DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(19) **DD** (11) **262 024 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 07 D 215/54**
C 07 C 87/52

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| (21) | AP C 07 D / 306 459 6 | (22) | 28.08.87 | (44) | 16.11.88 |
| (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 Anilinofumaraten und Chinolin-2,3-dicarbonsäuren**

(55) Verfahren, Herstellung, Anilinofumarat, Chinolin-2,3-dicarbonsäure, 2-(2-Imidazolin-2-yl)chinolin-3-carbonsäure-herbizidmittel

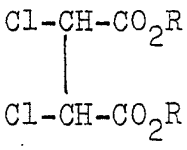
(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Anilinofumarat und Chinolin-2,3-dicarbonsäure, welche letztere nützlich für die Herstellung der hochwirksamen 2-(2-Imidazolin-2-yl)chinolin-3-carbonsäureherbicidmittel ist.

**ISSN 0433-6461**

11 Seiten

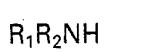
**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Anilinofumarat und Chinolin-2,3-dicarbonsäuren, **dadurch gekennzeichnet,** daß zur Herstellung von Anilinofumarat ein Dichlorsuccinat der Formel I



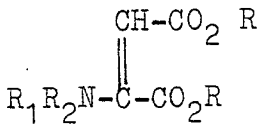
I,

worin R $C_1$–$C_4$-Alkyl ist, mit einem Minimum von 3 Moläquivalenten eines Amins von Formel II

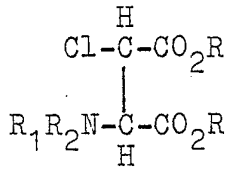


II,

worin $R_1$ und $R_2$ je H oder $C_1$–$C_6$-Alkyl sind, unter der Voraussetzung, daß nur eines von $R_1$ oder $R_2$ H ist, oder $R_1$ und $R_2$ 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 1 bis 24 Stunden umgesetzt wird und das entstehende Gemisch aus Alkylaminomaleat oder Alkylaminofumarat der Formel IIIa und Chloraminosuccinat der Formel IIIb,



IIIa



IIIb

worin R, $R_1$ und $R_2$ der obigen Beschreibung für Formel I und Formel II entsprechen, mit einem Moläquivalent Anilin in einem inerten organischen Lösungsmittel mit Gehalt an organischer Säure bei einer Temperatur von etwa 25°C bis 90°C über einen Zeitraum von 1 bis 24 Stunden weiter umgesetzt wird, und daß gewünschtenfalls das auf diese Weise gebildete Anilinfumarat mit einer äquimolaren Menge eines Vilsmeier-Reagens in Anwesenheit eines Kohlenwasserstofflösungsmittels oder eines chlorierten Kohlenwasserstofflösungsmittels bei einer Temperatur von etwa 40°C bis 110°C über einen Zeitraum umgesetzt wird, der ausreicht, um die Reaktion im wesentlichen zu vollenden und ein Dialkylchinolin-2,3-dicarboxylat zu gewinnen, woraufhin das Dialkylchinolin-2,3-dicarboxylat zu Chinolin-2,3-dicarbonsäure hydrolysiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß die organische Säure Essigsäure ist, R $C_2H_5$ ist, das Amin der Formel II Diethylamin oder Morpholin ist und es sich bei dem inerten organischen Lösungsmittel um chlorierten Kohlenwasserstoff, chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoff, aromatischen Kohlenwasserstoff oder Gemische davon handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß es sich bei dem inerten organischen Lösungsmittel um Ethylendichlorid, Monochlorbenzen, Toluen oder Gemische davon handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Umsetzungen bei einer Temperatur von etwa 75°C bis 85°C über einen Zeitraum von 2 bis 9 Stunden erfolgen.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß es sich bei dem Vilsmeier-Reagens-Lösungsmittel um einen Kohlenwasserstoff, einen chlorierten Kohlenwasserstoff oder Gemische davon und bei dem Lösungsmittel um Toluen, Methylenchlorid, Dichlorethan, Orthodichlorbenzen, Chlorbenzen oder Gemische davon handelt.

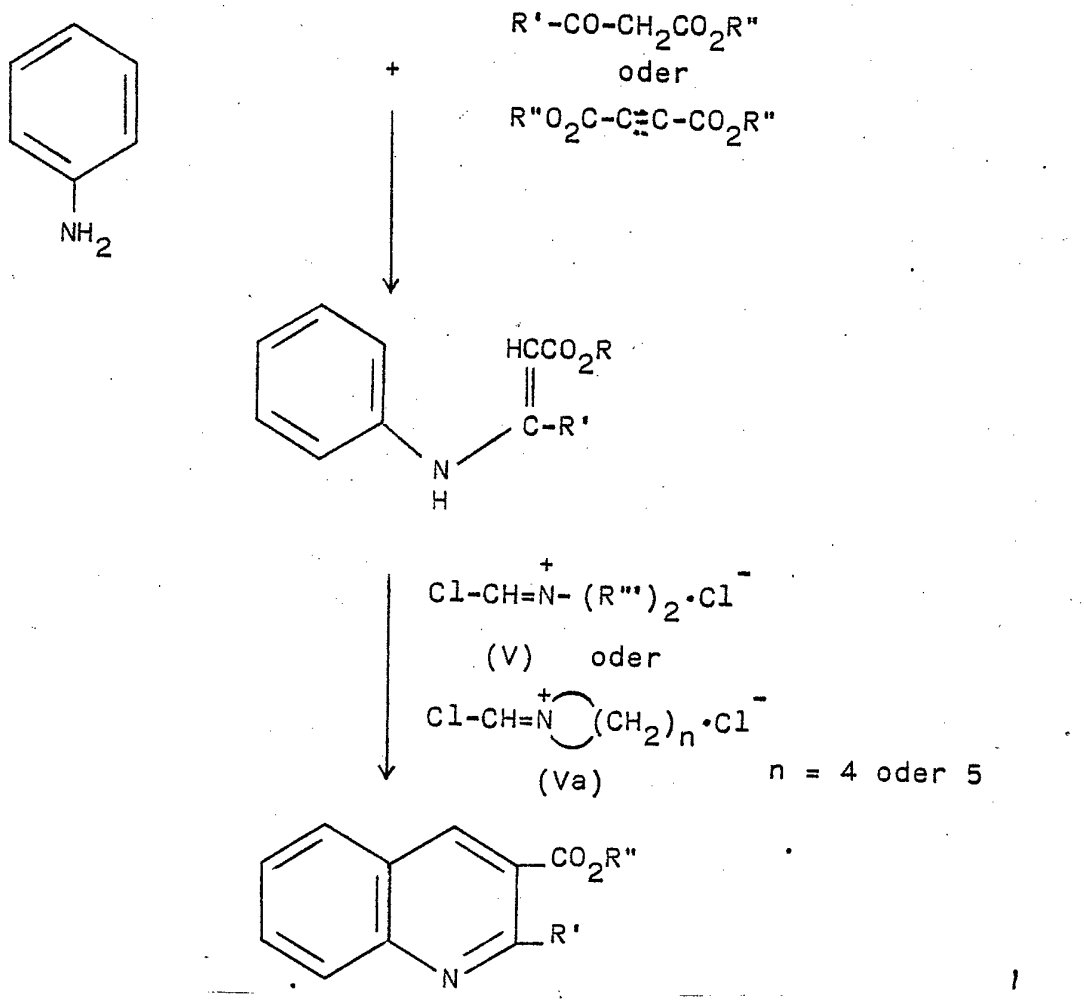
**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft neue Verfahren zur Herstellung von Anilinofumarat und Chinolin-2,3-dicarbonsäuren. Chinolin-2,3-dicarbonsäuren sind nützliche Zwischenverbindungen bei der Herstellung von herbiciden Pyridin- und Chinolinimidazolinonverbindungen.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Die aus Pyridin- und Chinolinimidazolinonverbindungen hergestellten Herbizidverbindungen schließen 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-imidazolin-2-yl)chinolin-3-carbonsäure, Ester und Salze davon ein. Sie werden in der EP-PS 0041623 offenbart. Diese herbiciden Imidazolinylchinolincarbonsäuren können hergestellt werden nach dem in US-PS 4,518,780 beschrieben Verfahren durch Cyclisierung, unter basischen Bedingungen, einer entsprechend substituierten 2-Carbamoylchinolin-3-carbonsäure, die wiederum durch die Umsetzung eines substituierten Chinolin-2,3-dicarbonsäureanhydrids und von entsprechend substituiertem Aminocarboxamid oder Aminothiocarboxamid hergestellt wird. Chinolin-2,3-dicarbonsäureanhyride werden nach im Fachgebiet bekannten Verfahren aus den zweibasischen Säuren hergestellt. Die zweibasischen Säuren selbst sind allerdings nicht leicht verfügbar.
Ein für die Herstellung von Chinolin-2,3-dicarbonsäure und deren Estern nützliches Verfahren durch Umsetzen eines beta-anilino-alpha,beta-ungesättigten Esters mit einem Immoniumsalz (gewöhnlich Vilsmeiner-Reagens genannt) ist bereits vorgeschlagen worden. Die beta-anilino-alpha,beta-ungesättigten Ester werden durch die Umsetzung entsprechend substituierter Aniline mit Ketoestern oder Dialkylacetylendicarboxylaten gewonnen. Diese Gesamtumsetzung für die Herstellung von Chinolin-2,3-dicarboxylaten wird im Reaktionsschema I gezeigt.

Reaktionsschema I



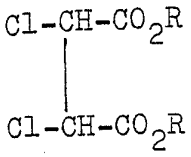

worin R' $CH_3$ oder $CO_2R"$ ist und R" $C_1$–$C_4$-Alkyl ist und R'" $CH_3$ (oder $C_1$–$C_4$–Alkyl) ist.
Wenn R' $CH_3$ ist, wird die zweibasische Säure durch gleichzeitige Oxidation und Hydrolyse des Produktes unter wäßrigen basischen Bedingungen in Anwesenheit von Dinickeltrioxid, wie in US-PS 4,459,409 beschrieben, gewonnen.
Leider ist die Verfügbarkeit von Ketoestern und Dialkylacetylendicarboxylaten wie Diethyloxalacetat und Diethylacetylendicarboxylat begrenzt, wodurch die Mengen an Anilinofumarat und Chinolin-2,3-dicarbonsäure begrenzt sind, wobei es sich um das Zwischenprodukt handelt, das für die Herstellung herbicider 2-(Isopropyl-4-methyl-5-oxo-imidazolin-2-yl)chinolin-3-carbonsäure, Estern und Salzen davon erforderlich ist.
Die Erfindung überwindet diesen Engpaß, indem sie durch die Umsetzung eines Dichlorsuccinats und Amins zur Bildung eines Anilinofumarats eine Quelle für die Chinolin-2,3-dicarbonsäure, Estern und Salzen davon schafft. Mit einer günstigen Anilinofumaratquelle steht ein effektives und neues Verfahren für die Gewinnung einer günstigen Quelle von Chinolin-2,3-dicarbonsäure für die Herstellung der Herbicide, 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)chinolin-3-carbonsäure, Estern und Salzen davon zur Verfügung.

**Ziel der Erfindung**

Es ist daher Ziel der Erfindung, ein neues Verfahren für die Herstellung von Anilinfumarat unter Verwendung von Dichlorsuccinaten, die aus Dialkylmaleaten gewinnbar sind, zur Verfügung zu stellen. Diese sind in großen Mengen leicht verfügbar und bieten daher ein Verfahren für die Herstellung großer Mengen Chinolin-2,3-dicarbonsäure und Estern davon für die nachfolgende Produktion von herbicider 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)chinlin-3-carbonsäure, Estern und Salzen.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Die Erfindung betrifft also neue Verfahren für die Herstellung von Anilinfumarat und Chinolin-2,3-dicarbonsäure und Estern davon. Das Verfahren umfaßt das Umsetzen eines Dichlorsuccinats der Formel I

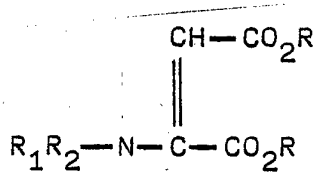


(I),

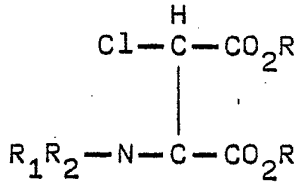
worin R $C_1$–$C_4$-Alkyl ist, mit einem Minimum von 3 Moläquivalenten (3 Mol oder mehr) eines Amins der Formel II

$R_1R_2NH$ (II),

worin $R_1$ und $R_2$ je H oder $C_1$–$C_6$-Alkyl sind, unter der Voraussetzung, daß nur eines von $R_1$ oder $R_2$ H ist, oder $R_1$ und $R_2$ 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 (IIIa).



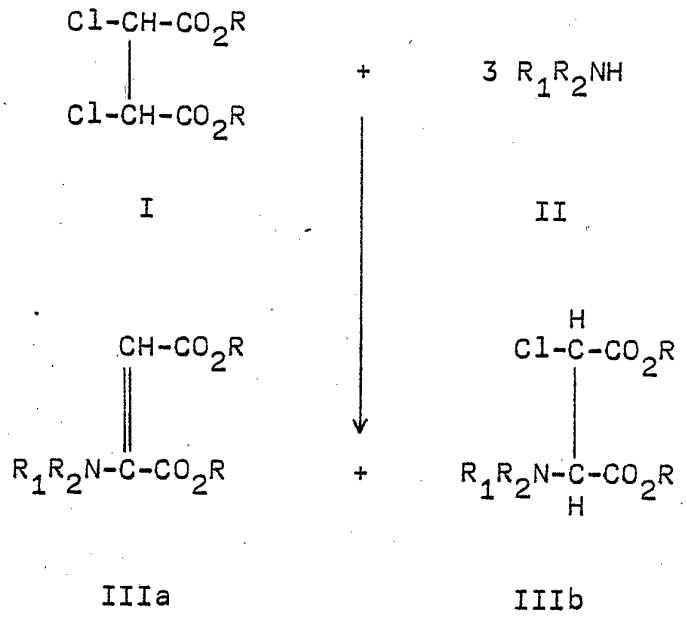
(IIIa)



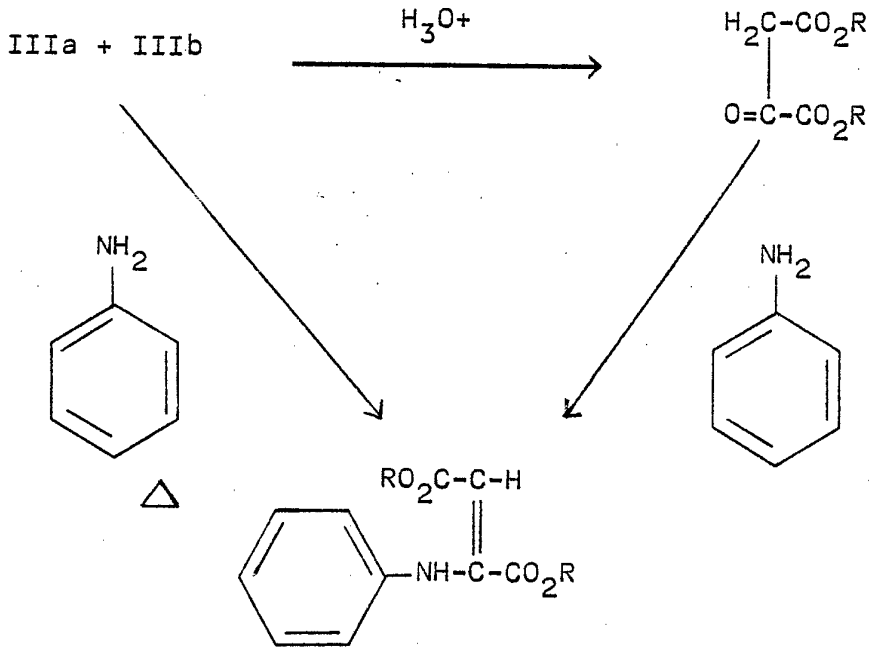
(IIIb)

worin R, $R_1$ und $R_2$ der obigen Definition entsprechen, und weiter das Umsetzen des entstehenden Gemischs aus Alkylaminomaleat oder Alkylaminofumarat und Chloraminosuccinat von Formel IIIa und IIIb mit einem Moläquivalent Anilin in einem organischen Lösungsmittel, das wahlweise eine organische Säure wie Essigsäure enthält, bei einer Temperatur von etwa 25°C bis 90°C über einen Zeitraum von etwa 1 bis 24 Stunden und das Isolieren des auf diese Weise gebildeten Anilinofumarats. Wahlweise können die Alkylaminomaleate oder Alkylaminofumarate der Formel IIIa und die Chloraminosuccinate der Formel IIIb mit verdünnter Säure hydrolysiert werden, um Dialkyloxalacetate zu gewinnen, die dann mit Anilin umgesetzt werden können, wie in der gleichfalls anhängigen Anmeldung für US-PS 698,192, eingereicht am 4. Februar 1985, die hier durch Bezugsnahme eingeschlossen ist, beschrieben.
Chinolin-2,3-dicarbonsäure wird dann gewonnen aus dem auf diese Weise gebildeten Anilinofumarat durch Umsetzung mit einer ungefähr äquimolaren Menge eines Vilsmeier-Reagens in Anwesenheit eines Kohlenwasserstofflösungsmittels wie Toluen oder eines chlorierten Kohlenwasserstofflösungsmittels wie Methylenchlorid, Dichlorethan, Orthodichlorbenzen, Chlorbenzen oder Gemischen davon bei einer Temperatur von etwa 40°C bis 110°C über einen Zeitraum, der ausreicht, um die Umsetzung im wesentlichen zu vollenden und ein Dialkylchinolin-2,3-dicarboxylat zu gewinnen, das dann unter sauren oder basischen Bedingungen hydrolysiert wird, um Chinolin-2,3-dicarbonsäure zu gewinnen.
Die beschriebenen Umsetzungen werden nachstehend durch die Reaktionsschemata II A–C veranschaulicht,

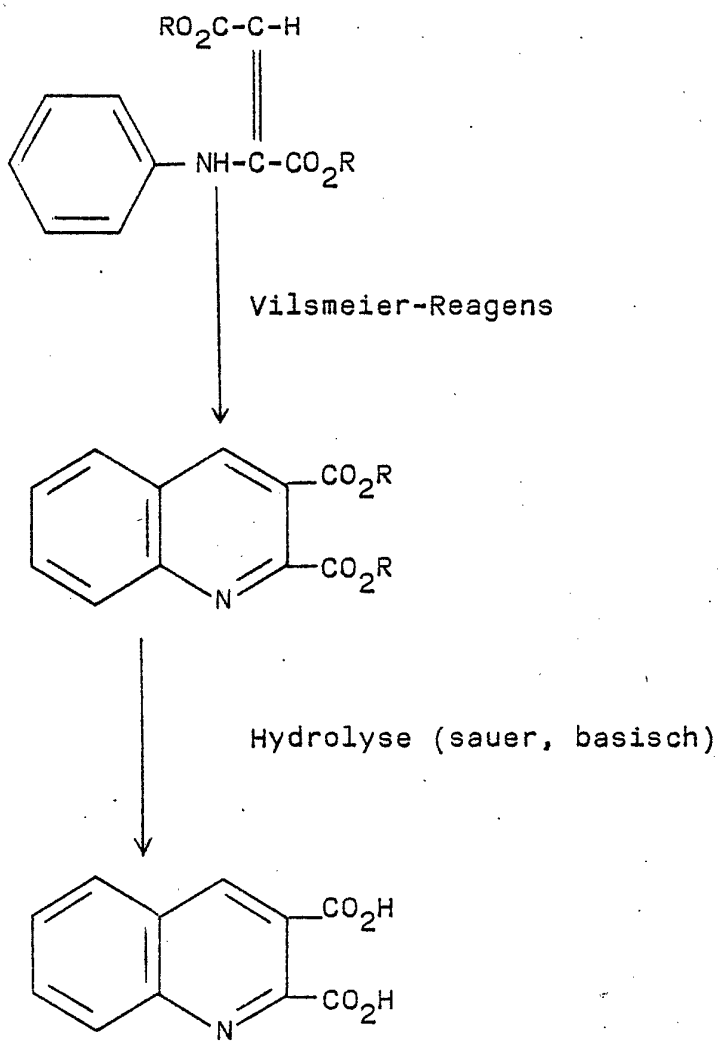
Reaktionsschema IIA




Reaktionsschema IIB



Reaktionsschema IIC



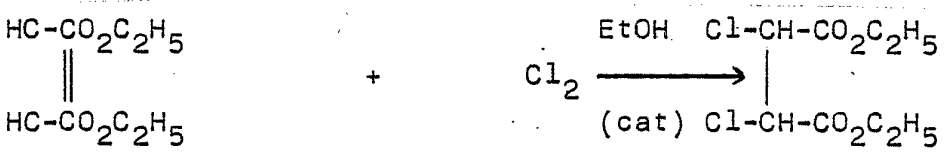

worin R, $R_1$ und $R_2$ der obigen Beschreibung entsprechen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß Diethylanilinofumarat oder Diethyloxylacetat und daher Chinolin-2,3-dicarbonsäure durch das erfinungsgemäße Verfahren mit hohen Ausbeuten gewonnen werden. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Diethyldichlorsuccinat, das nach dem in der hier durch Bezugnahme eingeschlossenen JP-PS 71 21,564 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, mit 3 Moläquivalenten Diethylamin in Toluen bei 80 bis 85°C über einen Zeitraum von 7 Stunden und dann unter Rückflußkochen über einen Zeitraum von 3 Stunden umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Wasser gewaschen, und das Lösungsmittel wird verdampft, um die Produkte von Formel III a und III b (in einem Verhältnis von II a/III b von 7,5/1) zu gewinnen, worin $R_1$ und $R_2$ jeweils Ethyl sind. Lösungsmittel, die für die Umsetzung von Dichlorsuccinaten mit Aminen der Formel II geeignet sind, schließen Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe ein.
Diethylanilinofumarat kann hergestellt werden, indem ein Moläquivalent Anilin zu einer Toluenlösung (20 ml) des Gemisches der oben hergestellten Verbindungen der Formeln III a und III b mit einem Gehalt von 5 Moläquivalenten Essigsäure hinzugegeben wird. Das Reaktionsgemisch wird dann 4 Stunden bei 80°C bis 85°C gerührt. Das Produkt wird nach Abkühlen des Gemisches auf Raumtemperatur und Waschen der organischen Lösung mit Wasser und anschließend mit verdünnter Salzsäure und Verdampfen des Lösungsmittels in Ausbeuten von 85% bis 90% isoliert.
Lösungsmittel, die für die Umsetzung von Anilin mit Verbindungen von Formel III a und III b geeignet sind, schließen Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe ein. Außerdem wurde festgestellt, daß die obige Reaktion zwar in Abwesenheit einer organischen Säure verläuft, aber bedeutet höhere Ausbeuten an Anilinofumarat bei kürzeren Reaktionszeiten in Anwesenheit organischer Säuren wie Essigsäure, Propionsäure usw. gewonnen werden. Während die obige Reaktion also in Anwesenheit von Essigsäure 80% bis 90% des gewünschten Produkts nach 4 Stunden bei 80°C bis 85°C liefert, entstehen bei 10stündigem Kochen der Reaktionsteilnehmer unter Rückflußkühlung in Abwesenheit einer organischen Säure nur 40% Anilinfumarat.

**Ausführungsbeispiel**

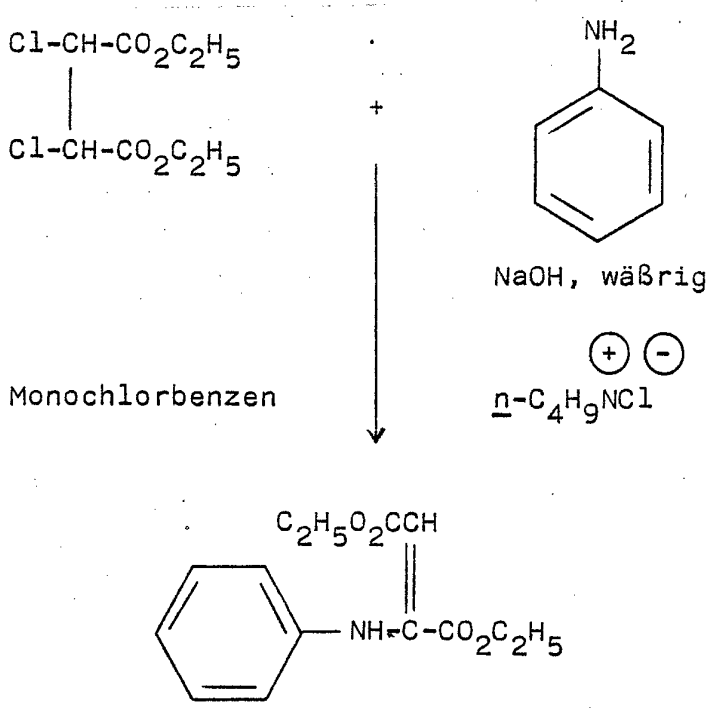
Anhand einiger Beispiele wird die Erfindung nachfolgend näher erläutert.

**Beispiel 1**
**Herstellung von Dichlorsuccinat**




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

**Beispiele 1 bis 14**
**Herstellung von Diethylanilinofumarat**

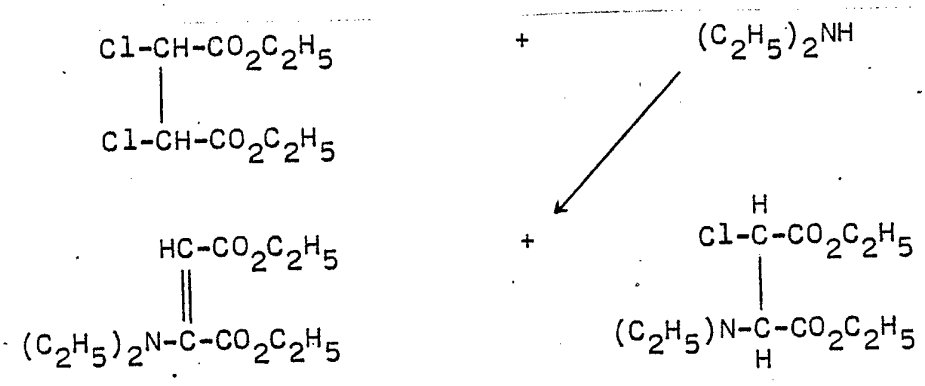


Anilin (0,93g, 0,01 Mol) wird einer gerührten Lösung von Diethyldichlorsuccinat (hergestellt gemäß der Beschreibung in Beispiel 1 oben aus Diethylmaleat (0,01 Mol) in Monochlorbenzen) zugesetzt. Dann werden bei Raumtemperatur wäßriges Natriumhydroxid (3,6g, 33 Ma.-%/Masse, 0,03 Mol) und Tetrabutylammoniumchlorid (0,14g, 0,005 Mol) zugesetzt. Das enstehende Gemisch wird 2 Stunden und 30 Minuten bei 75°C bis 80°C gerührt. Dann wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, und Wasser (10ml) wird zu dem gerührten Gemisch hinzugegeben. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt, und die entstehende organische Lösung wird durch Gas-Flüssig-Chromatografie auf Anilinofumarat analysiert. Die Isolierung des Produkts durch Entfernung des Lösungsmittels ergibt 1,25g Anilinofumarat.
Unter Anwendung des obigen Verfahrens entsteht mit verschiedenen Phasenübergangskatalysatoren, wäßrigen Basen unterschiedlicher Konzentrationen und Lösungsmitteln Anilinofumarat, wie in Tabelle I veranschaulicht.

**Tabelle I**

| Beispiel | Phasenübergangs-katalysator (Mol-%) | Lösungs-mittel | Temp. °C | Zeit Std. | Base (Konz.) | Mol | % Ausbeute an Anilinofumarat (basierend auf Diethylmaleat als Ausgangsprodukt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | Benzyltriethyl-ammonium chlorid (5,0) | Monochlor-benzen | 75–80 | 2,0 | NaOH (33%) | 0,2 | |
| | | | | | $K_2CO_3$ | 0,1 | 32 |
| 4 | Tetrabutyl-ammonium chlorid (5,0) | Monochlor-benzen | 75–80 | 2,5<br>3,0 | NaOH (33%) | 0,3 | 48 |
| 5 | Benzyltriethyl-ammonium chlorid (5,0) | Monochlor-benzen | 30–43<br>dann 25–30 | 0,5<br>3,0 | NaOH (33%) | 0,3 | 32 |
| 6 | Benzyltriethyl-ammonium–chlorid (5,0) | Monochlor-benzen | 25–48<br>dann 25–30 | 0,5<br>2,5 | NaOH (50%) | 0,3 | 18 |
| 7 | Tricaprylylmethyl-ammonium-chlorid (5,0) | Toluen | 75–80 | 10 | $Na_2CO_3$ (20%) | 2,2 | 78 |
| 8 | Tricaprylylmethyl-ammonium-chlorid (5,0) | Toluen | 75–80 | 6 | $Na_2CO_3$ (40%) | 2,2 | 43 |
| 9 | Tributylmethyl-ammonium-chlorid (6,0) | Toluen | 75–80 | 10 | $Na_2CO_3$ (20%) | 2,2 | 56 |
| 10 | Tricaprylylmethyl-ammonium-chlorid (5,0) | Toluen | 75–80 | 10 | $NaHCO_3$ (15%) | 2,5 | 66 |
| 11 | Tricaprylylmethyl-ammonium-chlorid (5,0) | Toluen | 75–80 | 5 | $K_2CO_3$ (50%) | 3,0 | 62 |
| 12 | Tricaprylylmethyl-ammonium-chlorid (5,0) | Toluen | 75–80 | 10 | $Na_2CO_3$ (20%) | 1,2 | 73 |
| 13 | Benzyltriethyl-ammonium-chlorid (6,0) | Toluen | 75–80 | 10 | $Na_2CO_3$ (20%) | 2,2 | 8 |
| 14 | keiner | Toluen | 75–80 | 10 | $Na_2CO_3$ (20%) | 2,2 | 1 |

**Beispiele 15 bis 18**
**Herstellung von Diethyldiethylaminomaleat und Diethyl-2-chlor-3-diethylaminosuccinat**

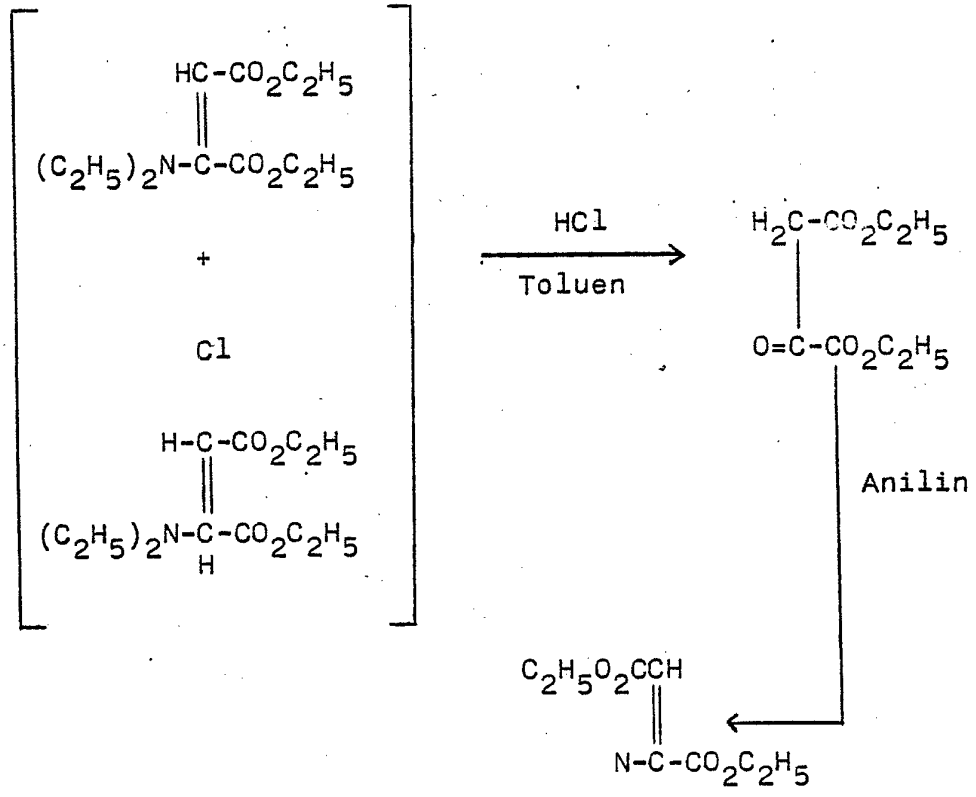


Anilin (0,93 g, 0,01 Mol) wird einer Toluen-(20 ml)-Lösung von Essigsäure (3,0 g, 0,05 Mol) und dem im obigen Beispiel 2 hergestellten Gemisch von Diethyldiethylaminomaleat und Diethyl-2-chlor-3-diethylaminosuccinat zugesetzt. Die entstehende Lösung wird 4 Stunden bei 80 °C bis 85 °C gehalten. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wird es mit Wasser (10 ml) und dann mit verdünnter HCl (12 Ma.-%/Masse, 2 ml) gewaschen.
Analyse der entstehenden Toluenlösung durch Gas-Flüssig-Chromatografie und Isolierung des Produktes ergeben eine Gesamtausbeute der Sequenz, ausgehend von Diethylmaleat, von 69 %.
Bei Anwendung des obigen Verfahrens ergeben die in den Beispielen 2 bis 5 gewonnenen Gemische aus Alkylaminomaleat und Chloralkylaminosuccinat die in Tabelle III verzeichneten Ausbeuten an Anilinofumarat auf der Basis von Diethylmaleat als Ausgangsstoff.

**Tabelle III**

| Beispiel | Ausgangsstoff von Beispiel | | % Ausbeute für die Sequenz, ausgehend von Diethylmaleat oder Diethylfumarat |
|---|---|---|---|
| 7 | 3 | | 67 % |
| 8 | 4 | | 38 % |
| 9 | 5 | | 45 % |
| 10 | 2 | kein zehnstündiges Kochen unter Rückflußkühlung von organischer Säure | 40 % |

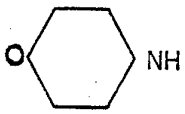
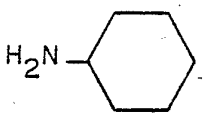
**Beispiel 23**
**Herstellung von Diethyloxylacetat und anschließende Herstellung von Diethylanilinofumarat**



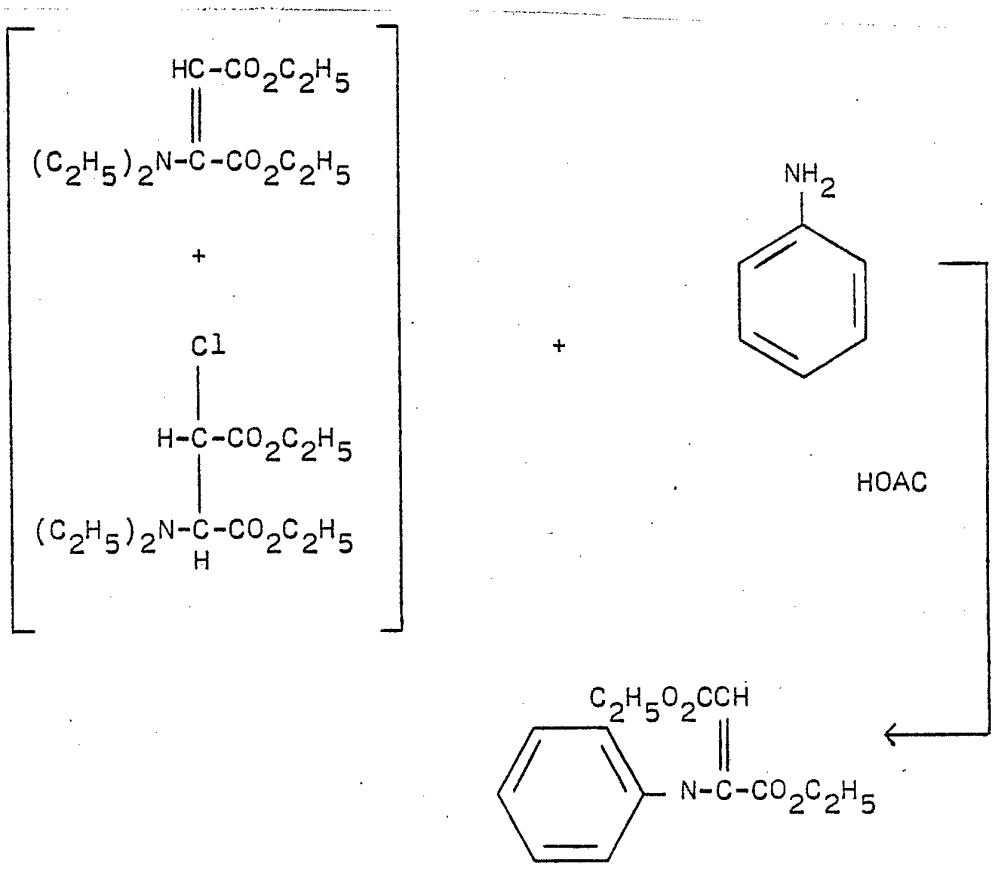

Eine Toluen-(15 ml)-Lösung eines Gemischs aus Diethyldiethylaminomaleat und Diethyl-2-chlor-3-diethylaminosuccinat (2,43 g, 0,01 Mol) wird nach dem Verfahren des vorstehenden Beispiels 2 hergestellt und mit Wasser (5,0 g) mit einem Gehalt von 2,15 g (0,015 Mol) konzentrierter HCl zwei Stunden und 30 Minuten lang gerührt. Die Toluenschicht 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 Toluenlösung durch Gas-Flüssig-Chromatografie zeigt eine Ausbeute von 55 % Diethylanilinofumarat.

Diethylamin (2,41 g, 0,033 Mol) wird tropfenweise zu gerührter Lösung von Diethyldichlorsuccinat (2,59 g, 0,01 Mol) in Toluen (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 in Tabelle II aufgeführten Produkte.

**Tabelle II**

| Beispiel | Amin | % Ausbeute (Maleat u. Succinat) | Maleat/ Succinat-Verhältnis |
|---|---|---|---|
| 3 |  | 86 | 4:1 |
| 4 | $HNC_4H_9n$ | 44 (Fumarat) | — |
| 5 |  | 52 (Fumarat) | — |

**Beispiele 19 bis 22**
**Herstellung von Anilinofumarat**



**Beispiel 24**

**Herstellung von Chinolin-2,3-dicarbonsäure**

Vilsmeier-Reagens wird durch tropfenweisen Zusatz von 4,61 g (0,03 Mol) $POCl_3$ zu einer Lösung von 2,19 g (0,03 Mol) Dimethylformamid in 12 ml Toluen, währenddessen die Temperatur bei 20 °C bis 30 °C gehalten wird, hergestellt. Die beiden Schichten werden 60 Minuten bei 20 °C bis 30 °C gerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 5,26 g (0,02 Mol) von nach dem Verfahren des obigen Beispiels 2 hergestellten Diethylanilinofumarat in 40 ml Toluen unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 20 °C bis 30 °C behandelt. Die sich bei Erwärmung bildende Lösung wird 2 Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht, gekühlt, bis der Rückfluß aufhört, und in 60 ml Wasser gegossen. Das ausfallende dunkle, sirupartige Material löst sich, wenn es 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Analyse der Toluenlösung durch Gas-Flüssig-Chromatografie zeigt eine Ausbeute von 72 %. Die Eindampfung der Diesterlösung ergibt einen öligen, niedrigschmelzenden Feststoff, der bei Rekristallisation aus Isopropylalcohol 4,5 g Gerbfeststoff, Schmelzpunkt 53 bis 56 °C, liefert.

Die beiden Phasen, die sich aus 4,1 g (0,015 Mol) Diester in 25 ml Toluen und 16 ml 15%igem NaOH bilden, werden unter gutem Mischen 8 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Die beiden Phasen werden auf 50 °C bis 55 °C gekühlt und mit 20 ml Wasser verdünnt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und tropfenweise zu 11 ml 35%iger $H_2SO_4$ hinzugeben, während die Temperatur unter 40 °C gehalten wird, und das entstehende dicke Gemisch wird filtriert, und der Feststoff wird gesammelt und über Nacht bei 60 °C/30–50 mmHg getrocknet, wobei 3,19 g Chinolin-2,3-dicarbonsäure entstehen.