

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 271 326 A5

4(51) C 07 C 69/716

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

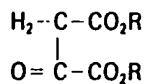
(21)	AP C 07 C / 317 183 0	(22)	28.08.87	(44)	30.08.89
(31)	06/902274	(32)	29.08.86	(33)	US
	06/902275		29.08.86		

(71)	siehe (73)
(72)	Maulding, Donald R., US
(73)	American Cyanamid Company, 1937 West Main Street, Stamford, Conn. 06904-0060, US
(74)	Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

## (54) Verfahren zur Herstellung von Dialkyloxalacetaten

(55) Herstellung, Dialkylacetate, Zwischenprodukte, herbicide Pyridin- und Chinolinimidazolinderbindungen, Demthylanilinfumarat

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dialkyloxalacetaten, die wichtige Zwischenprodukte für die Bereitstellung von herbiciden Pyridin- und Chinolinimidazolinderbindungen darstellen. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen lassen sich günstig zu Dimethylanilinfumarat verarbeiten, das dann als Ausgangssubstanz für die Herstellung der vorgenannten Herbizide dient. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen haben die allgemeine Formel



worin R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

**Patentanspruch:**

Verfahren zur Herstellung von Dialkyloxalacetaten mit der allgemeinen Formel IV, worin R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dichlorsuccinat der Formel I, worin R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist, mit einem Minimum von 3 Moläquivalenten eines Amins von Formel II, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> je H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl sind, unter der Voraussetzung, daß nur eines von R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> H ist, oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6gliedrigen Ring mit höchstens 2 Heteroatomen bilden, in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur von etwa 25°C bis zum Rückfluß über einen Zeitraum von etwa einer bis 24 Stunden umgesetzt wird und das entstehende Gemisch aus Alkylaminomaleat oder Alkylaminofumarat der Formel III a und Chloraminosuccinat der Formel III b, worin R, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> der obigen Beschreibung für Formel I und Formel II entsprechen, weiter mit verdünnter Säure umgesetzt wird.

Hierzu 6 Seiten Formeln

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dialkyloxalacetaten, die wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von herbiciden Pyridin- und Chinolinimidazolinverbindungen darstellen.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Bekannte Pyridin- und Chinolinimidazolinverbindungen schließen 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)chinon-3-carbonsäure, Ester und Salze davon ein und werden in EPÜ-PS 0041 623 (hier durch Bezugnahme eingeschlossen) offenbart. Diese herbiciden Imidazolylchinolincarbonsäuren können hergestellt werden nach dem in US-FS 4518780 (hier durch Bezugnahme eingeschlossen) beschriebenen Verfahren durch Cycisierung, unter basischen Bedingungen, einer entsprechend substituierten 2-Carbamoylchinolin-3-carbonsäure, die wiederum durch die Umsetzung eines substituierten Chinlin-2,3-dicarbon säureanhydrids und von entsprechend substituierten Aminocarboxamid oder Aminothiocarboxamid hergestellt wird, Chinolin-2,3-dicarbon säureanhydride werden nach im Fachgebiet bekannten Verfahren aus den zweibasischen Säure hergestellt. Die zweibasischen Säuren selbst sind allerdings nicht leicht verfügbar.

Ein für die Herstellung von Chinolin-2,3-dicarbon säure und deren Estern nützlich Verfahren durch Umsetzen eines betaanilino-alpha, beta-ungesättigten Esters mit einem Immoniumsalz (gewöhnlich Vilsmeier-Reagens genannt) steht in einer gleichfalls anhängigen Anmeldung zur Verfügung. Die betaanilino-alpha, beta-ungesättigten Ester werden durch die Umsetzung entsprechend substituiertes Anilins mit Ketoestern oder Dialkylacetylendicarboxylaten gewonnen. Diese Gesamtumsetzung für die Herstellung von Chinolin-2,3-dicarboxylaten wird in Reaktionsschema I gezeigt, worin R' CH<sub>3</sub> oder CO<sub>2</sub>R" ist und R" C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist und R" CH<sub>3</sub> (oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl) ist.

Wenn R' CH<sub>3</sub> ist, wird die zweibasische Säure durch gleichzeitige Oxidation und Hydrolyse des Produktes unter wäßrigen basischen Bedingungen in Anwesenheit von Dinickeltrioxid, wie in US-PS 4459409 beschrieben, gewonnen.

Leider ist die Verfügbarkeit von Ketoestern und Dialkylacetylendicarboxylaten wie Diethylloxalacetat und Diethylacetylendicarboxylat begrenzt, wodurch die Mengen an Anilino-fumarat und Chinolin-2,3-dicarbon säure begrenzt sind, wobei es sich um das Zwischenprodukt handelt, das für die Herstellung herbizider 2-(4-Isopropyl-4-ethyl-5-oxo-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure, Estern und Salzen davon erforderlich ist.

Es sind nun aber günstige Verfahren zur Gewinnung von Anilino-fumarat vorgeschlagen worden, aus denen nach weiterhin vorgeschlagenen günstigen Verfahren Chinolin-2,3-dicarbon säure hergestellt werden kann. Hierbei wird jedoch ebenfalls Dialkyloxalacetat benötigt, das bisher schwer herstellbar ist.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung von Dialkylacetaten als Vorstufen für Anilino-fumarate zur Verfügung zu stellen.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt das Umsetzen eines Dichlorsuccinats der Formel I, worin R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist, mit einem Minimum von 3 Moläquivalenten (3 Mol oder mehr) eines Amins der Formel II, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> je H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl sind, unter der Voraussetzung, daß nur eines von R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> H ist, oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6gliedrigen Ring mit höchstens 2 Heteroatomen bilden können, in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur von etwa 25°C bis zum Rückfluß über einen Zeitraum von etwa 1 bis 24 Stunden zur Gewinnung des sich ergebenden Gemischs von Alkylaminomaleat oder Alkylaminofumarat (III a), worin R, R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> der obigen Definition entsprechen, und weiter das Umsetzen des entstehenden Gemischs aus Alkylaminomaleat oder Alkylaminofumarat und Chloraminosuccinat von Formel III a und III b mit verdünnter Säure zu Dialkyloxalacetat.

Das jeweils gewonnene Dialkyloxalacetat kann dann in vorgeschlagener Weise mit Anilin umgesetzt werden, um Anilino-fumarat zu gewinnen.

In ebenfalls vorgeschlagener Weise kann dann Chinolin-2,3-dicarbonsäure aus dem auf gebildeten Anilinofumarat durch Umsetzung mit einer ungefähr äquimolaren Menge eines Vilsmeier-Reagens in Anwesenheit eines Kohlenwasserstofflösungsmittels wie Toluol oder eines chlorierten Kohlenwasserstofflösungsmittels wie Methylenchlorid, Dichlorethan, Orthodichlorbenzen, Chlorbenzen oder Gemischen davon gewonnen werden.

Die beschriebenen erfindungsgemäßen bzw. vorgeschlagenen Umsetzungen werden durch die Reaktionsschemata IIA-C veranschaulicht, worin R, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie oben definiert sind.

Überraschenderweise wurde nämlich festgestellt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Diethyloxalacetat mit hohen Ausbeuten gewonnen werden kann.

Im allgemeinen sind die organischen Lösungsmittel, die bei dem erfindungsgemäßen und den vorgeschlagenen Verfahren zum Einsatz kommen, gegenüber den Reaktionsbedingungen inert und schließen solche Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe und chlorierte Derivate davon ein, wobei chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzen und aromatische Lösungsmittel wie Toluol bevorzugt werden.

Die Umsetzungen verlaufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in einem Temperaturbereich von etwa 20°C bis 90°C, wobei 20°C bis 85°C bevorzugt werden und 20°C bis 80°C die bevorzugtesten Temperaturen sind.

### Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nachstehend anhand einiger Beispiele näher erläutert werden, die keine Einschränkung desselben bedeuten.

Beispiel 2 beschreibt gleichzeitig die Weiterverarbeitung des erfindungsgemäß gewonnenen Dialkylmalacetats zu Diethylanilinfumarat.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von Dichlorsuccinat

Man läßt Chlorgas in eine Ethylendichloridlösung von Diethylmaleat mit Ethanolgehalt (0,1 Moläquivalente) hineinpörten.

Nachdem das Gemisch 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt worden ist, wird es 5 Minuten lang mit Stickstoffgas gespült, und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, um das Dichlorsuccinat in einer Ausbeute von 94% zu gewinnen.

Die Reaktion ist im Reaktionsschema IV dargestellt.

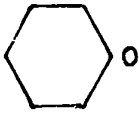
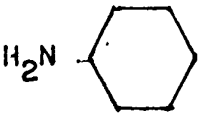
Das Verfahren dieses Beispiels entspricht der JP-PS 7 121 564.

#### Beispiele 2 bis 5

##### Herstellung von Diethyldiethylaminomaleat und Diethyl-2-chlor-3-diethylaminosuccinat

Diethylamin (2,41 g, 0,033 Mol) wird tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Diethyldichlorsuccinat (2,59 g, 0,01 Mol) in Toluol (15 ml) gegeben. Das entstehende Gemisch wird 8 Stunden bei 80°C bis 85°C gehalten und dann 3 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wird es mit Wasser (15 ml) gewaschen, und die Toluenschicht wird abgetrennt und unter vermindertem Druck eingedampft, so daß 2,07 g (85%) des Gemisches aus Diethyldiethylaminomaleat und der Chloraminosuccinat-Titelverbindung in einem Maleat/Succinat-Verhältnis von 7,5:1 entstehen.

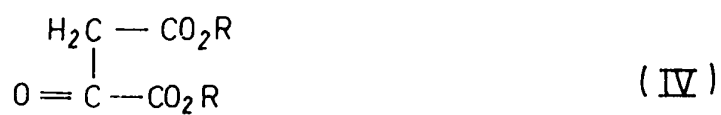
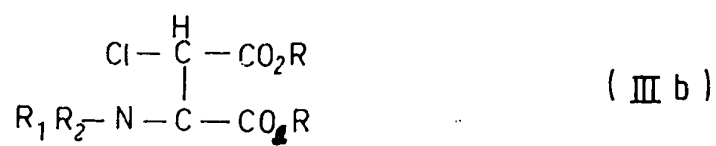
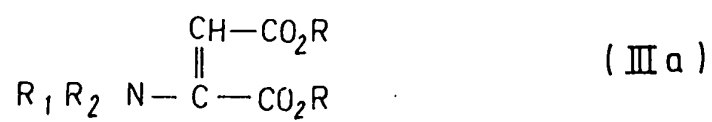
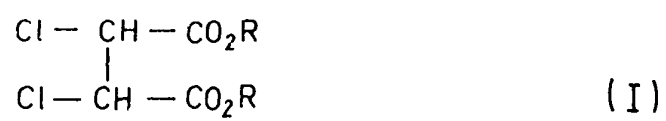
Wenn das obige Verfahren angewendet und das entsprechende Amin für Diethylamin eingesetzt wird, entstehen die der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Produkte.

Beispiel	Amin	% Ausbeute (Maleat & Succinat)	Maleat/ Succinat- Verhältnis
3	HN 	86	4:1
4	HNC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> n	44 (Fumarat)	—
5	H <sub>2</sub> N 	52 (Fumarat)	—

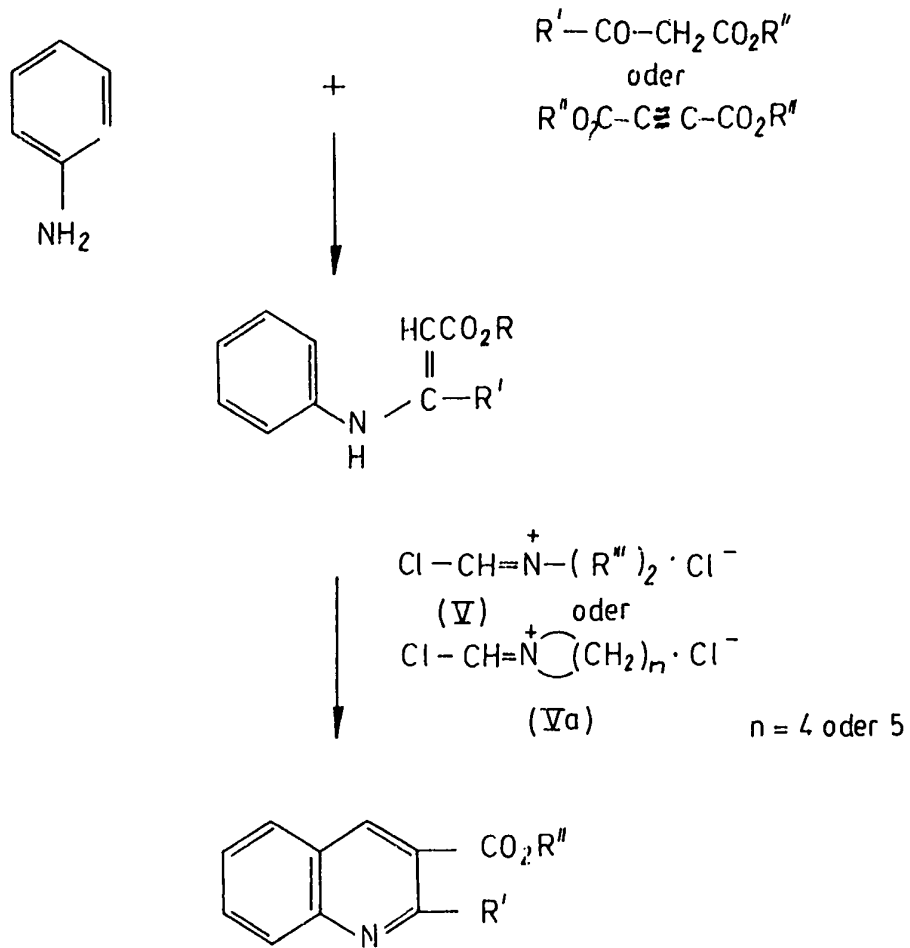
**Beispiel 6**

**Herstellung von Diethyloxylacetat und anschließende Herstellung von Diethylanilinofumarat**

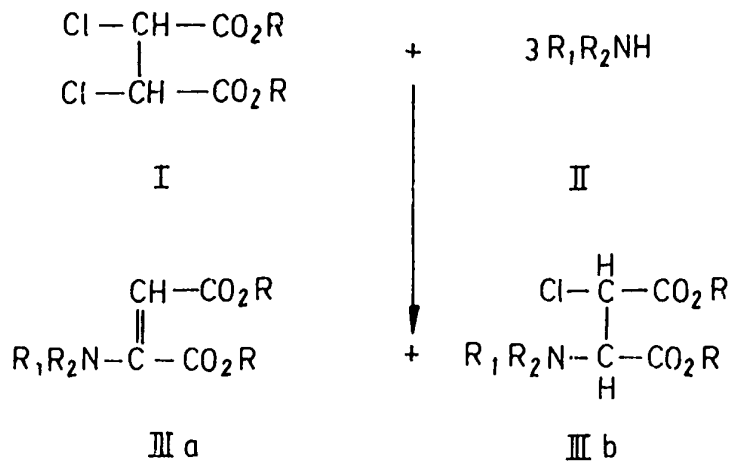
Eine Toluol-(15 ml)-Lösung eines Gemischs aus Diethyl-diethylaminomaleat und Diethyl-2-chlor-3-diethylaminosuccinat (2,43 g, 0,01 Mol) wird hergestellt und mit Wasser (5,0 g) mit einem Gehalt von 2,15 g (0,015 Mol) konzentrierter HCl zwei Stunden und 30 Minuten lang gerührt. Die Toluolschicht mit Diethyloxylacetatgehalt wird abgetrennt und Anilin (0,93 g, 0,01 Mol) zugesetzt. Die entstehende Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann eine Stunde und 30 Minuten unter Rückflußkühlung gekocht, während das sich bildende Wasser in einem Dean-Stark-Sammler gesammelt wird. Die Analyse der gekühlten Toluollösung durch Gas-Flüssig-Chromatografie zeigt eine Ausbeute von 55% Diethylanilinofumarat. Die Reaktion ist im Reaktionsschema III dargestellt.



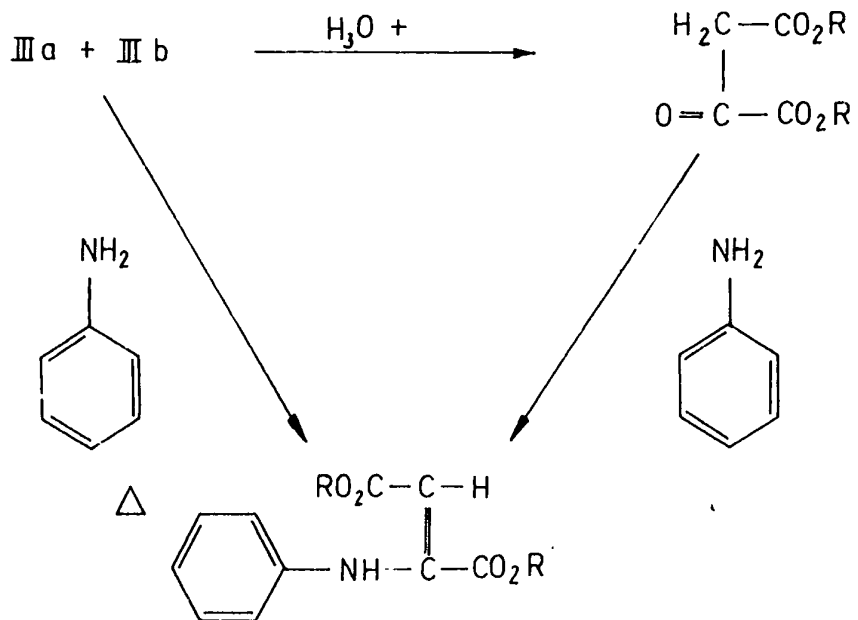
## Reaktionsschema I



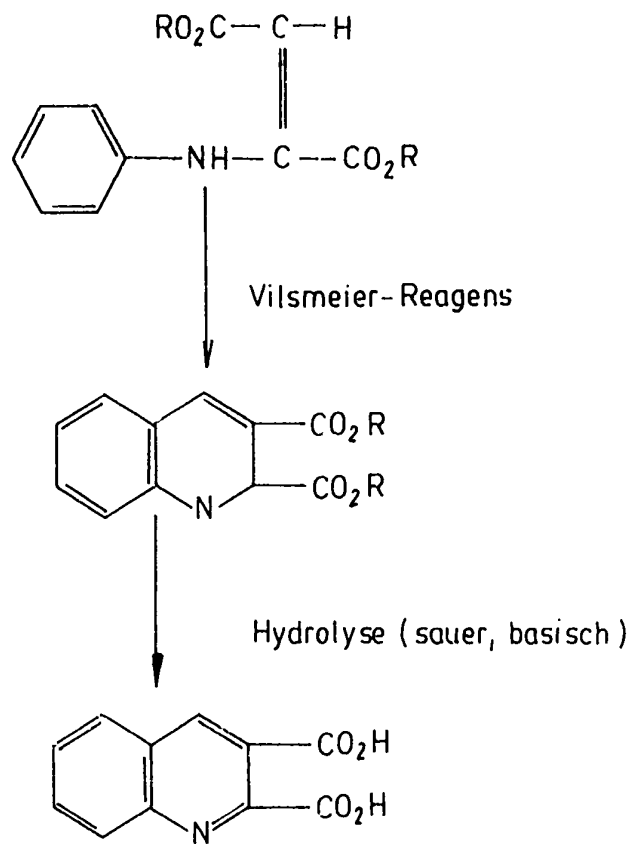
## Reaktionsschema II A



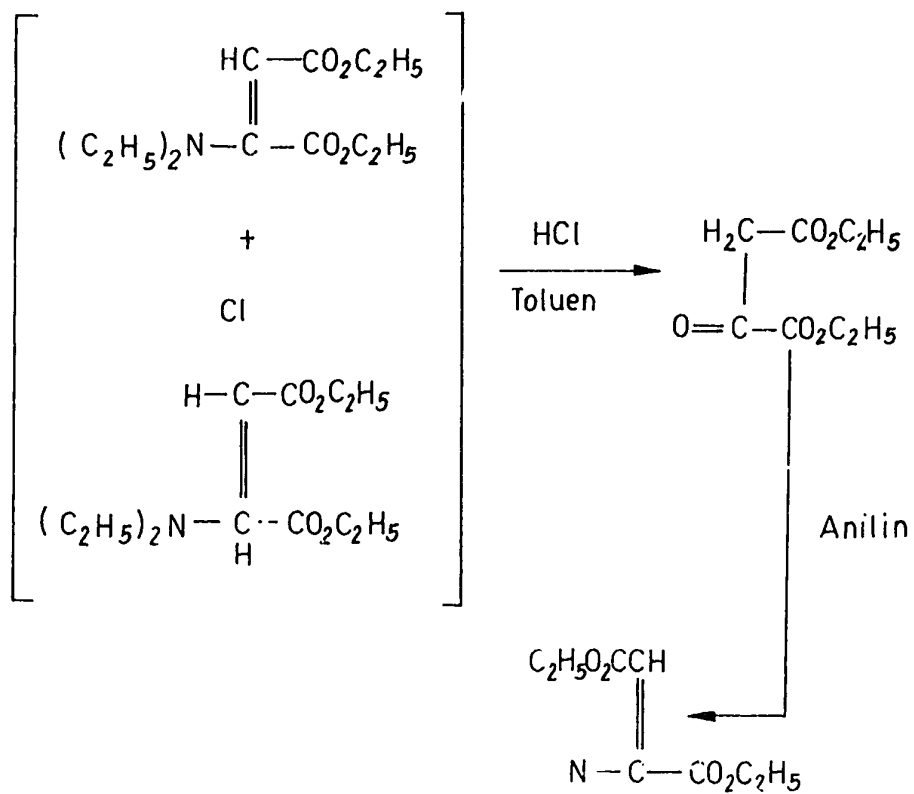
## Reaktionsschema II B



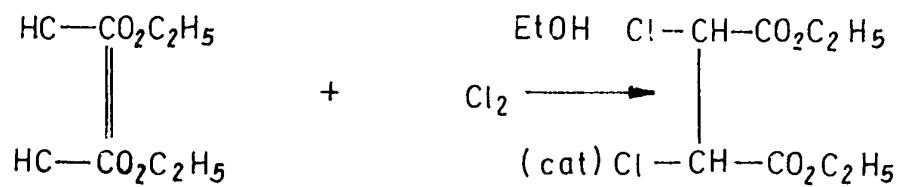
## Reaktionsschema II C



## Reaktionsschema III



## Reaktionsschema IV



## Reaktionsschema V

