

3979/91

60225

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

14.257

Eljárás hidrazinok szelektív acilezésére

ROHM and HAAS Company, Philadelphia, Pennsylvania,

Amerikai Egyesült Államok

A bejelentés napja: 1991. 12. 17.

Elsőbbsége: 1990. 12. 17. (628 770)

Amerikai Egyesült Államok

K I V O N A T

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű monoacilezett hidrazinok - a képletben

R jelentése hidrogénatom vagy C_1-C_6 alkilcsoport, és

Aril jelentése ~~1-3-szorosan~~ hidrogénatommal, halogénatommal,

C_1-C_6 alkil-, C_1-C_6 alkoxi-, halogén- C_1-C_6 -alkil- vagy

halogén- C_1-C_6 -alkoxi-csoporttal helyettesített fenilcsoport

vagy naftilcsoport -

előállítására.

A találmány szerinti eljárást úgy végzik, hogy a (II)

általános képletű hidrazint - a képletben R jelentése a ~~tárgyi~~ ^{feut}

~~körben~~ megadott - vagy a megfelelő hidrazin-hidrátot vagy

hidrazinsót a (III) általános képletű triklór-metil-aril-keton-

nal - a képletben Aril jelentése a ~~tárgyi körben~~ ^{feut} megadott -
reagáltatják.

cut

I. II.
III.

3979/91

A

KÉPVISELŐ:

DANUBIA SZABADALMI ÉS

VÉDJEGY IRODA KFT

BUDAPEST

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

14357

60225

10705

C07B 41/06

C07C 243/28

Eljárás hidrazinok szelektív acilezésére

ROHM and HAAS Company, Philadelphia, Pennsylvania,

Amerikai Egyesült Államok

Feltaláló:

KELLY, Martha Jean, Norristown, Pennsylvania,

Amerikai Egyesült Államok

A bejelentés napja: 1991. 12. 17.

Elsőbbsége: 1990. 12. 17. (628 770)

Amerikai Egyesült Államok

74100-5402-SZŐ/KmO

A találmány tárgya eljárás monoacilezett hidrazinok előállítására. A találmány tárgya különösen eljárás, amely szerint triklór-metil-aril-ketont hidrazinnal vagy monoalkilezett hidrazinnal reagáltatunk, és így monoacilezett hidrazint vagy monoacilezett monoalkil-hidrazint kapunk. A monoalkil-hidrazinok és a monoacil-monoalkil-hidrazinok hasznos intermedierek az 1-alkil-1,2-diacil-hidrazinok előállításánál, amelyek ismert inszekticid hatású vegyületek a Coleoptera és a Lepidoptera törzsek kártevői esetén.

A hidrazinok acilezése során szelektivitási problémák lépnek fel, mivel a hidrazin bifunkciós molekula. Két típusú szelektivitási probléma léphet fel. Az egyik a hidrazin szelektív monoacilezésének a problémája, amikor is a diacilezést meg kell akadályozni, vagy minimalizálni kell. Másik probléma a mono-szubsztituált hidrazinok acilezésénél a régió-szelektivitás szabályozása. A találmányunk szerinti eljárás hatásos eljárás hidrazinok szelektív monoacilezésére monoalkilezett hidrazinokkal, amelynek során a helyettesíthetetlen nitrogénatomot acilezzük.

A találmány szerinti eljárásban a hidrazint vagy a monoalkilezett hidrazint triklór-metil-aril-ketonnal reagáltatjuk, és így a kívánt monoacilezett hidrazin-származékot kapjuk.

A találmányunk tárgya tehát eljárás az (I) általános képletű monoacilezett hidrazin-származék előállítására, amely szerint a (II) általános képletű hidrazint vagy a megfelelő hidrazin-hidrátot vagy hidrazin-sót a (III) általános képletű

triklór-metil-aril-ketonnal reagáltatjuk. A képletekben

R jelentése hidrogénatom vagy C_1-C_6 alkilcsoport, és

Aril jelentése 1-3-szorosan hidrogénatommal, halogénatommal,

C_1-C_6 alkil-, C_1-C_6 -alkoxi-, halogén- C_1-C_6 -alkil- vagy

halogén- C_1-C_6 -alkoxicssoporttal helyettesített fenilcsoport

vagy naftilcsoport.

Az alkilcsoport lehet egyenes vagy elágazó szénláncú csoport, például C_1-C_6 alkilcsoport, így metil-, etil-, n-propil-, n-butil-, izopropil-, terc-butil- vagy neopentilcsoport, az alkoxicssoport lehet például C_1-C_6 alkoxicssoport, így metoxicssoport. A halogénatom bróm-, klór-, fluor- vagy jódatomot jelent. A halogén-alkilcsoport például halogén- C_1-C_6 -alkilcsoport, így trifluor-metil-csoport. A halogén-alkoxi-csoport például halogén- C_1-C_6 -alkoxi-csoport, így trifluor-metoxi-csoport.

R jelentése előnyösen terc-butil-csoport, és Aril jelentése előnyösen 4- $(C_1-C_6$ -alkil)-fenil-, 2,3-di- C_1-C_6 -alkil-fenil-, 4-halogén-fenil-, 2- C_1-C_6 -alkil-3- C_1-C_6 -alkoxi-fenil-, 2- C_1-C_6 -alkil-3-halogén-fenil-, 2,3-dihalogén-fenil-, 2-halogén-3- C_1-C_6 -alkil-fenil-, 2,3-di- C_1-C_6 -alkoxi-fenil-, 2-halogén-3- C_1-C_6 -alkoxi-fenil- vagy 2,3,5-tri- C_1-C_6 -alkil-fenil-csoport.

Különösen előnyösen Aril jelentése 4-etil-fenil-, 4-klór-fenil-, 2,3-dimetil-fenil-, 2-metil-3-metoxi-fenil-, 4-metil-fenil-, 4-n-propil-fenil-, 2-metil-3-klór-fenil-, 2,3-dimetoxi-fenil-, 2-metil-3-bróm-fenil-, 2-metil-3-fluor-fenil-, 2,3-diklór-fenil-, 2-fluor-3-klór-fenil-,

2,3-difluor-fenil-, 4-izopropil-fenil-, 2-klór-3-metil-fenil-, 2-bróm-3-metil-fenil-, 2-klór-3-metoxi-fenil-, 2-etil-3-klór-fenil-, 2-fluor-3-metil-fenil- vagy 2,3-dimetil-5-izopropil-fenil-csoport.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott hidrát lehet hidrazin-hidrát, ezenkívül metil-hidrazin vagy hidrazinsó, így terc-butil-hidrazin-hidroklorid. További sók lehetnek a hidrazin-szulfát vagy a hidrazin-hidrohalogenid, így a hidrazin-hidroklorid. Ha hidrazinsót használunk, ekvivalens mennyiségű bázist is adunk a reakcióelegyhez a szabad hidrazin előállítása céljából. A bázis lehet például kálium-karbonát, nátrium-acetát, nátrium-metoxid, nátrium-etoxid, trietil-amin és nátrium-hidroxid. Előnyösen bázis a nátrium-hidroxid.

A reakciót különböző oldószerekben, így metanolban, etanolban, izopropanolban, xilolban, vízben, etil-acetátban, toluolban vagy metilén-kloridban folytathatjuk le. Előnyös oldószerek az aprotikus oldószerek, így a xilol, a toluol és a metilén-klorid.

A reakciót előnyösen atmoszférikus nyomáson folytatjuk le.

A reakcióhőmérséklet mintegy 10 °C és mintegy 100 °C közötti, előnyösen mintegy 20 °C és mintegy 50 °C közötti.

A következő példákkal találmányunkat szemléltetjük bármilyen korlátozás nélkül.

Példák

1. példa

1-(4-Etil-benzoil)-2-terc-butil-hidrazin előállítása

Terc-butil-hidrazin-hidrokloridnak (6,36 g, 50 mmól), 5,3 g víznek, 20 ml metilén-kloridnak és 4,0 g 50 %-os nátrium-hidroxid-oldatnak (50 mmól) az elegyéhez nitrogén légkörben hozzá-csepegtetünk szobahőmérsékleten 12 perc alatt a,a,a-triklór-4-etil-acetofenont (13,88 g, 95,2 %-os tisztaság, 52,5 mmól). A reakcióelegyet szobahőmérsékleten keverjük 5,75 órán át, majd hozzáadunk 0,4 g további nátrium-hidroxid-oldatot, és a reakcióelegyet egy éjszakán át keverjük. A kapott reakcióelegyet vízzel elegyítjük, a fázisokat elválasztjuk. A metilén-kloridos fázist kétszer vízzel mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk, szűrjük, és vákuumban bepároljuk, így 10,24 g (93 %) halványsárga szilárd anyagot kapunk. A kapott termék 92,5 %-ban 1-(4-etil)-benzoil-1-terc-butil-hidrazin és 0,3 %-nál kisebb mennyiségben az 1-(4-etil)-benzoil-2-terc-butil-hidrazin izomert és 0,3 %-nál kisebb mennyiségben az 1,2-di-(4-etil)-benzoil-1-terc-butil-hidrazin izomert tartalmazza.

2. példa**1-(4-Klór-benzoil)-2-metil-hidrazin előállítása**

Metil-hidrazinnak (1,63 g, 34,6 mmól) és 55 ml toluolnak az elegyéhez nitrogén légkörben a,a,a-triklór-4-klór-acetofenont (8,55 g, 97,9 %-os tisztaság, 34,6 mmól) csepegtetünk, és a reakcióelegyet 2,75 órán át szobahőmérsékleten keverjük. A kapott iszapot szűrjük, a szilárd anyagot toluollal mossuk és szárítjuk, így 3,82 g (70 %) 1-(4-klór-benzoil)-2-metil-hidrazint kapunk. Op.: 129,5 - 131 °C (irodalmi op.: 132-133 °C, Meyer, R.F., J. Heterocyclic Chem., 1965, 2, 305).

Az 1. és 2. példában alkalmazott reakciókörülményeket használva állítjuk elő az 1. táblázatban felsorolt vegyületeket. Ahol a reakciókörülmények különböznek, azt jelöljük a táblázatban. A kapott reakciótermékeket vagy a reakcióelegyből történő szűréssel, vagy savval való extrahálással, majd semlegesítéssel és a terméknek vizes fázisból való extrahálásával izoláljuk. A megadott olvadáspont-értékeket az izolált vegyületre adtuk meg, ezeket már átkristályosítással tovább nem tisztítottuk.

1. táblázat

Példa száma	Aril	R	Oldószer	A termék izolálásának módja	Kitermelés	Op.	op.	Irodalmi
			Reakció hőmérséklet			(°C)	(°C)	
3.	fenil	CH ₃	toluol	extrakció	73	79,5-82	85-86 ¹	
			RT ²				86-88 ³	
4.	fenil	H	toluol	szűrés	77	111,5-112,5	112,5 ³	
			RT					
5.	fenil	C(CH ₃) ₃	toluol	extrakció	75	93,5-94,5	94-95 ⁴	
			40 °C					
6.	4-etil-	CH ₃	toluol	extrakció	81	65-71		
	-fenil		RT					
7.	4-etil-	C(CH ₃) ₃	toluol	szűrés	76			
	-fenil		40 °C					

1. Meyer, R.F., J. Heterocyclic Chem., 1965, 2, 305
2. RT = szobahőmérséklet
3. Smith, P. A.S., "Derivatives of Hydrazine and other Hydronitrogens having N-N-bonds" Benjamin/Cummings Publishing Company, Reading, M.A., 1983, 83. old.
4. MacLeay és mtsai., 4 008 273 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás

4 008 273

Az 1. és 2. példában leírt reakciókörülményeket használva állítjuk elő a 8-26. példa szerinti vegyületeket, amelyeket a 2. táblázatban sorolunk fel.

2. táblázat

Példa száma	Aril	R	Oldószer Reakció- hőmérséklet
8.	fenil	CH ₃	xilol RT
9.	2,3-dimetil- -fenil	C(CH ₃) ₃	toluol 40 °C
10.	2-metil-3- -metoxi-fenil	C(CH ₃) ₃	toluol 40 °C
11.	4-metil-fenil	C(CH ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂ /NaOH RT
12.	4-n-propil-fenil	C(CH ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂ /NaOH RT
13.	2-metil-3-klór- -fenil	C(CH ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂ /NaOH RT
14.	2,3-dimetoxi- -fenil	C(CH ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂ /NaOH RT
15.	2-metil-3-bróm- -fenil	C(CH ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂ /NaOH RT
16.	2-metil-3-fluor- -fenil	C(CH ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂ /NaOH RT

2. táblázat
(folytatás)

Példa száma	Aril	R	Oldószer Reakció- hőmérséklet
17.	2,3-diklór- -fenil	$C(CH_3)_3$	$CH_2Cl_2/NaOH$ RT
18.	2-fluor-3-klór- -fenil	$C(CH_3)_3$	$CH_2Cl_2/NaOH$ RT
19.	2,3-difluor- -fenil	$C(CH_3)_3$	toluol RT
20.	4-izopropil- -fenil	$C(CH_3)_3$	toluol RT
21.	2-klór-3-metil- -fenil	$C(CH_3)_3$	toluol RT
22.	2-bróm-3-metil- -fenil	$C(CH_3)_3$	toluol RT
23.	2-klór-3-metoxi- -fenil	$C(CH_3)_3$	toluol RT
24.	2-etil-3-klór- -fenil	$C(CH_3)_3$	toluol RT
25.	2-fluor-3-metil- -fenil	$C(CH_3)_3$	toluol RT
26.	2,3-dimetil- 5-izopropil-fenil	$C(CH_3)_3$	$CH_2Cl_2/NaOH$ RT

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (I) általános képletű monoacilezett hidrazinok - a képletben

R jelentése hidrogénatom vagy C_1-C_6 alkilcsoport, és

Aril jelentése 1-3-szorosan hidrogénatommal, halogénatommal,

C_1-C_6 alkil-, C_1-C_6 -alkoxi-, halogén- C_1-C_6 -alkil- vagy

halogén- C_1-C_6 -alkoxicsoporttal helyettesített fenilcsoport

vagy naftilcsoport -

előállítására, azzal jellemezve, hogy a (II) általános képletű hidrazint - a képletben R jelentése a tárgyi körben megadott -

vagy a megfelelő hidrazin-hidrátot vagy hidrazinsót a (III)

általános képletű triklór-metil-aril-ketonnal - a képletben

Aril jelentése a tárgyi körben megadott - reagáltatjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás R helyén C_1-C_6 alkilcsoportot, terc-butil-csoportot vagy metilcsoportot tartalmazó

(I) általános képletű vegyületek előállítására, azzal

jellemezve, hogy megfelelően helyettesített kiindulási vegyületeket alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás Aril helyén 4- C_1-C_6 alkil-fenil-, 4-etil-fenil-, 4-metil-fenil-, 4-n-propil-fenil-, 4-izopropil-fenil-, 2,3-di- C_1-C_6 -alkil-fenil-, 2,3-dimetil-fenil-, 2- C_1-C_6 -alkil-3- C_1-C_6 -alkoxi-fenil-, 2-metil-3-metoxi-fenil-, 4-halogén-fenil-, 4-klór-fenil-, 2,3-dihalogén-fenil-, 2,3-diklór-fenil-, 2,3-difluor-fenil-, 2-fluor-3-klór-fenil-, 2- C_1-C_6 -alkil-3-halogén-fenil-, 2-metil-3-klór-fenil-, 2-metil-3-bróm-fenil-, 2-metil-3-fluor-fenil-,

2-etil-3-klór-fenil-, 2,3-di-C₁-C₆-alkoxi-fenil-, 2,3-dimetoxi-fenil-, 2-halogén-3-C₁-C₆-alkil-fenil-, 2-klór-3-metil-fenil-, 2-bróm-3-metil-fenil-, 2-fluor-3-metil-fenil-, 2,3,5-tri-C₁-C₆ alkil- vagy 2,3-dimetil-5-izopropil-fenil-csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására, azzal jellemezve, hogy megfelelően helyettesített kiindulási vegyületeket alkalmazunk.

4. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy hidrazinként hidrazin-hidrátot vagy metil-hidrazint alkalmazunk.

5. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy hidrazinként hidrazinsót alkalmazunk, és a reakcióelegyhez a szabad hidrazin előállítása céljából ekvivalens mennyiségű bázist, előnyösen kálium-karbonátot, nátrium-acetátot, nátrium-metoxidot, nátrium-etoxidot vagy trietil-amint, különösen nátrium-hidroxidot adunk.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy hidrazinsóként butil-hidrazin-hidrokloridot, hidrazin-szulfátot vagy hidrazin-hidrohalogenidet, előnyösen hidrazin-hidrokloridot használunk.

7. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az eljárást oldószerben, előnyösen metanolban, etanolban, izopropanolban, vízben vagy etil-acetátban, különösen xilolban, toluolban vagy metilén-kloridban folytatjuk le.

8. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az eljárást 10 °C és 100 °C között, előnyösen 20 °C és 50 °C között folytatjuk le.

A meghatalmazott:

 
Sz. István Kft.

+ 1 db az ér
kérdező

3979/91

60225

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

14357

1/1



