tárgyi körben megadott - hidrazin-hidráttal reagáltatjuk adott esetben hígítószer és adott esetben savmegkötőszer jelenlétében, vagy

b) (III) általános képletű hidroxil - acetamid - származékokat - a képletben R¹ és R² jelentése a tárgyi körben megadott - bázis jelenlétében CS₂-dal majd klór - ecetsav - alkálissal és végül - adott esetben hígítószer jelenlétében - hidrazin-hidráttal reagáltatjuk.

2 db rajz

Nemzetközi osztályozás: C 07 C 155/02;
 C 07 D 154/02;
 C 07 D 295/16;
 C 07 D 215/08;
 C 07 D 491/113;
 C 07 D 285/12



Nemzetközi osztályozás: C 07 C 155/02;

C 07 D 154/02;

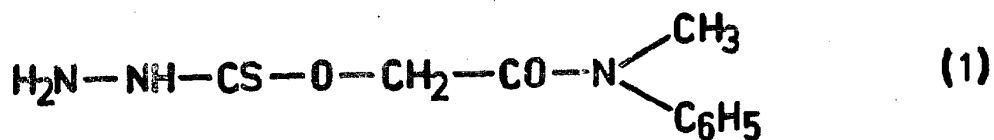
C 07 D 295/16;

C 07 D 215/08;

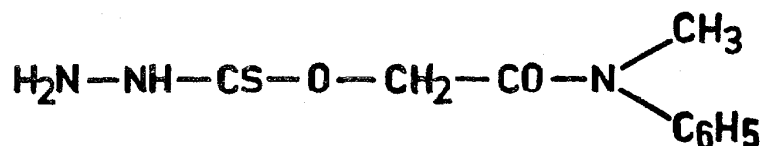
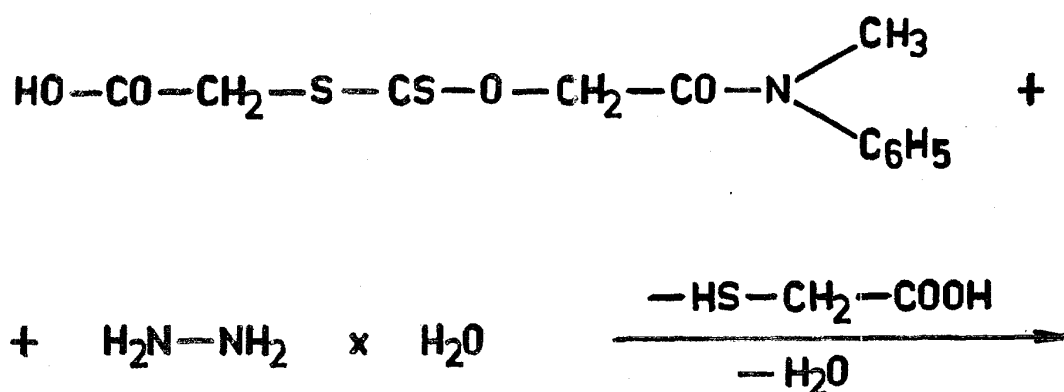
C 07 D 491/113;

C 07 D 285/12

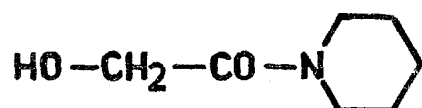
(V)



a.) reakcióvázlat



b.) reakcióvázlat

1) + CS₂/KOH2) + Cl-CH₂-COO[⊖]Na[⊕]3) + H₂N-NH₂ x H₂O

Nemzetközi osztályozás: C 07 C 155/02;

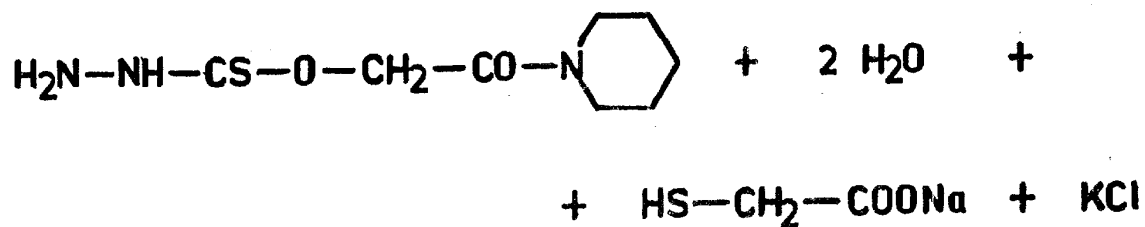
C 07 D 154/02;

C 07 D 295/16;

C 07 D 215/08;

C 07 D 491/13;

C 07 D 285/12



Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
 A kiadásért felel: Hlmer Zoltán osztályvezető
 Megjelent: a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

COPYLUX Nyomdaipari és Sokszorosító Kiszövetkezet