

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1006596

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1006596

51 Int.Cl.⁶
C07D213/80

22 Ingediend: 16.07.97

41 Ingeschreven:
19.01.99

73 Octrooihouder(s):
DSM N.V. te Heerlen.

47 Dagtekening:
19.01.99

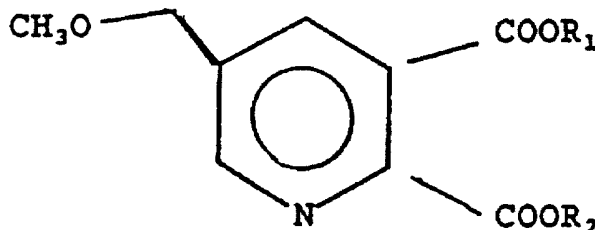
72 Uitvinder(s):
Dirk Armand Wim Stanssens te Houthalen (BE)

45 Uitgegeven:
01.03.99 I.E. 99/03

74 Gemachtigde:
Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s. te 6160 MA
Geleen.

54 Werkwijze voor de bereiding van 5-methoxymethylpyridine-2, 3-dicarbonzuur en derivaten daarvan.

57 Werkwijze voor de bereiding van 5-methoxy-methylpyridine-2,3-dicarbonzuur of een derivaat daarvan met formule 1 waarin R₁ en R₂ H, een alkylgroep met 1-6 C-atomen, of een zuur-beschermingsgroep voorstellen of de groepen COOR, en



-COOR₂ samen een anhydride groep $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{C} & - \text{O} - & \text{C} \end{matrix}$ vormen, waarin het overeenkomstige 5-methylpyridine-2,3-dicarbonzuur of een derivaat daarvan via fotochlorering wordt omgezet in overeenkomstige 5-chloormethylpyridine-2,3-dicarbonzuur of derivaat daarvan en vervolgens het verkregen 5-chloormethylpyridine-2,3-dicarbonzuur of derivaat daarvan in contact wordt gebracht met een ten minste 1,0-2,5 molaire overmaat alkalimetaalmethanolaat. Bij voorkeur wordt als alkalimetaalmethanolaat natriummethanolaat toegepast. Geschikte 5-methylpyridine-2,3-dicarbonzuur derivaten zijn bijvoorbeeld 5-methylpyridine-2,3-dicarbonzuuranhydride en diesters, bij voorkeur de dimethylester, 5-methylpyridine-2,3-dicarbonzuur.

NL C 1006596

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN
5-METHOXYMETHYLPYRIDINE-2,3-DICARBONZUUR
EN DERIVATEN DAARVAN

5

De uitvinding betreft een nieuwe eenvoudige route voor de bereiding van 5-methoxymethylpyridine-2,3-dicarbonzuur of een derivaat daarvan met formule 1 van het formuleblad waarin R_1 en R_2 , H, of een alkylgroep met 1-6 C-atomen voorstellen of de groepen $COOR_1$, en $-COOR_2$, samen een anhydride groep

10

15

20

$$- \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -$$
vormen, waarin het overeenkomstige 5-methylpyridine-2,3-dicarbonzuur of derivaat daarvan via fotochlorering wordt omgezet in het overeenkomstige 5-chloormethylpyridine-2,3-dicarbonzuur of derivaat daarvan en vervolgens het verkregen 5-chloormethylpyridine-2,3-dicarbonzuur of derivaat daarvan in contact wordt gebracht met een ten minste 1,0 molaire overmaat alkalimetaalmethanolaat.

5-Methoxymethylpyridine-2,3-dicarbonzuur wordt bijvoorbeeld toegepast in de bereiding van herbicides van de klasse imidazolinonen.

Bij de fotochlorering wordt een chloorverbinding, in het bijzonder chloorgas, overgeleid, eventueel in combinatie met N_2 , onder straling, in het bijzonder UV-straling, bijvoorbeeld met behulp van een kwiklamp. De fotochlorering kan zowel in de vloeistoffase als in de gasfase worden uitgevoerd. De temperatuur waarbij de fotochlorering wordt uitgevoerd is niet bijzonder kritisch en ligt in de praktijk veelal tussen 50 en 250°C , bij voorkeur tussen 70 en 200°C . De duur van de fotochlorering kan binnen wijde grenzen variëren en ligt typisch tussen 0,5 en 10 uur. Bij voorkeur wordt de

35

fotochlorering gedurende een zodanige tijd en bij een zodanige temperatuur uitgevoerd dat een conversie van 10-35%, in het bijzonder tussen 15 en 25% wordt bereikt. De vakman kan gemakkelijk de voor zijn specifieke situatie optimale combinatie van tijd en temperatuur bepalen. Desgewenst kunnen additieven worden toegevoegd om eventuele ringchlorering te minimaliseren.

De omzetting van het verkregen 5-chloor-methylpyridine-2,3-dicarbonzuur (derivaat) in het overeenkomstige 5-methoxymethylpyridine-2,3-dicarbonzuur (derivaat) wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een tenminste 1 molaire overmaat alkalimetaalmethanolaat ten opzichte van de equivalente hoeveelheid. Met een equivalente hoeveelheid wordt hier bedoeld de maximale hoeveelheid alkalimetaalmethanolaat die theoretisch reageert met de carbonzuurgroepen of derivaten. Bij voorkeur wordt een 1,0-2,5 molaire overmaat toegepast. Het gebruiken van grotere hoeveelheden alkalimetaalmethanolaat is wel mogelijk, maar biedt in de praktijk geen voordeel. Wanneer wordt uitgegaan van 5-chloormethylpyridine-2,3-dicarbonzuur-anhydride bedraagt de equivalente hoeveelheid een mol alkalimetaalmethanolaat per mol anhydride. Bij voorkeur wordt in dat geval 2,0-3,5 mol alkalimetaalmethanolaat per mol anhydride toegepast. Wanneer 5-chloormethylpyridine-2,3-dicarbonzuur wordt toegepast bedraagt de equivalente hoeveelheid 2 mol alkalimetaalmethanolaat per mol van het dicarbonzuur. Bij voorkeur wordt 3,0-4,5 mol alkalimetaalmethanolaat per mol dicarbonzuur toegepast. Wanneer als uitgangsstof een diester van 5-chloor-methylpyridine-2,3-dicarbonzuur wordt toegepast, wordt het alkalimetaalmethanolaat niet geneutraliseerd door het carbonzuur derivaat; in dat geval wordt bij voorkeur 1,0-2,5 mol alkalimetaalmethanolaat toegepast per mol diester van 5-chloor-methylpyridine-2,3-

dicarbonzuur. Als diester wordt bijvoorkeur de dimethylester dan het dicarbonzuur aangewend.

De omzetting met behulp van het alkali-metaalmethanolaat wordt bij voorkeur uitgevoerd bij
5 verhoogde temperatuur tussen 50 en 150°C. Bij voorkeur wordt als alkalimetaalmethanolaat natriummethanolaat toegepast.

De bereiding van 5-methylpyridine-2,3-dicarbonzuurderivaten is bekend en wordt bijvoorbeeld
10 beschreven in EP-A-388619.

C O N C L U S I E S

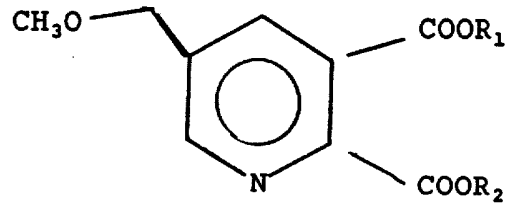
1. Werkwijze voor de bereiding van 5-methoxy-
methylpyridine-2,3-dicarbonzuur of een derivaat
5 daarvan met formule 1 waarin R₁ en R₂ H of een
alkylgroep met 1-6 C-atomen voorstellen of de groepen
COOR₁, en
- 10 -COOR₂ samen een anhydride groep - $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} -$
vormen, waarin het overeenkomstige 5-methylpyridine-
2,3-dicarbonzuur of derivaat daarvan via
fotochlorering wordt omgezet in overeenkomstige
5-chloormethylpyridine-2,3-dicarbonzuur of derivaat
15 daarvan en vervolgens het verkregen
5-chloormethylpyridine-2,3-dicarbonzuur of derivaat
daarvan in contact wordt gebracht met een ten minste
1,0 molaire overmaat alkalimetaalmethanolaat.
2. Werkwijze volgens conclusie 1 waarin als alkali-
20 metaalmethanolaat natriummethanolaat wordt toegepast.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2 waarin wordt
uitgegaan van 5-methylpyridine-2,3-dicarbonzuur-
anhydride en waarin 2,0-3,5 mol
alkalimetaalmethanolaat per mol 5-methylpyridine-2,3-
25 dicarbonzuuranhydride wordt toegepast.
4. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarin wordt
uitgegaan van 5-methylpyridine-2,3-dicarbonzuur en
waarin 3,0-4,5 mol alkalimetaalmethanolaat per mol 5-
methylpyridine-2,3-dicarbonzuur wordt toegepast.
- 30 5. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarin wordt
uitgegaan van een diester van 5-methylpyridine-2,3-
dicarbonzuur en waarin 1,0-2,5 mol
alkalimetaalmethanolaat per mol diester van 5-
methylpyridine-2,3-dicarbonzuur wordt toegepast.
- 35 6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarin de

dimethylester wordt toegepast.

7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, waarin de conversie bij de fotochlorering gekozen wordt tussen 10 en 35%.
- 5 8. Werkwijze voor de bereiding van 5-methoxy-methylpyridine-2,3-dicarbonzuur zoals beschreven en toegelicht aan de hand van de voorbeelden.

F O R M U L E B L A D

5



(1)

10

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
 RAPPORT BETREFFENDE
 NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 9301NL
Nederlandse aanvrage nr. 1006596	Indieningsdatum 16 juli 1997
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) DSM N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 29451 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toewijzing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : C 07 D 213/80, C 07 D 491/04, C 07 B 39/00, C 07 B 41/04	
II. ONDERZOCHE TE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl. ⁶	C 07 D
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1006596

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 6 C07D213/80 C07D491/04 C07B39/00 C07B41/04

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 6 C07D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	EP 0 388 619 A (AMERICAN CYANAMID CO) 26 September 1990 in de aanvraag genoemd zie het gehele document ---	1-8
A	DE 43 43 923 A (BASF AG) 29 Juni 1995 zie verbinding 2.027; bladzijde 30, regel 65 - bladzijde 31, regel 6 -----	1-8

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

A document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

E eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

L document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

O document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

P document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

T later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

X document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

Y document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

& document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

17 Maart 1998

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Bosma, P

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN

INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1006596

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) gescrift(en)	Datum van publicatie
EP 0388619 A	26-09-90	AT 109772 T	15-08-94
		CA 2012558 A	22-09-90
		CN 1045776 A,B	03-10-90
		DE 69011367 D	15-09-94
		DE 69011367 T	23-03-95
		ES 2058625 T	01-11-94
		IE 66018 B	29-11-95
		IL 93394 A	26-08-94
		JP 2286660 A	26-11-90

DE 4343923 A	29-06-95	CA 2138757 A	23-06-95
		EP 0661282 A	05-07-95
		HU 71262 A	28-11-95
		JP 8053446 A	27-02-96
		US 5679622 A	21-10-97
