

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2000-2260**
(22) Přihlášeno: **08.12.1998**
(30) Právo přednosti: **16.12.1997 DE 1997/19755904**
(40) Zveřejněno: **13.12.2000**
(Věstník č. 12/2000)
(47) Uděleno: **15.03.2007**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **25.04.2007**
(Věstník č. 17/2007)
(86) PCT číslo: **PCT/EP1998/007969**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/031076**

(11) Číslo dokumentu:

297 899

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C07D 263/58 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
DE 32 34 530 A1; DE 2 059 725; DE 34 06 909 A1.

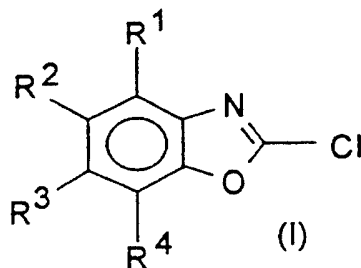
(73) Majitel patentu:
AVENTIS CROPSCIENCE GMBH, Berlin, DE

(72) Původce:
Ressel Hans-Joachim, Hattersheim, DE
Aslam Mohammed, Kelkheim, DE
Demoute Jean-Pierre, Kelkheim, DE
Schlegel Günter, Tokyo, JP
Welter Wolfgang, Hofheim, DE

(74) Zástupce:
JUDr. Miloš Všetečka, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby chlorbenzoxazolů

(57) Anotace:
Řešení se týká způsobu výroby chlorbenzoxazolů obecného vzorce I, při kterém se nechají reagovat odpovídající benzoxazoly za přítomnosti kyselého katalyzátoru s chloračním činidlem na produkt monochlorace, popřípadě s přebytkem chloračního činidla na produkt dichlorace.



CZ 297899 B6

Způsob výroby chlorbenzoxazolů

Oblast techniky

5

Vynález se týká technické oblasti způsobu výroby meziproductů, které se mohou použít pro syntézu účinných látek, například účinných látek pro ochranné prostředky pro rostliny nebo léčiva.

10 Dosavadní stav techniky

Chlorbenzoxazoly již mají velký význam jako meziproducty pro účinné látky pro ochranu rostlin a pro léčiva. Jejich vlastnosti a způsob jejich výroby jsou mimo jiné popsány v DE-A-3207153, EP-A-43573 a GB-A-913910.

15

Způsoby podle uvedených spisů je možno chlorbenzoxazoly vyrobit například z 2-merkapt-1,3-benzoxazolů při výměně merkaptoskupiny za chlor za použití různých chloračních činidel. Jako vedlejší produkty se zde získávají chloridy síry, které se musejí zneškodňovat.

20

Další výrobní postup vede přes odpovídajícím způsobem substituované 1,3-benzoxazol-2-ony, které se přebytkem chloridu fosforečného převedou na chlorbenzoxazoly (EP-A-141053, EP-A-572893, DE-A-3406909). Když se má vyrobit například 2,6-dichlorbenzoxazol, potom se použije 6-chlorbenzoxazol-2-on. Opětne zpracování při tom používaného přebytečného chloridu fosforečnaného při tom vyžaduje vysoké náklady.

25

Je již známé, že se mohou nesubstituované thioanalogy sloučeniny 1,3-benzthiazolu převést přímo chlorací za přítomnosti chloračních katalyzátorů na 2-chlorbenz-1,3-thiazol (DE-A-3234530). Tato selektivní monochlorační reakce však není známá pro analogy benzoxazolu; spíše ukazuje DE-A-2059725, že při tom nastává v molekule perchlorace bez selektivity při obsazování možných substitučních míst.

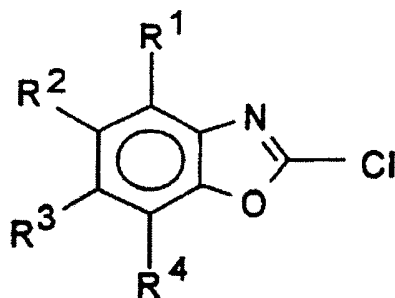
30

Existuje tedy potřeba vypracování alternativního způsobu výroby chlorbenzoxazolů, který by neměl nevýhody výše uvedených způsobů. Překvapivě bylo nyní zjištěno, že se mohou získat chlorbenzoxazoly přímou chlorací z benzoxazolů. Při tom je možno volitelně provádět jak monochlorace, tak také určité dichlorace.

35

Podstata vynálezu

40 Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby chlorbenzoxazolů obecného vzorce I



(I),

ve kterém

45

R^1 , R^2 a R^4 značí nezávisle na sobě vodíkový atom, atom halogenu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, alkoxyskupinu s 1 až 5 uhlíkovými ato-

my, arylovou skupinu nebo aryloxyskupinu, přičemž každý ze čtyř posledně jmenovaných zbytků je nesubstituovaný nebo substituovaný a

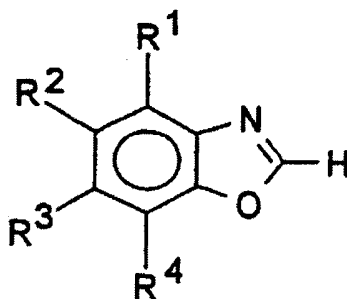
v případě a)

R^3 značí vodíkový atom, atom halogenu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, alkoxykupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, arylovou skupinu nebo aryloxyskupinu, přičemž každý ze čtyř posledně jmenovaných zbytků je nesubstituovaný nebo substituovaný a

v případě b)

R^3 značí atom chloru,

jehož podstata spočívá v tom, že se nechají reagovat benzoxazoly obecného vzorce II



(II),

ve kterém mají R^1 , R^2 a R^4 stejný význam, jaký je uvedený u vzorce I a R^3 v případě (a) má stejný význam, jaký je uvedený u vzorce I, popřípadě R^3 v případě (b) značí vodíkový atom,

za přítomnosti kyselého katalyzátoru s chloračním činidlem na produkt monochlorace obecného vzorce I, popřípadě v případě (b) s přebytkem chloračního činidla na produkt dichlorace obecného vzorce I, ve kterém R^3 značí atom chloru.

Podle předloženého vynálezu je možno vyrobit 2-chlorderiváty obecného vzorce I selektivně ve vysokých výtěžcích a čistotě. Kromě toho pokusy ukazují, že se při dalším vedení chlorační reakce benzoxazolů, výhodně nesubstituovaného benzoxazolu, na odpovídající 2-chlorbenzoxazol, za použití přebytkového chloračního činidla mohou selektivně získat 2,6-dichlorované benzoxazoly, výhodně 2,6-dichlorbenzoxazol. Takovouto selektivitu nebylo možno předpokládat.

Na základě výsledků, popsaných v DE-A-2059725 bylo možno předpokládat, že při chloraci benzoxazolu nastává neselektivní vícenásobná chlorace. Naproti tomu nemohl být očekáván přenos podmínek, jaké jsou popsány pro chloraci benzthiazolu na 2-chlorbenzthiazol (DE-A-3234530), na molekulu benzoxazolu, neboť základní stavba benzoxazolů a obzvláště benzoxazol samotný je známá jako mnohem citlivější (reaktivnější) molekulový systém, popřípadě molekula. Technické poznatky z DE-A-2059725 a DE-A-3234530 byly proto bez rozporu vysvětlitelné. Překvapivě se však dá za podmínek podle předloženého vynálezu provádět selektivní chlorace také s benzoxazoly, přičemž se chlorderiváty obecného vzorce I zpravidla získávají ve vysokém výtěžku a s vysokou selektivitou.

Obzvláště zajímavý je způsob podle předloženého vynálezu pro výrobu chlorbenzoxazolů obecného vzorce I, ve kterém

R^1 , R^2 a R^4 nezávisle na sobě značí vodíkový atom, atom halogenu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, alkoxykupinu s 1 až 5 uhlíkovými ato-

my, fenylovou skupinu nebo fenoxyskupinu, přičemž každý z posledně jmenovaných dvou zbytků je nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více zbytků ze skupiny zahrnující atom halogenu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy a halogenalkoxykupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, výhodně vodíkový atom, atom halogenu, jako je fluor, chlor, brom nebo jod, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, trifluormethylovou skupinu, trichlorethylovou skupinu, trifluormethoxyskupinu nebo difluormethoxyskupinu, obzvláště vodíkový atom nebo atom chloru a

10 v případě a)

R^3 značí zbytek ze skupiny zbytků, uváděných pro skupiny R^1 , R^2 a R^4 , výhodně vodíkový atom nebo atom chloru, nebo

15 v případě b)

R^3 značí atom chloru.

20 Ve vzorcích I a II mohou být alkylová skupina, alkoxykupina, halogenalkylová skupina, halogenalkoxykupina, jakož i odpovídající nenasycené a/nebo substituované zbytky v uhlíkové mřížce vždy přímé nebo rozvětvené. Pokud není speciálně uvedeno, jsou u těchto zbytků výhodně nižší uhlíkové mřížky, například s 1 až 4 uhlíkovými atomy, popřípadě u nenasycených skupin se 2 až 4 uhlíkovými atomy. Alkylové zbytky, také v souvisejících významech, jako je alkoxykupina, halogenalkylová skupina a podobně, značí například methylovou, ethylovou, *n*-propylovou, *i*-propylovou, *n*-butylovou, *i*-butylovou, *t*-butylovou nebo 2-butylovou skupinu, pentylové skupiny, hexylové skupiny, jako je *n*-hexylová, *i*-hexylová a 1,3-dimethylbutylová skupina a heptylové skupiny, jako je *n*-heptylová, 1-methylhexylová a 1,4-dimethylpentylová skupina.

30 Atom halogenu představuje například atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu, halogenalkylová, halogenalkenylová a halogenalkynylová skupina značí halogenem, výhodně fluorem, chlorem a/nebo bromem, obzvláště fluorem nebo chlorem, částečně nebo úplně substituovanou alkylovou, alkenylovou, popřípadě alkynylovou skupinu, například CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl_2 , CCl_3 , $CHCl_2$ a CH_2CH_2Cl ; halogenalkoxykupina je například OCF_3 , $OCHF_2$, OCH_2F , CF_3CF_2O , OCH_2CF_3 a OCH_2CH_2Cl . Odpovídající platí pro halogenalkenylové a jinak halogeny substituované zbytky.

40 Arylová skupina značí monocyklický karbocyklický aromatický kruh, který v případě substituce zahrnuje také bicyklický nebo polycyklický aromatický systém, který obsahuje alespoň jeden aromatický kruh a popřípadě další aromatické kruhy nebo částečně nenasycené nebo nasycené kruhy. Jako arylovou skupinu je možno například uvést fenylovou, naftylovou, tetrahydronaftylovou, indenylovou, indanylovou, pentalenylovou, fluorenylovou a další podobné skupiny, výhodně fenylovou skupinu. Aryloxyskupina značí výhodně oxyzbytek, odpovídající uvedenému arylovému zbytku, obzvláště fenoxyskupinu.

50 Substituované zbytky, jako je substituovaná alkylová, arylová, fenylová nebo fenoxyllová skupina, značí například substituovaný zbytek, odvozený od nesubstituované základní jednotky, přičemž jako substituenty je možno například uvést jeden nebo více, výhodně 1, 2 nebo 3 zbytky, ze skupiny zahrnující atom halogenu, alkoxykupinu, halogenalkoxykupinu, alkylthioskupinu, hydroxyskupinu, aminoskupinu, nitroskupinu, kyanoskupinu, azidoskupinu, alkoxykarbonylovou skupinu, alkylkarbonylovou skupinu, formylovou skupinu, karbamoylovou skupinu, alkylamino-karbonylovou skupinu, dialkylaminokarbonylovou skupinu, substituovanou aminoskupinu, jako je acylaminoskupina, alkylaminoskupina a dialkylaminoskupina, alkylsulfinylovou skupinu, halogenalkylsulfinylovou skupinu, alkylsulfonylovou skupinu a halogenalkylsulfonylovou skupinu.

- nu a v případě cyklických zbytků také alkylovou a halogenalkylovou skupinu. V případě zbytků s uhlíkovými atomy se jedná výhodně o zbytky s 1 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště s 1 nebo 2 uhlíkovými atomy. Výhodné jsou zpravidla substituenty ze skupiny zahrnující atom halogenu, například fluoru a chloru, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, výhodně methylovou nebo ethylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, výhodně trifluor-methylovou skupinu, alkoxy skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, výhodně methoxy skupinu nebo ethoxy skupinu, halogenalkoxy skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nitro skupinu a kyanoskupinu. Obzvláště výhodné jsou jako substituenty methylová skupina, methoxy skupina a atom chloru.
- 10 Výchozí látky, benzoxazoly obecného vzorce II, se mohou vyrobit pomocí známých způsobů nebo analogicky. Například se benzoxazoly získají reakcí 2-aminofenolů s estery kyseliny ortho-mravenčí, kyselinou mravenčí nebo formamidem (Houben-Weylm, „Methoden der organischen Chemie“, díl E8a).
- 15 Vhodná rozpouštědla pro chlorační reakci jsou za daných reakčních podmínek inertní nebo vhodným způsobem na reakci zúčastněná organická nebo anorganická rozpouštědla, jaká se obvykle používají při halogenačních reakcích, nebo jejich směsi. V některých případech se mohou jako rozpouštědla použít také reakční komponenty. Jako příklady organických rozpouštědel je možno uvést
- 20 – aromatické nebo alifatické uhlovodíky, jako je benzen, toluen, xylen a parafíny,
 – halogenované alifatické nebo aromatické uhlovodíky, například chlorované alkany a alkeny, chlorbenzen, a *o*-dichlorbenzen,
 – nitrily, jako je acetonitril,
 – karboxylové kyseliny a jejich deriváty, jako je kyselina octová nebo její estery.
- 25 Jako příklady anorganických rozpouštědel je možné uvést
- fosforoxychlorid nebo SOCl_2 , které současně přicházejí v úvahu jako chlorační činidla.
- Může být také výhodné pracovat v substanci, to znamená v tavenině výchozí látky obecného vzorce II, v tavenině produktu obecného vzorce I nebo v jejich směsi.
- 30 Jako katalyzátory přicházejí v úvahu kyselé látky nebo jejich směsi, například minerální kyseliny nebo jejich kyselé soli; kyselé iontoměniče; zeolity (H-forma); jiné kyselé minerální látky, jako je montmorillonit nebo Lewisovy kyseliny, například soli přechodových kovů, jako je FeHal_3 , AlHal_3 , Sb_2Hal_5 , ZnHal_2 , SnHal_2 , SnHal_4 , TiHal_4 , CuHal , CuHal_2 a podobně; při tom znamená Hal atom halogenu ze skupiny zahrnující fluor, chlor, brom a jod, výhodně chlor, brom a jod, obzvláště chlor. Výhodně se používá chlorid železitý, chlorid hlinitý, nebo montmorillonit, obzvláště chlorid železitý nebo chlorid hlinitý.
- 35 Množství katalyzátoru se může pohybovat v širokém rozmezí. Optimální množství katalyzátoru závisí na typu katalyzátoru a činí například 0,05 až 10 % molárních, výhodně 0,1 až 3 % molárních katalyzátoru, vztaheno na použité množství sloučeniny obecného vzorce II.
- 40 Teploty, při kterých se může reakce provádět, se mohou pohybovat v širokém rozmezí, vždy podle rozpouštědla, podle specifických sloučenin obecného vzorce I a II, podle katalyzátorů a podle chloračních činidel. Vhodné reakční teplota jsou zpravidla v rozmezí 20 až 200 °C. Vždy podle toho, zda se požaduje monochlorace nebo dichlorace, nebo když přichází v úvahu vícenásobná chlorace jako vedlejší reakce, měla by se reakční teplota volit účelně a popřípadě by se měla optimalizovat předběžnými pokusy. Výhodně je reakční teplota v rozmezí 60 až 150 °C,
- 45 obzvláště 80 až 140 °C.
- 50 Jako chlorační činidla přicházejí v úvahu všeobecně všechna činidla, jejich směsi nebo kombinace, použitelná pro chloraci organických sloučenin. Vhodná chlorační činidla jsou například chlor, SO_2Cl_2 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , SCl_2 , S_2Cl_2 a SOCl_2 . Mohou se také použít jejich vzájemné

směsi nebo směsi s jinými chloračními činidly. Výhodně se zavádí plynný chlor nebo se jako chlorační činidlo použije POCl_3 , PCl_5 nebo SOCl_2 . Dále je výhodná kombinace PCl_3 a chloru nebo PCl_5 a chloru, která in situ generuje PCl_5 . K tomu se například použije PCl_3 , popřípadě PCl_5 v nižším než stechiometrickém množství (potom se označuje jako ko-katalyzátor), například
 5 v množství 0,5 až 20 % molárních, výhodně 1 až 10 % molárních, vztaženo na sloučeninu obecného vzorce II a zbytek chloračního činidla se přivádí ve formě plynného chloru.

Množství použitého chloračního činidla je účelně ekvimolární nebo v mírném přebytku, výhodně 1,0 až 1,8 mol nebo také 1,0 až 1,2 mol chloračního činidla na jeden mol sloučeniny obecného
 10 vzorce II pro případ monochlorace (případ a)) nebo dvoumolární, popřípadě poněkud více než dvoumolární, výhodně 2,0 až 2,4 mol chloračního činidla na jeden mol sloučeniny obecného vzorce II pro případ dichlorace (případ b)). Množství chloračního činidla je třeba oměřit odpovídajícím způsobem nižší, pokud toto činidlo poskytuje více než jeden molární ekvivalent chloru na jeden mol činidla.

15 Při syntéze se výhodně postupuje tak, že se předloží edukt (derivát benzoxazolu obecného vzorce II) v tavenině nebo v tavenině produktu nebo ve vhodném rozpouštědle a přidá se katalyzátor. Popřípadě se potom přidá ko-chlorační činidlo, jako je chlorid fosforitý nebo chlorid fosforečný. Při požadované teplotě se potom za dobrého míchání zavádí pomalu chlor, popřípadě se dávákuje
 20 jiné chlorační činidlo.

Provádění reakce v reaktoru, pracujícím na principu protiproudu, může přinášet podstatně vyšší hodnoty konverze.

25 Požadované produkty se získají selektivně, v dobré čistotě a ve velmi dobrých výtěžcích. Vysoce čisté produkty se mohou získat například pomocí jemné destilace.

Uvedený způsob je blíže objasněn v následujících příkladech provedení, bez toho, že by měl být na ně omezen. Údaje o množství se týkají hmotnosti, pokud není uvedeno jinak.

30

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

35 V míchané baňce s přívodní trubicí pro plyn a chladičem se suchým ledem se zahřívá 20 g (0,1302 mol) 6-chlorbenzoxazolu a 50 ml chlorbenzenu po přidavku 0,1 g chloridu železitého na teplotu 100 °C. Za dobrého míchání se pomalu zavádí pod hladinu kapaliny v průběhu 4 hodin celkem 11,0 g (0,155 mol) plynného chloru. Průběh reakce se sleduje pomocí plynové chromatografie (GC-analýza). Po zreagování výchozího materiálu se nechá vsázka ochladit.

40

Podle GC-analýzy zreaguje 95 % eduktu na 2,6-dichlorbenoxazol, po odtahnutí rozpouštědla se může surový produkt destilovat za sníženého tlaku. Získá se takto 23,07 g (0,122 mol) 2,6-dichlorbenzoxazolu s GC-čistotou 99,5 %, což odpovídá 93,8 % teorie.

Příklad 2

45 Postupem podle příkladu 1 se za stejných podmínek nechá reagovat 11,9 g (0,1 mol) 1,3-benzoxazolu na 2-chlorbenzoxazol. Získá se takto 14,35 g 2-chlorbenzoxazolu s GC-čistotou 99 %, což odpovídá 92,5 % teorie.

Příklad 3

50 Postupem podle příkladu 1 se nechá reagovat 11,9 g (0,1 mol) benzoxazolu za přidavku 0,5 g montmorillinitu KSF při teplotě 100 °C s plynným chlorem. Podle plynové chromatografie se

dosáhne po přidavku 1,1 násobného molárního množství plynného chloru kompletní přeměny na 2-chlorbenzoxazol. Dalším zaváděním plynného chloru (dodatečně 1,0-násobné molární množství) při teplotě 120 až 125 °C byla zjištěna 80,6% konverze na 2,6-dichlorbenzoxazol.

Příklad 4

- 5 10 g (0,065 mol) 6-chlorbenzoxazolu (> 99 %) se rozpustí v 70 ml fosforoxychloridu a smísí se s 0,26 g vysušeného chloridu hlinitého. Potom, co se směs zahřeje na teplotu 90 °C, se za dobrého míchání zavádí pod hladinu kapaliny plynný chlor a průběh reakce se sleduje pomocí plynové chromatografie (GC-analýza). Po asi 6 hodinách výchozí materiál zreaguje, vsázka se zchladí a reakční směs se převede do destilační kolony s krátko Vigreux-kolonou. V úkapu se oddělí pře-
- 10 bytěčný fosforoxychlorid. Potom destiluje za sníženého tlaku čistá frakce 2,6-dichlorbenzoxazolu. Získá se takto 11,6 g 2,6-dichlorbenzoxazolu s GC-čistotou více než 99 %, což odpovídá výtěžku více než 94 % teorie.

Příklad 5

- 15 10 g (0,065 mol) 6-chlorbenzoxazolu (> 99 %) a 100 ml chlorbenzenu se za míchání zahřívá s 13,54 g (0,065 mol) chloridu fosforečného a 0,05 g chloridu železitého (suchého) na teplotu 130 až 133 °C. Po asi 6 hodinách se reakce ukončí. Reakční směs se ochladí a přefiltruje se přes vrstvu silikagelu 60. Po eluci methylenchloridem a odtažení sraženiny zůstane za studena tuh-
noucí produkt, který podle GC neobsahuje žádné další komponenty. Výtěžek činí 12,25 g 2,6-
dichlorbenzoxazolu (100 % teorie).

Příklad 6

- 20 10 g (0,083 mol) 1,3-benzoxazolu (> 99%) se za dobrého míchání zahřívá se 100 ml POCl₃ a 0,2 g chloridu železitého (suchého) na teplotu 100 °C. Při této teplotě se pod hladinu kapaliny zavádí plynný chlor. GC-kontrola reakce ukazuje, že zprvu vzniká 2-chlorbenzoxazol, který se
25 v průběhu další reakce substituuje na 2,6-dichlorbenzoxazol. Potom, co všechny výchozí materiál
zreaguje, tak se reakce ukončí. Podle GC-analýzy vznikne 21,5 % 2-chlorbenzoxazolu a 71 %
2,6-dichlorbenzoxazolu. Surová směs se zpracuje destilací. POCl₃ a 2-chlorbenzoxazol se shro-
máždí v první frakci a mohou se přímo použít pro další vsázku. Druhá frakce dává 11,0 g 2,6-
dichlorbenzoxazolu (GC > 99%) (> 70 % teorie). Za zohlednění zpětného vedení 2-chlorbenzo-
xazolu se dosáhne celkového výtěžku > 92 % teorie.

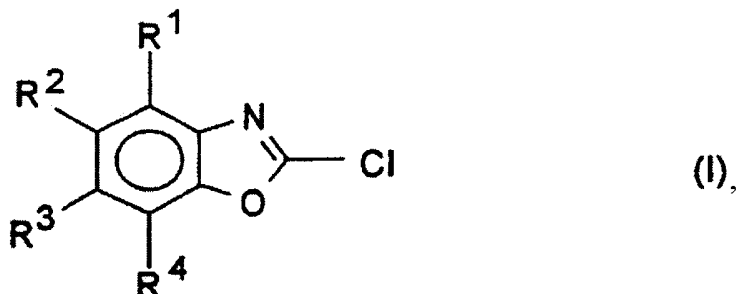
Příklad 7

- 30 10 g (0,065 mol) 6-chlorbenzoxazolu, 0,45 g chloridu fosforitého a 0,09 g bezvodého chloridu
hlinitého se předloží do 30 ml fosforoxychloridu (POCl₃). Za zahřívání a míchání se zavádí
plynný chlor v množství 0,6 ekvivalentu chloru za hodinu. Po dosažení vnitřní teploty 80 °C se
35 redukuje proud plynného chloru na 0,6 ekvivalentu chloru za 6 hodin a teplota se zvýší na
100 °C. Reakce se sleduje pomocí plynové chromatografie. Potom, co zreaguje veškerý výchozí
materiál, tak se hlavní část POCl₃ oddestiluje a zbytek se za sníženého tlaku podrobí frakciono-
vané destilaci. Získá se takto čistá frakce 11,9 g 2,6-dichlorbenzoxazolu, který při ochlazení
tuhne (GC > 99%). Výtěžek činí > 97 % teorie.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob výroby chlorbenzoxazolů obecného vzorce I



ve kterém

10 R¹, R² a R⁴ značí nezávisle na sobě vodíkový atom, atom halogenu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, alkoxykupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, arylovou skupinu nebo aryloxykupinu, přičemž každý ze čtyř posledně jmenovaných zbytků je nesubstituovaný nebo substituovaný a

15 v případě a)

R³ značí vodíkový atom, atom halogenu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, alkoxykupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, arylovou skupinu nebo aryloxykupinu, přičemž každý ze čtyř posledně jmenovaných zbytků je nesubstituovaný nebo substituovaný a

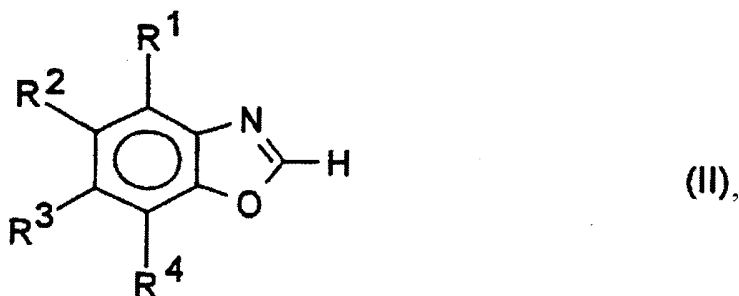
20

v případě b)

R³ značí atom chloru,

25

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nechají reagovat benzoxazoly obecného vzorce II



ve kterém mají R¹, R² a R⁴ stejný význam, jaký je uvedený u vzorce I a R³ v případě (a) má stejný význam, jaký je uvedený u vzorce I, popřípadě R³ v případě (b) značí vodíkový atom, za přítomnosti kyselého katalyzátoru s chloračním činidlem na produkt monochlorace obecného vzorce I, popřípadě v případě (b) s přebytkem chloračního činidla na produkt dichlorace obecného vzorce I, ve kterém R³ značí atom chloru.

30

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že

5 R^1 , R^2 a R^4 nezávisle na sobě značí vodíkový atom, atom halogenu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, alkoxykupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, fenylovou skupinu nebo fenoxyskupinu, přičemž každý z posledně jmenovaných dvou zbytků je nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více zbytků ze skupiny zahrnující atom halogenu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy a halogenalkoxykupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy a

v případě a)

15 R^3 značí zbytek ze skupiny zbytků, uváděných pro skupiny R^1 , R^2 a R^4 , nebo

v případě b)

20 R^3 značí atom chloru.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že sloučenina obecného vzorce I je 2,6-dichlorbenzoxazol.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se reakce provádí za přítomnosti organického nebo anorganického rozpouštědla.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se reakce provádí za nepřítomnosti organického nebo anorganického rozpouštědla.

30 6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se jako chlorační činidlo použije chlor, SO_2Cl_2 , PCl_3 , PCl_5 , $POCl_3$, SCl_2 , S_2Cl_2 a $SOCl_2$ nebo směsi uvedených činidel.

35 7. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se jako chlorační činidlo použije chlor v kombinaci s PCl_3 nebo PCl_5 .

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se katalyzátory používají v množství 0,05 až 10 % molárních, vztaheno na použité množství sloučeniny obecného vzorce II.

40 9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se jako katalyzátor použije montmorillonit nebo Lewisovy kyseliny.

45 10. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se jako katalyzátor použije chlorid železitý nebo chlorid hlinitý.

11. Způsob podle některého z nároků 1 až 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že reakční teplota činí 20 až 200 °C.

Konec dokumentu
