

(12) **PATENTSKRIFT**

Patent- og  
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl.: **C 07 C 255/66**

(21) Patentansøgning nr: **PA 1993 00136**

(22) Indleveringsdag: **1993-02-05**

(24) Løbedag: **1985-01-23**

(41) Alm. tilgængelig: **1993-02-05**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2002-02-11**

(30) Prioritet: **1984-01-24 DE 3402308**

(73) Patenthaver: **Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen, Tyskland**

(72) Opfinder: **Otto Schallner, Noldeweg 22, D-W-4019 Monheim, Tyskland**  
**Reinhold Gehring, Dasnoeckel 49, D-W-5600 Wuppertal 11, Tyskland**  
**Erich Klauke, Eichendorffweg 8, D-W-5068 Odenthal, Tyskland**  
**Jörg Stetter, Gellertweg 4, D-W-5600 Wuppertal 1, Tyskland**  
**Heinz-Juergen Wroblowsky, Gladbacher Strasse 36, D-W-4018 Langenfeld, Tyskland**  
**Hans-Joachim Santel, Gerstenkamp 19, D-W-5000 Köln 80, Tyskland**  
**Robert R. Schmidt, In Waldwinkel 11, D-5060 Bergisch-Gladbach 2, Tyskland**

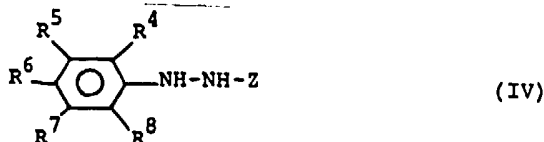
(74) Fuldmægtig: **Budde, Schou & Ostfeld A/S, Vester Søgade 10, 1601 København V, Danmark**

(54) Benævnelse: **Phenylhydrazinmellemprodukter og fremgangsmåde til deres fremstilling**

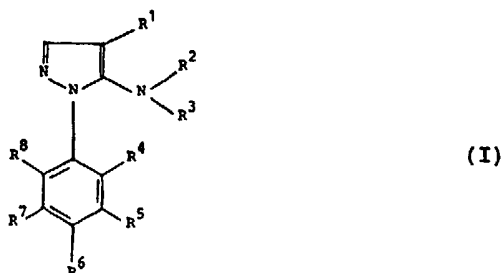
(56) Fremdragne publikationer:  
**Ingen**

(57) Sammendrag:

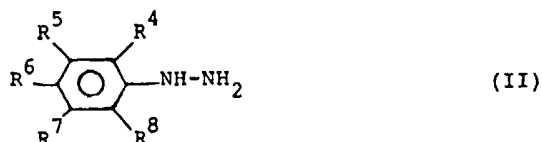
Hidtil ukendte phenylhydrazinderivater med formel (IV)



som er mellemprodukter ved fremstilling af herbicidt aktive  
5-amino-1-pyrazoler med formel (I)



Fremgangsmåde til fremstilling af derivaterne (IV) ved omsætning af en phenylhydrazin med formelen (II)



med et nitril med formelen (III), (IIIa) eller (IIIb)



eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel og/eller et reaktionshjælpemiddel.

#### Substituentbetydninger:

$\text{R}_1$  = H,  $\text{NO}_{1-2}$ , halogen, alkyl, halogenalkyl, eventuelt substitueret phenyl,  $=\text{SO}_{0-2}\text{R}^9$ ,  $-\text{COR}^{10}$ ,  $-\text{PO}(\text{OR}^{11})_2$  eller  $-\text{CR}^{10}=\text{NOR}^{11}$ ;

$\text{R}^2$  = H eller  $-\text{CXR}^{12}$ ;

$\text{R}^3$  = H,  $-\text{CXR}^{12}$  eller alkyl;

$\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  og  $\text{R}^8$  = CN,  $\text{NO}_2$ , halogen, alkyl, alkoxy, alkoxy-carbonyl, halogenalkyl, halogenalkoxy eller  $-\text{SO}_{0-2}\text{R}^{13}$ ;  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^7$  og  $\text{R}^8$  tillige = H;

$\text{R}^9$  = H, OH, halogen,  $\text{NH}_2$ , mono- eller dialkylamino, alkyl, halogenalkyl eller eventuelt substitueret phenyl;

$\text{R}^{10}$  = H, alkyl eller eventuelt substitueret phenyl;

$\text{R}^{11}$  = H, halogenalkyl, alkyl, alkenyl, alkynyl eller phenyl-alkyl;

$\text{R}^{12}$  = H, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkoxy, alkylthio, mono- eller dialkylamino, halogenalkyl eller eventuelt substitueret cycloalkyl, phenyl, phenoxy, phenylthio eller phenylamino;

$\text{R}^{13}$  =  $\text{NH}_2$ , alkyl, mono- eller dialkylamino eller halogenalkyl;

X = O eller S;

A = halogen, OH eller alkoxy;

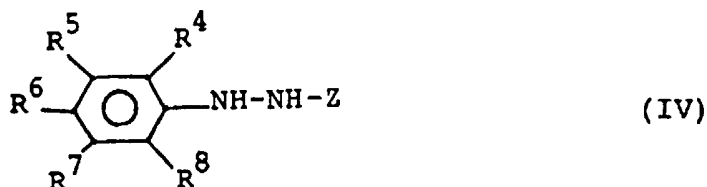
Z =  $-\text{CH}=\text{CR}^1-\text{CN}$  eller  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Hal})\text{CN}$ ;

Hal og Hal' = halogen.

1

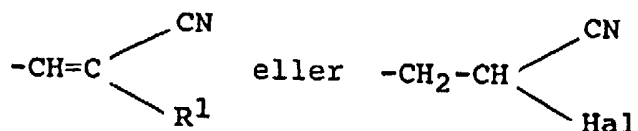
Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte phenylhydrazinderivater, som er ejendommelige ved, at de har den almene formel (IV)

5



hvor

10 Z står for én af grupperne

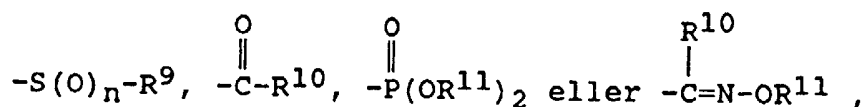


hvor

15 Hal står for et halogenatom,

R<sup>1</sup> står for hydrogen, nitroso, nitro, halogen, hver især ligekædet eller forgrenet alkyl eller halogenalkyl med hver især indtil 6 carbonatomer og i tilfælde af halogenalkyl indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer, endvidere for  
 20 eventuelt én eller flere gange, ens eller forskelligt med halogen, nitro, alkyl, alkoxy eller halogenalkyl med hver især indtil 4 carbonatomer substitueret phenyl eller for en af grupperne

25



R<sup>4</sup> og R<sup>6</sup> uafhængigt af hinanden står for cyano, nitro, halogen eller hver især ligekædet eller forgrenet alkyl, alkoxy eller alkoxycarbonyl med hver især indtil 4 carbonatomer, desuden for hver især ligekædet eller forgrenet halogenalkyl eller halogenalkoxy med hver især indtil 4 carbonatomer og indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer, eller for en  
 30 gruppe -S(O)<sub>n</sub>-R<sup>13</sup>,

35 R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> og R<sup>8</sup> uafhængigt af hinanden og af R<sup>4</sup> og R<sup>6</sup> står for de samme grupper som R<sup>4</sup> og R<sup>6</sup> og desuden for hydrogen, R<sup>9</sup> står for hydrogen, hydroxy, fluor, chlor, brom, amino,

hver især ligekædet eller forgrenet alkylamino, dialkylamino, alkyl eller halogenalkyl med hver især indtil 4 carbonatomer i de enkelte alkyldele og i tilfælde af halogenalkyl med indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer samt for eventuelt én eller flere gange, ens eller forskelligt substitueret phenyl, idet følgende kommer i betragtning som substituenten: halogen, hver især ligekædet eller forgrenet alkyl, alkoxy eller halogenalkyl med hver især indtil 4 carbonatomer og i tilfælde af halogenalkyl med indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer,

$R^{10}$  står for hydrogen, ligekædet eller forgrenet alkyl med indtil 4 carbonatomer eller eventuelt én eller flere gange, ens eller forskelligt substitueret phenyl, idet der i betragtning som phenylsubstituenten kommer dem, der er nævnt ved  $R^9$ ,

$R^{11}$  står for hydrogen, halogenalkyl med indtil 4 carbonatomer og indtil 6 ens eller forskellige halogenatomer, hver især ligekædet eller forgrenet alkyl, alkenyl eller alkynyl med hver især indtil 8 carbonatomer samt for ligekædet eller forgrenet phenylalkyl med indtil 4 carbonatomer i alkyl delen, og

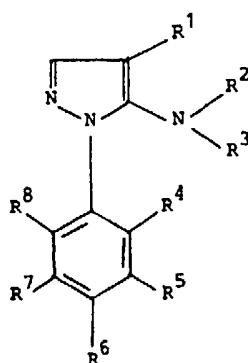
$R^{13}$  står for amino samt for hver især ligekædet eller forgrenet alkyl, alkylamino, dialkylamino eller halogenalkyl med hver især indtil 4 carbonatomer i de enkelte alkyldele og i tilfælde af halogenalkyl med indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer, og

$n$  står for et tal 0, 1 eller 2, idet dog  $R^4$  og  $R^6$  ikke samtidigt står for en nitrogruppe, såfremt  $R^1$  står for hydrogen, methyl eller eventuelt substitueret phenyl.

De her omhandlede phenylhydrazinderivater er anvendelige som mellemprodukter ved fremstillingen af til dels kendte, herbicidalt aktive substituerede 5-amino-1-phenylpyrazoler med den almene formel (I)

3

5



(I)

10 hvor

R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> og R<sup>8</sup> har de for formel (IV) angivne betydninger,

R<sup>2</sup> står for hydrogen eller en gruppe  $-\text{C}-\text{R}^{12}$

15



R<sup>3</sup> uafhængigt af R<sup>2</sup> står for de samme grupper som R<sup>2</sup> og desuden for ligekædet eller forgrenet alkyl med indtil 4 carbonatomer,

R<sup>12</sup> står for hydrogen, hver især ligekædet eller forgrenet alkyl med 1-12 carbonatomer, samt alkenyl, alkynyl eller alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylamino, dialkylamino eller halogenalkyl med hver især indtil 4 carbonatomer i de enkelte alkyldele og i tilfælde af halogenalkyl med indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer, desuden for eventuelt én eller flere gange, ens eller forskelligt med halogen, lavere alkyl eller lavere halogenalkyl substitueret cycloalkyl med 3-7 carbonatomer samt for hver især eventuelt én eller flere gange, ens eller forskelligt substitueret phenyl, phenoxy, phenylthio eller phenylamino, idet der i betragtning som phenylsubstituent kommer dem, der er nævnt under R<sup>9</sup>,

X står for oxygen eller svovl, og

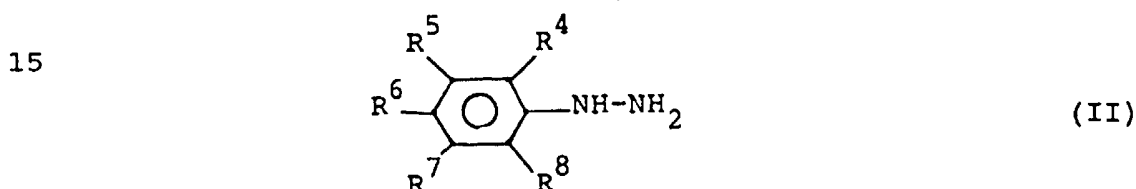
n står for et tal 0, 1 eller 2.

Herbicide midler indeholdende 5-amino-1-phenylpyrazoler med formel (I) og deres fremstilling samt forbindelsernes anvendelse til bekæmpelse af ukrudt er sammen med de hidtil ukendte af forbindelserne (formel (I')) og en frem-

gangsmåde til disses fremstilling genstand for patentkrav i stamansøgningen, DK nr. 0309/85-A.

Formel (I') er identisk med ovenstående formel (I), men med den begrænsning i substituentbetydningerne, at R<sup>4</sup> og R<sup>6</sup> ikke samtidig står for en nitrogruppe, såfremt R<sup>1</sup> står for hydrogen, methyl eller eventuelt substitueret phenyl, og at forbindelserne 5-acetamido-1-(2,4,6-trinitrophenyl)-pyrazol og 1-(2-nitrophenyl)-4-methyl-5-aminopyrazol er undtaget.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af de her omhandlede phenylhydrazinderivater, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man omsætter en phenylhydrazin med formel (II)



hvor

20 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> og R<sup>8</sup> er som defineret ovenfor, med et acrylonitrilderivat med formel (III)



25 hvor

R<sup>1</sup> er som defineret ovenfor, og

A står for halogen, hydroxy eller alkoxy,

eller, såfremt R<sup>1</sup> står for hydrogen, også med et 2-halogenacrylonitril med formel (IIIa)



hvor

Hal står for halogen, især chlor eller brom, eller med et

35 2,3-dihalogenpropionitril med formel (IIIb)

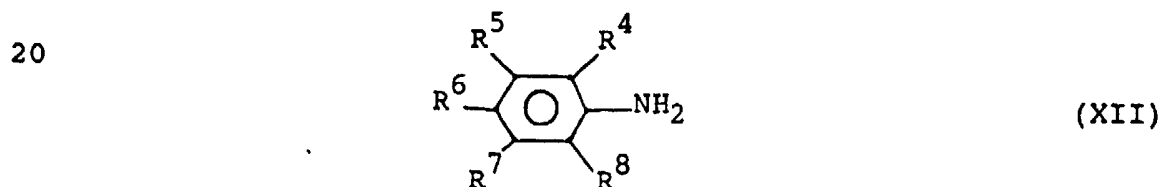


hvor

- 5 Hal og Hal' står for ens eller forskellige halogenatomer, især chlor eller brom, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel samt eventuelt i nærværelse af et reaktionshjælpemiddel.

De til gennemførelse af fremgangsmåden som udgangs-  
10 forbindelser nødvendige phenylhydraziner er alment defineret ved formel (II), hvor  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  og  $R^8$  er som defineret ovenfor.

Phenylhydrazinerne med formel (II) er for størstedelen kendte eller kan fremstilles ifølge kendte fremgangsmåder  
15 på en let, analog måde (se f.eks. Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", bind X, 2, side 203, Thieme Verlag Stuttgart 1967), idet man f.eks. omsætter en kendt anilin med formel (XII)



hvor

- 25  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  og  $R^8$  er som defineret ovenfor, med natriumnitrit, i nærværelse af en syre, f.eks. svovlsyre, og derefter med tin-(II)-chlorid, ligeledes i nærværelse af en syre, f.eks. saltsyre, ved temperaturer mellem  $-20^\circ\text{C}$  og  $+80^\circ\text{C}$ .

30 De endvidere til gennemførelse af fremgangsmåden som udgangsforbindelser nødvendige acrylonitrilderivater er alment defineret ved formel (III). I denne formel (III) er  $R^1$  som defineret ovenfor. A står fortrinsvis for chlor eller brom, hydroxy, methoxy eller ethoxy. Acrylonitrilderivaterne  
35 med formel (III) er kendte (se f.eks. DE-A nr. 3.129.429, EP-A nr. 34.945, J. Chem. Soc. D 1970, 1255, Can. J. Chem.

48, 2104-2109 (1970), J. Heterocyclic Chem. 19, 1267-1273 (1982), Cand. J. Chem. 51, 1239-1244 (1973)), eller de kan opnås på enkel analog måde ved hjælp af fremgangsmåder, der er kendte i litteraturen. 2-Halogenacrylonitrilerne med  
5 formel (IIIa) og 2,3-dihalogenpropionitrilerne med formel (IIIb) er ligeledes kendte (se f.eks. J. Prakt. Chemie 321, 93 (1979), J. Heterocyclic Chem. 19, 1265 (1982), J. Heterocyclic Chem. 19, 1267 (1982)).

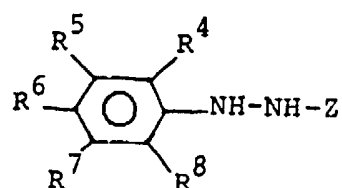
I betragtning som fortyndingsmidler til gennemførelse  
10 af fremgangsmåden kommer indifferente organiske opløsningsmidler. Fortrinsvis anvendes alkoholer, såsom methanol, ethanol, propanol, butanol, ethylenglycol eller ethylenglycolmonomethyl- eller -ethylether.

I betragtning som reaktionshjælpemidler til gennemfø-  
15 relse af fremgangsmåden kommer organiske eller uorganiske syrer. Fortrinsvis anvendes svovlsyre eller eddikesyre, eventuelt også i nærværelse af et pufferstof, som f.eks. natriumacetat. Ved gennemførelsen af fremgangsmåden kan reaktionstemperaturerne varieres indenfor et vist område.  
20 Almindeligvis arbejder man mellem -30°C og +50°C, fortrinsvis mellem -20°C og +20°C.

Til gennemførelse af fremgangsmåden anvendes pr. mol phenylhydrazin med formel (II) almindeligvis 1,0-3,0 mol, fortrinsvis 1,0-1,5 mol, acrylonitrilderivat med formel  
25 (III) henholdsvis (IIIa) eller 2,3-dichlorpropionitril med formel (IIIb) og eventuelt 1,0-10,0 mol reaktionshjælpemidler.

Oparbejdningen og isoleringen af reaktionsprodukterne sker ifølge en gængs fremgangsmåde, f.eks. ved fjernelse af  
30 det organiske fortyndingsmiddel, udfældning af reaktionsproduktet i vand, frasugning og tørring af det således opnåede produkt.

Omdannelsen af de her omhandlede phenylhydrazinderivater med formel (IV)



(IV)

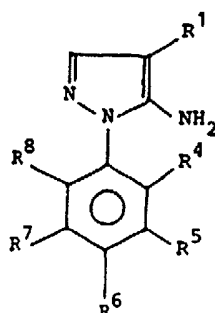
(hidtil ukendte stoffer)

5

hvor

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> og Z er som defineret ovenfor, til de herbicidalt aktive slutprodukter med formel (I') sker, ved at man

- 10 (a) ringslutter et phenylhydrazinderivat med formel (IV) på et andet trin, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel og eventuelt i nærværelse af et syrebindende middel, idet ringslutningen dog også kan gennemføres direkte i et enkelt reaktionstrin uden isolering af mellemproduktet med formel
- 15 (IV), eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel, til en 5-aminophenylpyrazol med formel (Ia)



20

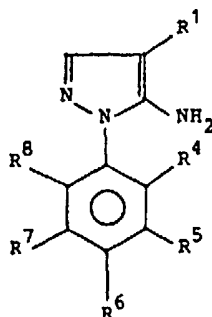
(Ia)

hvor

- 25 R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> og R<sup>8</sup> er som defineret for formel (I'), eller at man

(b) omsætter en ifølge fremgangsmåde (a) opnået 5-aminophenylpyrazol med formel (Ia)

30



(Ia)

35

hvor

$R^1$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  og  $R^8$  er som defineret for formel (I'),  
på alment gængs måde med et acyleringsmiddel eller et alky-  
leringsmiddel med formel (V)

5



hvor

$R^{14}$  står for ligekædet eller forgrenet alkyl med op til 4

10

carbonatomer eller for en gruppe  $\overset{\overset{X}{\parallel}}{C}-R^{12}$ , hvor X og  $R^{12}$  er som  
defineret ovenfor, og

$A'$  står for chlor, brom, iod, p-toluensulfonyloxy, alkylsul-  
15 fonyloxy eller acyloxy, eller med et iso(thio)cyanat med  
formel (VI)



hvor

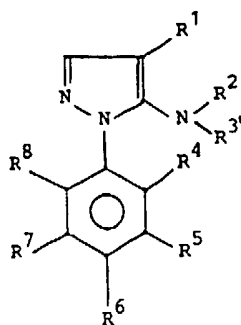
$R^{15}$  står for ligekædet eller forgrenet alkyl med op til 4

20 carbonatomer eller for eventuelt 1-3 gange, ens eller for-  
skelligt substitueret phenyl, idet følgende kommer i be-  
tragtning som substituenten: halogen, hver især ligekædet  
eller forgrenet alkyl, alkoxy eller halogenalkyl med hver  
især indtil 4 carbonatomer og i tilfælde af halogenalkyl  
25 med indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer, og

X er som defineret ovenfor,

eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel og eventuelt  
i nærværelse af et syrebindende middel, til en ved nitrogen-  
atomet alkyleret henholdsvis acyleret 5-aminopyrazol med

30 formel (Ib)



(Ib)

35

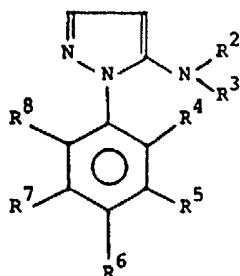
hvor

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  og  $R^8$  er som defineret for formel (I'), og  $R^{3'}$  står for de samme grupper som nævnt ovenfor for  $R^3$  med undtagelse af hydrogenatomet,

5 eller at man

(c) i 4-stilling substituerer en ifølge fremgangsmåde (a) eller (b) opnået, i 4-stilling usubstitueret 5-aminopyrazol med formel (Ic)

10



(Ic)

15

hvor

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  og  $R^8$  er som defineret for formel (I'), med et elektrophilt reagens med formel (VII)

20

$R^{1'}$  -E

(VII)

hvor

$R^{1'}$  står for chlor, brom, nitroso, nitro, formyl, hydroxy-sulfonyl, chloresulfonyl, for ligekædet eller forgrenet alkyl eller alkanoyl med hver især op til 6 carbonatomer eller  
25 for eventuelt en eller flere gange, ens eller forskelligt substitueret benzoyl, idet følgende kommer i betragtning som substituenten: halogen, hver især ligekædet eller forgrenet alkyl, alkoxy eller halogenalkyl med hver især indtil 4 carbonatomer og i tilfælde af halogenalkyl med indtil 9 ens  
30 eller forskellige halogenatomer,

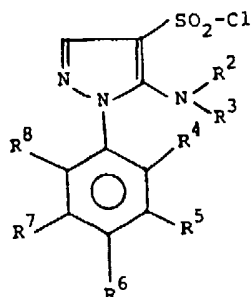
og

E står for halogen, hydroxy, alkyl- eller arylsulfonyloxy, alkanoyloxy eller aroyloxy, eller med et andet gængs, elektrophilt reagens, eventuelt i nærværelse af et fortyndings-  
35 middel og eventuelt i nærværelse af en katalysator eller reaktionshjælpemiddel, eller at man

10

(d) ved chloresulfonylgruppen i 4-stilling substituerer en ifølge fremgangsmåde (c) opnået 4-chloresulfonyl-5-aminopyrazol med formel (Id)

5



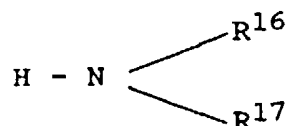
(Id)

10

hvor

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  og  $R^8$  er som defineret for formel (I'), med en amin med formel (VIII)

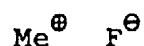
15



(VIII)

hvor

$R^{16}$  og  $R^{17}$  uafhængigt af hinanden står for hydrogen eller  
 20 ligekædet eller forgrenet alkyl med op til 4 carbonatomer,  
 eller med et alkalimetalfuorid med formel (IX)



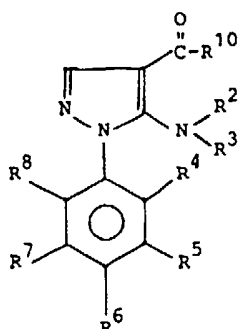
(IX)

hvor

25  $Me^{\oplus}$  står for en alkalimetalkation,  
 eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel og eventuelt  
 i nærværelse af et syrebindende middel,  
 eller at man

(e) omsætter en ifølge fremgangsmåde (c) eller (f)  
 30 opnået 4-acyl-5-aminopyrazol med formel (Ie)

35



(Ie)

hvor

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  og  $R^8$  er som defineret for formel (I'), og

$R^{10}$  er som defineret ovenfor,

5 med et hydroxylaminderivat med formel (X)



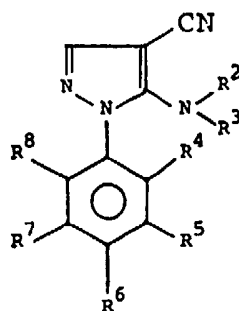
hvor  $R^{11}$  er som defineret ovenfor,

eller et hydrosalt deraf, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel og eventuelt i nærværelse af et syrebindende

10 middel,

eller at man

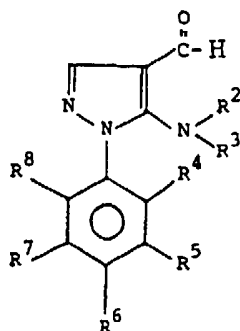
(f) omsætter en 4-cyano-5-aminopyrazol med formel (XI)



(XI)

hvor

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  og  $R^8$  er som defineret for formel (I'), med myresyre og Raney-nikkel, til en tilsvarende 5-amino-4-formylpyrazol med formel (If)



(If)

hvor

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  og  $R^8$  er som defineret for formel

35 (I').

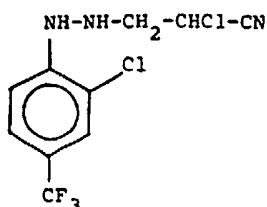
Med de under (e) nævnte hydrosalte af hydroxylaminderivater menes hydrohalogeniderne, f.eks. hydrochloriderne (HCl-additionssaltene).

Detaljer vedrørende fremstillingen af de herbicidaktive, hidtil ukendte 5-amino-1-phenylpyrazoler med formel (I') findes i stamansøgningen, DK nr. 0309/85-A.

Fremstillingen af et her omhandlet phenylhydrazinderivat og omdannelsen til et herbicidaktivt slutprodukt fremgår af de følgende eksempler.

10

Eksempel 1

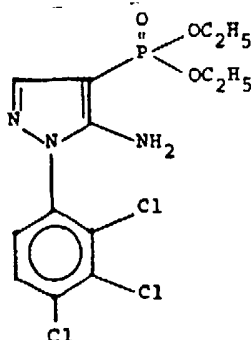


15

20,0 g (0,095 mol) 2-chlor-4-trifluormethylphenylhydrazin opløses i 150 ml methanol og blandes med 20 mg ethylendiamin-tetraeddikesyre-dinatriumsalt. Opløsningen opvarmes til kogning og blandes dråbevis med 32 ml (0,38 mol) 2-chloracrylonitril. Der efteromrøres i 10 timer ved kogetemperatur, afkøles, og reaktionsblandingen inddampes til tørhed ved 13,5 Pa.

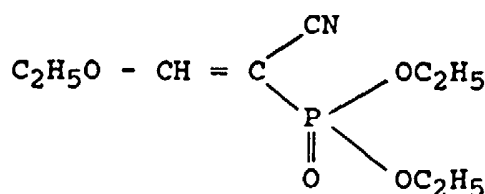
25

Der opnås 27,9 g (98,6% af teorien) N'-(2'-chlor-2'-cyanoethyl)-2-chlor-4-trifluormethylphenylhydrazin med smp. 56-57°C.

Omdannelse til herbicidalt aktivt slutprodukt.Eksempel 2

6,3 g (0,03 mol) 2,3,4-trichlorphenylhydrazin, 5,8 g (0,025 mol) ethoxymethylen-diethylphosphonoacetonitril og 1 g (0,012 mol) vandfrit natriumacetat suspenderes i 10 ml iseddike og omrøres i 48 timer ved stuetemperatur. Reaktionsblandingen blandes med 50 ml dichlormethan og 100 ml vand. Den organiske fase fraskilles og vaskes én gang med 50 ml af en mættet natriumhydrogencarbonatopløsning og 30 ml af en mættet kogsaltopløsning. Efter tørring af opløsningen over magnesiumsulfat afdestilleres opløsningsmidlet i vakuum, den olieagtige remanens opløses i 15 ml ethoxyethanol og opvarmes i 5 timer under tilbagesvaling. Derefter afkøles til stuetemperatur, opløsningen blandes med 30 ml vand, og der omrøres, indtil det i begyndelsen olieagtige bundfald krystalliserer. De svagt gulligtfarvede krystaller frasuges, vaskes med vand og tørres i vakuum ved 50-60°C.

Der opnås 5,6 g (46,8% af teorien) 5-amino-4-diethylphosphono-1-(2,3,4-trichlorphenyl)-pyrazol med smp. 114°C.

Fremstilling af udgangsforbindelsen

35,4 g (0,2 mol) diethylphosphonoacetonitril (se Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie", bind E2,

side 345, 4. udgave, Thieme Verlag, Stuttgart, 1982), 42 ml  
(0,45 mol) eddikesyreanhydrid og 56 ml (0,34 mol) o-myresy-  
retriethylester omrøres i 2 timer ved 110°C. Derefter afde-  
stilleres de letkogende forbindelser over en kort kolonne  
5 ved normalt tryk, hvorved sumptemperaturen stiger til 140°C.  
Der holdes i endnu 4 timer ved denne temperatur, og derefter  
afdestilleres de ikke-omsatte udgangsforbindelser først i  
vandstrålevakuum og derefter i oliepumpevakuum. I sumpen  
forbliver 20,5 g (44% af teorien) ethoxymethylen-diethyl-  
10 phosphonoacetonitril som en olie.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,63 ppm (d, 1H) - dublet

4,32 ppm (q, 2H) - kvartet

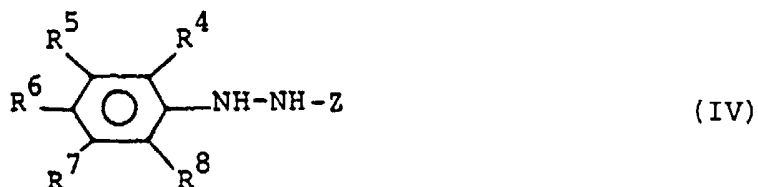
4,15 ppm (m, 4H) - multiplet

1,45 - 1,35 ppm (m, 9H) - multiplet.

P a t e n t k r a v .

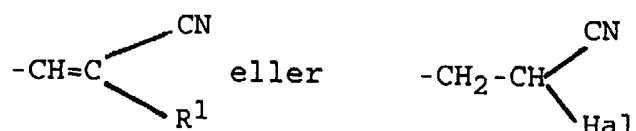
1. Phenylhydrazinderivater, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel (IV)

5



10 hvor

Z står for én af grupperne



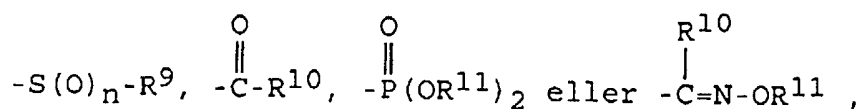
15 hvor

Hal står for et halogenatom,

$\text{R}^1$  står for hydrogen, nitroso, nitro, halogen, hver især ligekædet eller forgrenet alkyl eller halogenalkyl med hver især indtil 6 carbonatomer og i tilfælde af halogenalkyl

20 indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer, endvidere for eventuelt én eller flere gange, ens eller forskelligt med halogen, nitro, alkyl, alkoxy eller halogenalkyl med hver især indtil 4 carbonatomer substitueret phenyl eller for en af grupperne

25



30  $\text{R}^4$  og  $\text{R}^6$  uafhængigt af hinanden står for cyano, nitro, halogen eller hver især ligekædet eller forgrenet alkyl, alkoxy eller alkoxy-carbonyl med hver især indtil 4 carbonatomer, desuden for hver især ligekædet eller forgrenet halogenalkyl eller halogenalkoxy med hver især indtil 4 carbonatomer og

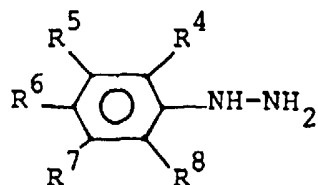
35 indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer, eller for en gruppe  $-\text{S}(\text{O})_n-\text{R}^{13}$ ,

$\text{R}^5$ ,  $\text{R}^7$  og  $\text{R}^8$  uafhængigt af hinanden og af  $\text{R}^4$  og  $\text{R}^6$  står for de samme grupper som  $\text{R}^4$  og  $\text{R}^6$  og desuden for hydrogen,

$R^9$  står for hydrogen, hydroxy, fluor, chlor, brom, amino, hver især ligekædet eller forgrenet alkylamino, dialkylamino, alkyl eller halogenalkyl med hver især indtil 4 carbonatomer i de enkelte alkyldele og i tilfælde af halogenalkyl med  
 5 indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer samt for eventuelt én eller flere gange, ens eller forskelligt substitueret phenyl, idet følgende kommer i betragtning som substituenten: halogen, hver især ligekædet eller forgrenet alkyl, alkoxy eller halogenalkyl med hver især indtil 4  
 10 carbonatomer og i tilfælde af halogenalkyl med indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer,  
 $R^{10}$  står for hydrogen, ligekædet eller forgrenet alkyl med indtil 4 carbonatomer eller eventuelt én eller flere gange, ens eller forskelligt substitueret phenyl, idet der i be-  
 15 tragtning som phenylsubstituenten kommer dem, der er nævnt ved  $R^9$ ,  
 $R^{11}$  står for hydrogen, halogenalkyl med indtil 4 carbonatomer og indtil 6 ens eller forskellige halogenatomer, hver især ligekædet eller forgrenet alkyl, alkenyl eller alkynyl med  
 20 hver især indtil 8 carbonatomer samt for ligekædet eller forgrenet phenylalkyl med indtil 4 carbonatomer i alkyl delen, og  
 $R^{13}$  står for amino samt for hver især ligekædet eller forgrenet alkyl, alkylamino, dialkylamino eller halogenalkyl  
 25 med hver især indtil 4 carbonatomer i de enkelte alkyldele og i tilfælde af halogenalkyl med indtil 9 ens eller forskellige halogenatomer, og  
 $n$  står for et tal 0, 1 eller 2,  
 idet dog  $R^4$  og  $R^6$  ikke samtidigt står for en nitrogruppe,  
 30 såfremt  $R^1$  står for hydrogen, methyl eller eventuelt substitueret phenyl.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af phenylhydrazinderivater ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter en phenylhydrazin med formel (II)

5

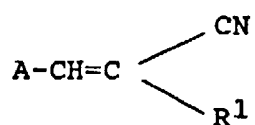


(II)

hvor

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  og  $R^8$  er som defineret i krav 1, med et acrylonitrilderivat med formel (III)

10



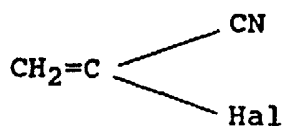
(III)

hvor

$R^1$  er som defineret i krav 1, og

15 A står for halogen, hydroxy eller alkoxy, eller, såfremt  $R^1$  står for hydrogen, også med et 2-halogenacrylonitril med formel (IIIa)

20

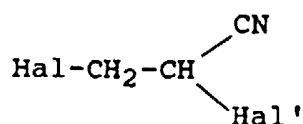


(IIIa)

hvor

Hal står for halogen, eller med et 2,3-dihalogenpropionitril med formel (IIIb)

25



(IIIb)

hvor

Hal og Hal' står for ens eller forskellige halogenatomer, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel samt eventuelt  
30 i nærværelse af et reaktionshjælpemiddel.