

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.IX.1963 (P 117 194)

Pierwszeństwo: 09.I.1963 Wielka
Brytania

Opublikowano: 15.X.1970.

Kl. 12 o, 14

MKP C 07 c, 121/52

UKD

Właściciel patentu: May and Baker Limited, Dagenham (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych benzonitrylu
wykazujących właściwości chwastobójcze

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych benzonitrylu wykazujących właściwości chwastobójcze, o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, R_3 oznacza atom chlorowca, R_4 oznacza kowalencyjnie związany atom wodoru lub niższą grupę acylową wprowadzoną od niepodstawionego alifatycznego kwasu karboksylowego o 1–4 atomach węgla albo jon metalu alkalicznego, jon amoniowy lub jon organicznej aminy, a R_5 oznacza grupę nitrową, przy czym co najmniej jeden z symboli R_1 i R_2 oznacza atom wodoru, ale oba równocześnie nie oznaczają atomów wodoru.

Sposób według wynalazku polega na tym, że nitruje się związki o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, a X_2 oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy albo niższą grupę acylową i jeżeli w otrzymanym związku X_2 oznacza niższy rodnik alkilowy, wówczas grupę — OX_2 w tym związku przeprowadza się w grupę wodorotlenową, a jeżeli w związku otrzymanym po procesie nitrowania X_2 oznacza grupę acylową, wówczas grupę — OX_2 w tym związku ewentualnie przeprowadza się w grupę wodorotlenową.

Zgodnie z odmianą sposobu według wynalazku, związki o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się przez odwadnianie oksymu o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 , R_2 , R_3 i X_2 mają wyżej podane zna-

2

czenie, a Z oznacza atom wodoru lub grupę acylową i jeżeli X_2 oznacza niższy rodnik alkilowy, wówczas w otrzymanym nitrylu przekształca się grupę — OX_2 w grupę wodorotlenową, a jeżeli w otrzymanym nitrylu X_2 oznacza grupę acylową, wówczas grupę — OX_2 ewentualnie przekształca się w grupę wodorotlenową.

Druga odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że chlorowcuje się nitryl kwasu 5-nitro-4-hydroksybenzoesowego, a według trzeciej odmiany tego sposobu acyluje się nitryl kwasu 4-hydroksybenzoesowego o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, przeprowadzając grupę wodorotlenową w grupę o wzorze R_4O , w którym R_4 ma wyżej podane znaczenie.

Ostatnia wreszcie odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że nitryl o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_5 mają wyżej podane znaczenie przeprowadza się w znany sposób w jego sól z metalem alkalicznym, w sól amoniową lub w sól z organiczną aminą.

Aminami szczególnie nadającymi się do wytwarzania takich soli są: mono-, dwu- i trójmetyloamina, mono-, dwu- i trójetyloamina, oktyloamina, dwuoktyloamina, trój-(3,5,5-trójmetyloheksylo)-amina, trójbutyloamina i morfolina.

Stwierdzono, że spośród pochodnych benzonitrylu o wzorze 1, w którym R_4 oznacza grupę acylową, związkami o najlepszych właściwościach chwastobójczych są te, w których R_4 oznacza grupę acylo-

wą pochodzącą od alifatycznego kwasu karboksylowego, korzystnie zawierającą 1–4 atomów węgla. Szczególnie odpowiednimi są grupy acylowe pochodzące od kwasów o ogólnym wzorze LCOOH , w którym L oznacza rodnik alkilowy o 1–3 atomach węgla, zwłaszcza grupy pochodzące od kwasu octowego, propionowego i n-masłowego. Grupy acylowe R_4 mogą też być wyprowadzane od kwasów nienasyconych, na przykład od kwasu krotonowego.

Szczególnie cenne właściwości chwastobójcze mają te związki o wzorze 1, w którym jeden z symboli R_1 i R_2 oznacza atom wodoru, a drugi atom chlorowca, na przykład związki 3-chlorowco-5-nitrowe, a zwłaszcza te, w których R_4 oznacza atom wodoru, jon metalu alkalicznego, jon amoniowy albo jon organicznej aminy. Środki chwastobójcze, zawierające jako substancję czynną związki o ogólnym wzorze 1, są omówione w opisie patentowym nr 60 491.

Poniżej opisano szczegółowo sposób prowadzenia procesu według wynalazku, przy czym w zależności od tego, jakie podstawniki mają występować w produkcie końcowym o wzorze 1, stosuje się różne metody syntezy. Gdy R_4 oznacza atom wodoru, wówczas związek o ogólnym wzorze 5, w którym R_3 i X_2 mają wyżej podane znaczenie, a R_1' i R_2' oznaczają atomy wodoru lub jeden z tych symboli oznacza atom wodoru, a drugi atom chlorowca, poddaje się w znany sposób nitrowaniu i ewentualnie odalkilowywaniu, na przykład za pomocą tróchloru glinu lub chlorowodoru pirydyny, albo odacylowywaniu. W zależności od sposobu prowadzenia reakcji odacylowywanie można niekiedy prowadzić równocześnie z nitrowaniem. Proces odacylowywania może być prowadzony znanymi metodami, takimi jak hydroliza, transestryfikacja w kwaśnym środowisku za pomocą odpowiedniego alkoholu, na przykład etanolu, aminoliza za pomocą aminy, na przykład dwuetanoloaminy, w środowisku alkoholu, takiego jak etanol.

Hydrolizę należy prowadzić w warunkach łagodnych, aby nie spowodować równocześnie hydrolizy grupy cyjanowej. Korzystnie prowadzi się hydrolizę w środowisku alkalicznym, utrzymując mieszaninę reakcyjną w stanie wrzenia w ciągu krótkiego czasu w obecności rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego w alkoholu, na przykład w etanolu. Reakcję nitrowania prowadzi się za pomocą kwasu azotowego w obecności kwasu octowego w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, korzystnie w temperaturze 50–60°C. Ponieważ nitrowanie jest reakcją egzotermiczną, przeto początkowo dodaje się środek nitrujący w małej ilości i po osiągnięciu żądanej temperatury, reguluje się prędkość dodawania tak, aby utrzymać tę temperaturę bez zewnętrznego ogrzewania.

Pochodne benzonitrylu o wzorze 5 wytwarza się przez dwuazowanie odpowiedniej pochodnej aniliny i następnie reakcję z cyjankiem miedziowo- lub niklowo-sodowym, lub potasowym albo z cyjankiem sodowym lub potasowym, a także z odpowiedniego oksymu w sposób analogiczny do opisanego niżej. Mianowicie oksym o ogólnym wzorze 6, w którym R_3 , X_2 , R_1' i R_2' mają wyżej podane znaczenie, przeprowadza się w nitryl i ewentualnie

odacylowuje otrzymany produkt w sposób opisany wyżej.

Odwodnienie oksymu prowadzi się znanymi metodami, na przykład przez traktowanie bezwodnikiem kwasu, takiego jak kwas octowy lub chlorkiem tionylu albo pięciotlenkiem fosforu, lub też w fazie par. Odwodniony produkt poddaje się procesowi odalkilowania lub odacylowania, prowadzonemu również znanymi metodami, na przykład wyżej podanymi.

Korzystnie stosuje się chlorek tionylu lub bezwodnik kwasu octowego i następnie ewentualnie przeprowadza hydrolizę. Jeżeli X_2 we wzorze 6 oznacza atom wodoru i reakcję prowadzi się za pomocą bezwodnika kwasowego, na przykład bezwodnika kwasu octowego, wówczas otrzymany produkt zawiera w pozycji 4 grupę acyloksylową i grupę tę usuwa się następnie drogą hydrolizy.

Stosowane jako produkty wyjściowe oksymy o wzorze 6 wytwarza się na drodze reakcji pochodnych aldehydu benzoowego o ogólnym wzorze 7, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, z hydroksyloaminą. Hydroksyloaminę można stosować w postaci chlorowodoru i reakcję prowadzi się korzystnie w obecności zasady lub też można wytwarzać hydroksyloaminę w środowisku reakcji, stosując węglan lub wodorowęglan sodowy i azotyn sodowy oraz dwutlenek siarki, po czym przeprowadza się hydrolizę.

Związki o ogólnym wzorze 7 można wytwarzać przez nitrowanie odpowiadających im pochodnych aldehydu benzoowego niepodstawionych w pozycji 5, przy czym proces nitrowania prowadzi się w sposób opisany wyżej przy omawianiu nitrowania chlorowcobenzonitryli o wzorze ogólnym 6. Jeżeli zaś X_2 we wzorze 7 oznacza atom wodoru i oba symbole R_1' i R_2' oznaczają atomy wodoru, wówczas związki takie wytwarza się przez chlorowcowanie aldehydu 4-hydroksy-5-nitrobenzoowego. Proces chlorowcowania prowadzi się znanymi sposobami, na przykład metodą Auwers i Reis (Ber. 1896, 29, 2355). Aldehyd 4-hydroksy-5-nitrobenzoowy wytwarza się na przykład przez nitrowanie aldehydu 4-hydroksybenzoowego, korzystnie za pomocą kwasu azotowego w obecności kwasu octowego, metodą opisaną przez Paala (Ber. 1895, 28, 2413).

Jeżeli jako produkt wyjściowy stosuje się nitryl kwasu 5-nitro-4-hydroksybenzoowego, w którym oba symbole R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru, wówczas związek ten poddaje się chlorowcowaniu. Chlorowcowanie można prowadzić znanymi sposobami, na przykład działając roztworem chlorowca w rozpuszczalniku organicznym, takim jak chloroform, kwas octowy lub etanol, metodą opisaną przez Berg i Newberry (J. Chem. Soc., 1949, str. 642), ewentualnie w obecności katalizatora, takiego jak chlorek żelowy, albo działając chloranem potasowym lub sodowym w obecności kwasu solnego lub podbrominu sodowego albo potasowego lub też działając mieszaniną chlorku siarki, chlorku siarczyny i chlorku glinowego. Wprowadzanie jodu dokonuje się korzystnie za pomocą mieszaniny jodku sodowego lub potasowego z jodanem sodowym lub potasowym, albo za pomocą monochlorku jodu w rozpuszczalniku takim jak lodowaty kwas octowy. Ten ostatni

sposób umożliwia pełne wykorzystanie jodu. Można też wprowadzać jod działając jodkiem metalu alkalicznego w obecności środka utleniającego.

Gdy R_4 oznacza grupę acylową, wówczas 4-hydroksybenzonitryle o wzorze 1, w którym R_4 oznacza atom wodoru, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się acylowaniu przez reakcję ze zdolnym do reakcji związkiem zawierającym niższą grupę acylową, która ma być wprowadzona, na przykład z halogenkiem kwasowym, zwłaszcza z chlorkiem lub z bezwodnikiem kwasowym.

Acylowanie prowadzi się znanymi metodami. Jedną z nich polega na działaniu bezwodnikiem kwasowym w obecności małej ilości środka kondensującego, takiego jak stężony kwas siarkowy, albo bezwodnikiem kwasowym i metalem alkalicznym, takim jak sód lub potas albo solą odpowiedniego kwasu. Druga metoda polega na działaniu halogenkiem kwasowym, na przykład chlorkiem, w obecności trzeciorzędowej zasady, takiej jak pirydyna, albo w obecności czwartorzędowej soli amoniowej, takiej jak halogenek czteroalkiloamoniowy, na przykład chlorek czterometyloamoniowy. Jeżeli jako środek kondensujący stosuje się pirydynę, to równocześnie może ona stanowić rozpuszczalnik dla reagentów. Jeżeli R_4 oznacza grupę acetylową, wówczas grupę tę wprowadza się działając na związek o wzorze 1, w którym R_4 oznacza atom wodoru, octanem izopropenylu, ewentualnie w obecności kwasu octowego.

Środki stosowane w powyższych reakcjach do acylowania pochodnych 4-hydroksybenzonitrylu o wzorze 1, w którym R_4 oznacza atom wodoru, można wytwarzać znanymi metodami, na przykład przez traktowanie odpowiedniego kwasu monokarboksylowego chlorkiem tionylu.

Pochodne benzonitrylu o ogólnym wzorze 1, w którym R_4 oznacza jon metalu alkalicznego, jon amoniowy lub jon aminy organicznej, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się korzystnie w ten sposób, że pochodną benzonitrylu o wzorze 1, w którym R_4 oznacza atom wodoru, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze stechiometryczną ilością metalu alkalicznego, alkoholanu, wodorotlenku, węglanu lub wodorowęglanu metalu alkalicznego, amoniaku, wodorotlenku amoniowego lub aminy. Reakcję prowadzi się w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak woda, niższy alkohol alifatyczny, na przykład metanol lub etanol, albo mieszaniny tych rozpuszczalników.

W przypadku wytwarzania soli z metalami alkalicznymi korzystnie postępuje się w ten sposób, że 4-hydroksybenzonitryl o wzorze 1 rozpuszcza się w wodnym roztworze zawierającym niewielki nadmiar wodorotlenku metalu alkalicznego, węglanu lub wodorowęglanu metalu alkalicznego i wysala otrzymaną sól za pomocą halogenku metalu alkalicznego, na przykład chlorku. Można również 4-hydroksybenzonitryl o wzorze 1 traktować stechiometryczną ilością alkoholanu metalu alkalicznego w odpowiednim alkoholu, na przykład metanolanu sodowego w metanolu lub etanolanu sodowego w etanolu. Niekiedy sól wydziela się z mieszaniny alkoholowej i otrzymuje się ją przez odsączenie. Można też wy-

dzielać sól metalu alkalicznego odparowując rozpuszczalnik.

W przypadku wytwarzania soli z amoniakiem i lotnymi aminami, zawieszinę 4-hydroksybenzonitrylu w etanolu traktuje się nadmiarem roztworu amoniaku lub lotnej aminy w etanolu i otrzymaną sól wytrąca się z mieszaniny i odsącza. W przypadku wytwarzania soli z nielotnymi aminami, równoważne ilości 4-hydroksybenzonitrylu o wzorze 1 i aminy miesza się w środowisku metanolu i następnie odparowuje rozpuszczalnik.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w niżej podanych przykładach.

Przykład I. 2 ml mieszaniny zawierającej 9 ml stężonego kwasu azotowego i 12,5 ml lodowatego kwasu octowego dodaje się do roztworu 15,5 g nitrylu kwasu 3-chloro-4-hydroksybenzoesowego [otrzymanego metodą Biltza, Ber. (1904), 37, 4034] w 37,5 ml lodowatego kwasu octowego w temperaturze 35°C i łagodnie ogrzewa do temperatury 50°C, przy czym mieszanina nabiera ciemnego zabarwienia i rozpoczyna się reakcja. Następnie dodaje się pozostałą część mieszaniny kwasu octowego z kwasem octowym, regulując prędkość dodawania tak, aby otrzymać temperaturę mieszaniny reakcyjnej 55–60°C. Dodawaniu mieszaniny nitrującej towarzyszy szybkie wydzielanie się stałej substancji. Po zakończeniu dodawania mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się 500 ml wody, odsącza, przemywa osad wodą i suszy. Otrzymuje się 19,3 g nitrylu kwasu 3-chloro-5-nitro-4-hydroksybenzoesowego o barwie żółtej i o temperaturze topnienia 152–154°C.

Przykład II. Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, lecz stosując 9,9 g 3-bromo-4-hydroksybenzonitrylu [wytworzonego według Auwersa i Reisa, Ber. (1896), 29, 2359], otrzymuje się 10,5 g 3-bromo-5-nitro-4-hydroksybenzonitrylu, który po przekrystalizowaniu z wodnego roztworu etanolu topnieje w temperaturze 164–165°C.

Przykład III. Roztwór 16,4 g 5-nitro-4-hydroksybenzonitrylu [wytworzonego według Borsche, Ber. (1917), 50, 1354] i 4 g wodorotlenku sodowego w 100 ml wody ogrzewa się do temperatury 50°C z 11 g jodku potasowego i 7 g jodanu potasowego i dodaje do mieszaniny zawierającej 750 ml etanolu, 50 ml wody i 4 ml stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 80°C, a następnie ochładza do temperatury 0°C. Sól potasową 3-jodo-5-nitro-4-hydroksybenzonitrylu (30 g) odsącza się, przemywa wodą i suszy. Roztwór wodny tej soli zakwasza się rozcieńczonym kwasem siarkowym, a wytrąconą substancję odsącza, przemywa wodą i przekrystalizowuje z wodnego roztworu etanolu, otrzymując 3-jodo-5-nitro-4-hydroksybenzonitryl, o temperaturze topnienia 135–136°C.

Przykład IV. Roztwór 87 g 2,5-dwuchloro-4-etoksyaniliny, wytworzonej według Reverdin i Düring, Ber. (1899), 32, 154 w mieszaninie stężonego 100 ml kwasu solnego i 1150 ml wody miesza się i gwałtownie oziębia do temperatury 5°C. Do powstałej zawiesiny chlorowodoru 2,5-dwuchloro-4-etoksyaniliny dodaje się 45 ml stężonego kwasu solnego i następnie dwuazuje w temperaturze 5–

10°C przez dodawanie mieszając w ciągu ponad 20 minut roztworu 30 g azotynu sodowego w 200 ml wody. Roztwór otrzymanej soli dwuazoniowej dodaje się mieszając w ciągu ponad 30 minut do roztworu cyjanku miedziowopotasowego. Po zakończeniu dodawania mieszaninę miesza się w temperaturze 60–70°C w ciągu 30 minut, oziębia i przesącza. Substancję stałą ekstrahuje się zimnym benzenem (5 × 250 ml), a połączone wyciągi benzenowe zadaje węglem drzewnym i odparowuje do sucha. Pozostałość przekrystalizowuje się z 1000 ml nafty o temperaturze wrzenia 80–80°C, otrzymując 49 g 2,5-dwuchloro-4-etoksybenzonitrylu o temperaturze topnienia 102–103°C.

Roztwór cyjanku miedziowopotasowego stosowany w powyższej reakcji wytwarza się przez stopniowe dodawanie roztworu 130 g cyjanku potasowego w 270 ml wody do roztworu 115 g pięciowodzianu siarczanu miedziowego w 300 ml wody w temperaturze 70°C.

Mieszaninę 10 g 2,5-dwuchloro-4-etoksybenzonitrylu, 10 g tróchlorku glinu i 25 ml bezwodnego toluenu utrzymuje się w temperaturze 130°C w ciągu 3 godzin. Następnie mieszaninę oziębia się, zadaje lodem i nadmiarem stężonego kwasu solnego i ekstrahuje eterem. Połączone wyciągi eterowe odparowuje się do sucha, a pozostałość ekstrahuje roztworem kwaśnego węglanu sodowego. Po zakwaszeniu wyciągów kwasem solnym otrzymuje się 6,5 g surowego 2,5-dwuchloro-4-hydroksybenzonitrylu o temperaturze topnienia 199–201°C.

Produkt ten następnie rozpuszcza się w roztworze kwaśnego węglanu sodowego. Roztwór wytrąsa się z węglem drzewnym, przesącza i przesącza zakwasza kwasem solnym. Wytrącony osad przemycza się wodą i suszy otrzymując 5,3 g 2,5-dwuchloro-4-hydroksybenzonitrylu o temperaturze topnienia 205–206°C.

Mieszaninę 3,5 ml stężonego kwasu azotowego i 7 ml lodowatego kwasu octowego dodaje się do roztworu 6,8 g 2,5-dwuchloro-4-hydroksybenzonitrylu w 300 ml lodowatego kwasu octowego i pozostawia w temperaturze pokojowej w ciągu 72 godzin. Następnie odparowuje się do sucha w temperaturze 40°C pod ciśnieniem 20 mm Hg i pozostałość przekrystalizowuje z 500 ml wody. Otrzymuje się 5 g nitrylu kwasu 5-nitro-3,6-dwuchloro-4-hydroksybenzoowego o temperaturze topnienia 177–178°C.

Przykład V. Mieszaninę 19,9 g nitrylu kwasu 3-chloro-5-nitro-4-hydroksybenzoowego, wytworzonego w sposób opisany w przykładzie I, 100 ml bezwodnika octowego i 1 g octanu sodowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, a następnie chłodzi do temperatury poniżej 30°C i wlewa do 500 ml wody z lodem. Wytrąconą substancję stałą odsącza się, przemycza 100 ml wody i suszy w temperaturze 50°C, po czym rozpuszcza w 30 ml etanolu i wytrąca dodając 10 ml wody i ponownie rozpuszcza w 35 ml acetonu i wytrąca dodając 15 ml wody. Otrzymuje się 16,5 g nitrylu kwasu 3-chloro-5-nitro-4-acetoksybenzoowego w postaci kryształków o barwie kremowej i o temperaturze topnienia 81–83°C.

Przykład VI. Mieszaninę 0,5 g 3-jodo-5-nitro-4-hydroksybenzaldehydu i 3 ml chlorku tionylu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Nadmiar chlorku tionylu odparowuje się pod ciśnieniem zmniejszonym za pomocą pompy wodnej, a pozostałość przekrystalizowuje z metanolu, otrzymując 0,3 g nitrylu kwasu 3-jodo-5-nitro-4-hydroksybenzoowego o temperaturze topnienia 135–136°C. Produkt ten zmieszany z substancją wytworzoną według przykładu III nie wykazuje obniżenia się temperatury topnienia.

3-jodo-5-nitro-4-hydroksybenzaldehyd, stosowany jako substancja wyjściowa, wytwarza się w sposób następujący: mieszaninę 10,02 g 3-nitro-4-hydroksybenzaldehydu (wytworzonego na przykład według Paal, Ber. 1895, 28, 2413), 4,4 g wodorotlenku potasowego, 8,4 g jodku potasowego, 5,5 g jodanu potasowego (5,5 g) i 210 ml wody ogrzewa się do temperatury 30–60°C aby spowodować rozpuszczenie wszystkich składników. Gorący roztwór wkrapla się mieszając w ciągu ponad 1 godziny do roztworu 38 ml etanolu i 54 ml stężonego kwasu siarkowego. Podczas dodawania roztworu i przez następne 3 godziny mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 50–55°C.

Następnie dodaje się małą ilość (około 1 g) piro-siarczanu sodowego, w celu usunięcia nadmiaru jodu, po czym mieszaninę reakcyjną oziębia się za pomocą lodu do temperatury poniżej 20°C i odsącza substancję stałą. Po przekrystalizowaniu z około 50 ml wrzącego etanolu otrzymuje się 6,1 g 3-jodo-5-nitro-4-hydroksybenzaldehydu o temperaturze topnienia 156–158°C. Roztwór 5,58 g 3-jodo-5-nitro-4-hydroksybenzaldehydu i 2,4 g wodorotlenku sodowego w 16 ml wody ogrzewa się do temperatury około 70°C i dodaje mieszaninę 2,1 g chlorowodoru hydroksylaminy w 2,5 ml wody. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze około 70°C w ciągu 30 minut, a następnie oziębia za pomocą lodu. Wykryształizowaną sól sodową żądanego produktu odsącza się, tworzy z niej zawiesinę w 50 ml wody i zakwasza 2 n kwasem octowym (około 20 ml). Wytworzoną w ten sposób substancję odsącza się i przekrystalizowuje z około 40 ml etanolu otrzymując 5,35 g 3-jodo-5-nitro-4-hydroksybenzaldehydu o temperaturze topnienia 170–171°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych benzonitrylu wykazujących właściwości chwastobójcze, będących związkami o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, R_3 oznacza atom chlorowca, R_4 oznacza kowalencyjnie związany atom wodoru, nitro- lub grupę acylową wyprowadzoną od niepodstawionego alifatycznego kwasu karboksylowego o 1–4 atomach węgla albo jon metalu alkalicznego, jon amoniowy lub jon organicznej aminy, a R_5 oznacza grupę nitrową, przy czym co najmniej jeden z symboli R_1 i R_2 , lecz nie oba równocześnie, oznacza atom wodoru, mianowicie tym, że nitruje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają

wyżej podane znaczenie, a X_2 oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy albo niższą grupę acylową i jeżeli w otrzymanym związku X_2 oznacza niższy rodnik alkilowy, wówczas grupę $-OX_2$ w tym związku przeprowadza się w grupę wodorotlenową, a jeżeli w związku otrzymanym po procesie nitrowania X_2 oznacza grupę acylową, wówczas grupę $-OX_2$ w tym związku ewentualnie przeprowadza się w grupę wodorotlenową.

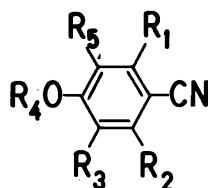
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna** tym, że odwadnia się oksym o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 , R_2 , R_3 i X_2 mają znaczenie podane w zastrz. 1, a Z oznacza atom wodoru lub grupę acylową i jeżeli X_2 oznacza niższy rodnik alkilowy, wówczas w otrzymanym nitrilu przekształca się grupę $-OX_2$ w grupę wodorotlenową, a jeżeli w otrzymanym nitrilu X_2 oznacza grupę acylową,

wówczas grupę $-OX_2$ ewentualnie przekształca się w grupę wodorotlenową.

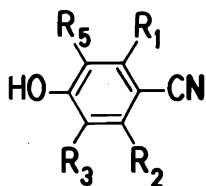
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna** tym, że chlorowcuje się nitril kwasu 5-nitro-4-hydroksybenzoesowego.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna** tym, że acyluje się nitril kwasu 4-hydroksybenzoesowego o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_5 mają znaczenie podane w zastrz. 1, przeprowadzając grupę wodorotlenową w grupę o wzorze R_4O , w którym R_4 ma znaczenie podane w zastrz. 1.

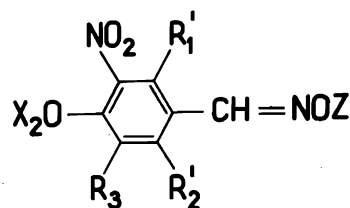
5. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna** tym, że nitril kwasu 4-hydroksybenzoesowego o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_5 mają znaczenie podane w zastrz. 1, przeprowadza się w jego sól z metalem alkalicznym, w sól amoniową lub w sól z organiczną aminą.



Wzór 1



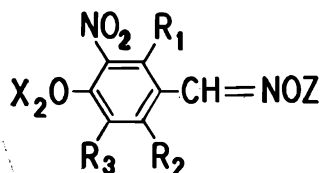
Wzór 4



Wzór 6



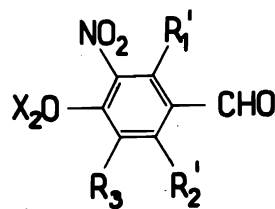
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 5



Wzór 7