

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

201 309 B

(22) Bejelentés napja: 1988.12.16.

(33) DE

(32) 1987.12.17.

(31) P 37 42 822.5

(21) 6470/88

(51) Int Cl⁵

C 07 D 231/38

(41) (42) Közzététel napja: 1989.11.28.

(45) Megadás meghírdetésének dátuma

a Szabadalmi Közlönyben: 1990.10.28. SZKV 90/10.

(72) Feltaláló:

Fürstenwerth, Hauke Leverkusen (DE)

(73) Szabadalmaz:

Bayer AG Leverkusen (DE)

(54) ELJÁRÁS 5-AMINO-1-FENIL-4-NITRO-PIRAZOL SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya új eljárás (I) általános képletű 5-amino-1-fenil-4-nitro-pirazol-származékok előállítására, a képletben

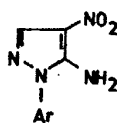
Ar jelentése halogénatommal és trifluor-metil-csoporttal szubsztituált fenilcsoport.

Az eljárást úgy végzik, hogy (II) általános képletű aril-hidrazin-származékokat – a (II) képletben

Ar jelentése a fenti –

(III) általános képletű nitro-cianén-aminokkal – a (III) képletben R¹ és R² jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 5–7 szénatomos cikloalkil-csoport vagy együttesen a közbezárt nitrogénatommal morfolinocsoportot alkot,

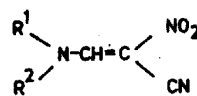
a reakciót elősegítő sav, valamint hígítószer jelenlétében reagáltatják.



(I)



(II)



(III)

A leírás terjedelme: 3 oldal, 2 ábra

HU 201 309 B

A találmány tárgya új eljárás 5-amino-1-fenil-4-nitro-pirazolok előállítására.

Ezeket a vegyületeket herbicidként lehet felhasználni.

Az EP-A 154 115. vagy az EP-A 224 831. számú szabadalmi leírásból ismeretes, hogy 5-amino-1-fenil-4-nitro-pirazol-származékokat kapunk, ha először aril-hidrazinokat 2-klór-akril-nitrillel ciklizálunk, majd az így kapott 5-amino-1-fenil-pirazol-származékokat egy második lépésben az aminocsoporton acilezzük, ezután egy harmadik lépésben nitráljuk, és végül egy negyedik lépésben a pirazolgyűrű 5-ös helyzetének aminocsoportjáról az acilvédőcsoportot lehasítjuk.

Az ismert eljárások hátránya, hogy többlépcsős a reakció és ez mind a felhasználási, mind a kitermelési oldalról gazdaságtalan.

A találmány azon a felismerésen alapul, hogy (I) általános képletű 5-amino-1-fenil-4-nitro-pirazol-származékokat kapunk – a képletben

Ar jelentése halogénatommal és trifluor-metil csoporttal helyettesített fenilcsoport –, ha (II) általános képletű aril-hidrazinokat – a (II) képletben

Ar jelentése a fenti –

(III) általános képletű nitro-cianén-aminokkal reagáltatunk. A (III) képletben

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 5–7 szénatomos cikloalkilcsoport vagy együttesen közbezárt nitrogénatommal morfolinocsoportot képez, –

a reakciót elősegítő sav, valamint hígítószert jelenlétében.

A reakcióban az a meglepő, hogy a (III) általános képletű nitro-cianén-aminok és a (II) általános képletű aril-hidrazinok reakciójából ilyen könnyen keletkezik a (I) általános képletű kívánt végtermék. Az alkalmazott kiindulási termékek, valamint az (I) általános képletű végtermék több funkció voltából ugyanis inkább nagyszámú mellékreakció volt várható. Várhatóak voltak például redox reakciók a nitrocianén-aminok nitrocsoportja és az aril-hidrazinok hidrazincsoportja között, ami nitrozus gázok képződéséhez és bonyolult reakcióelegy keletkezéséhez vezetett volna.

Várható volt ezenkívül, hogy a (III) általános képletű telítetlen nitrovegyületek a savas reakciókörülmények között hidroxámsav-észterekké alakulnak (lásd például Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, X. kötet, 4, 200.; vagy a német szövetségi köztársaság-beli 868 906. számú szabadalmi leírás/1953/).

A találmány szerinti eljárásnak az ismert többlépcsős előállítási eljárással szemben számos előnye van. Például az (I) általános képletű kívánt végterméket magas kitermeléssel kapjuk és olyan tisztán, hogy általában a további költséges tisztítási műveletek elhagyhatók. További előnyként említhetjük, hogy az egy lépéses reakció következtében nagy a költségigényes kiindulási anyagok, a segédanyagok és az energia megtakarítása, valamint lényegesen kevesebb a szennyvíz is. Mindez nemcsak gazdasági, hanem ökológiai szempontból is lényeges haladást jelent a technika állásához képest.

A találmány szerinti eljárással előállítható 5-amino-1-fenil-4-nitro-pirazolokat a (I) általános

képlettel jellemezhetjük.

Különösen előnyösen állíthatók elő azok a (I) általános képletű vegyületek, ahol a képletben

Ar jelentése fluor-, klór-, brómatom, és trifluor-metil-csoporttal szubsztituált fenilcsoport.

Ha kiindulási anyagként 2,6-diklór-4-trifluor-metil-fenil-hidrazint és 2-nitro-3-(4-morfolinil)-akril-nitrilt veszünk, akkor a találmány szerinti eljárást az 1. reakcióvázlattal ábrázolhatjuk.

A találmány szerinti eljárásban a kiindulási anyagként felhasznált aril-hidrazinok a (II) általános képlettel írhatók le. Ebben a képletben Ar jelentése olyan csoport, mint amit a (I) általános képletű végterméknél Ar csoportnak említettünk. A (II) általános képletű aril-hidrazinok ismert vegyületek vagy ismert eljárásoknál analóg eljárással előállíthatók. Ilyen ismert eljárás található például a 154 155., 224 831., 187 285., és a 34 945. számú európai közzéteteli iratban.

A találmány szerinti eljáráshoz másik kiindulási anyagként megemlíttett nitro-cianén-aminok a (III) általános képlettel definiálhatók. Ebben a képletben R^1 és R^2 jelentése előnyösen egymástól függetlenül hidrogénatom, egyenes vagy elágazó szénláncú 1–4 szénatomos alkilcsoport, 5–7 szénatomos cikloalkilcsoport vagy R^1 és R^2 együttesen a közbezárt nitrogénatommal morfolinocsoportot alkot,

R^1 és R^2 jelentése különösen előnyösen egymástól függetlenül hidrogénatom, metil-, etil-, n- vagy izopropil-, n-, izo-, szek- vagy terc-butil-, ciklohexil-csoport vagy együttesen a kapcsolódó nitrogénatommal 4-morfolinil-csoportot alkot.

A (III) általános képletű nitrocianén-aminok ugyancsak ismert vegyületek vagy ismert eljárásokkal analóg eljárással előállíthatók. Ilyen ismert eljárás található az Amer. Chem. Journal 29, 253–274 (1903), J. Org. Chem. 40, 955 (1979); Chem. Ber. 114, 3471 (1981) irodalmi helyeken.

A találmány szerinti eljárást egy reakciót elősegítő sav jelenlétében végezzük. Ilyen savként alkalmazhatjuk a szokásos proton- vagy Lewis-savakat. Különösen előnyösen szervesetlen savakat, például sósavat vagy kénsavat, alifás vagy aromás karbon- vagy szulfonsavakat, például ecetsavat, metán-szulfonsavat, vagy p-toluol-szulfonsavat, Lewis-savakat, például bortrifluoridot, vas-trikloridot, alumínium-trikloridot vagy cink-dikloridot, vagy savas ioncserélőket alkalmazhatunk.

A találmány szerinti eljárás elvégzéséhez hígítószerként inert szerves oldószerek alkalmazhatók. Ide tartoznak például alifás, aliciklusos vagy aromás, adott esetben halogénezett szénhidrogének, mint például a benzol, benzin, toluol, xilol, klór-benzol, petroléter, hexán, ciklohexán, diklór-metán, kloroform, széntetraklorid, az éterek, például dietil-éter, dioxán, tetrahidrofuran, vagy etilén-glikol-dimetil- vagy -dietil-éter, amidok, például a dimetil-formamid, a dimetil-acetamid, N-metil-formanilid, N-metil-pirrolidon vagy hexametil-foszfoszav-triamid, észterek, például etil-acetát, szulfoxidok vagy szulfonok, például a dimetil-szulfoxid vagy a tetrametilén-szulfon (szulfolán), valamint alkoholok, például az etanol, metanol, propanol, butanol vagy az etilén-glikol, illetve ezek monometil- vagy monoetil-étere.

A találmány szerinti eljárást hígítószer hozzáadása nélkül is elvégezhetjük. Ugyancsak elvégezhetjük úgy, hogy a reakciót elősegítő savból megfelelő felesleget alkalmazunk, és így az egyidejűleg hígítószerként is szolgál.

A találmány szerinti eljárásnál a reakció hőmérsékletét tág határok között választhatjuk meg. Általában 20 és 150 °C, előnyösen 80 és 100 °C közötti hőmérsékleten végezzük a reakciót.

A találmány szerinti eljárásban 1 mól (II) általános képletű aril-hidrazinhoz általában 1,0–5,0 mól, előnyösen 1,0–2,0 mól (III) általános képletű nitro-cianén-amint és 1,0–20,0 mól, előnyösen 1,0–10,0 mól reakciót elősegítő savat veszünk.

A reakciót, a reakciótermék feldolgozását és izolálását az általánosan szokásos módszerekkel végezzük, például a szerves hígítószer eltávolításával, a reakciótermék vízben történő kicsapásával és az így kapott termék szűrésével és szárításával.

A találmány szerinti eljárással előállított 5-amino-1-fenil-4-nitro-pirazol-származékok ismert herbicidek (lásd például a 154 155. vagy a 224 831. számú európai közzétételi iratokat).

Az alábbiakban a találmány szerinti eljárást példákkal is szemléltetjük.

Előállítási példák

1. példa: (1) képletű vegyület előállítása

9,2 g (0,05 mól) 2-nitro-3-(4-morfolinil)-akril-nitril, 12,3 g (0,05 mól) 2,6-diklór-4-trifluor-metil-fenil-hidrazin és 10 ml 30 tömeg%-os vizes sósav 50 ml etanollal készített elegyét 4 órán keresztül visszafolyató hűtő alkalmazásával forraljuk, majd lehűtjük és vákuumban besűrítjük. A maradékot 100 ml vízzel elkeverjük, az így kapott csapadékot leszűrjük, vízzel mossuk és szárítjuk. Ilymódon 15,5 g 5-amino-4-nitro-1-(2,6-diklór-4-trifluor-metil-fenil)-pirazolt kapunk.

Kitermelés: 90%.

Olvadáspont: 190 °C.

2. példa: (2) képletű vegyület előállítása

11,2 g (0,05 mól) 2-nitro-3-(N-etil-ciklohexil-amino)-akril-nitril, 12 g (0,05 mól) 2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluor-metil-fenil-hidrazint és 3 ml tömény kénsavat 100 metanolban 4 órán keresztül visszafolyató hűtő alkalmazásával forralunk, majd a reakcióelegyet lehűtjük és részletekben 500 ml vízbe öntjük. A kapott szuszpenziót vizes nátrium-hidroxiddal pH = 4–5 közötti értékig lúgosítjuk, a kicsapódó csapadékot leszűrjük, vízzel mossuk és szárítjuk. Így 14 g 5-amino-4-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluor-metil-fenil)-pirazolt kapunk.

Kitermelés: 81%.

Olvadáspont: 122 °C.

3. példa: (3) képletű vegyület előállítása

A 2. példában leírt eljárással állítjuk elő a (3) képletű vegyületet, amelynek olvadáspontja 147–157 °C.

4. példa: (2) képletű vegyület előállítása

6,4 g (0,05 mól) 2-nitro-3-metil-amino-akril-nitril és 12 g (0,05 mól) 2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluor-metil)-fenil-hidrazint, valamint 3 ml tömény kénsavat 100 ml metanolban 4 órán keresztül visszafolyató hűtő alkalmazásával forralunk, majd a reakcióelegyet lehűtjük és részletekben 500 ml vízbe öntjük. A kapott szuszpenziót vizes nátrium-hidroxiddal pH = 4–5 értékig lúgosítjuk, a kicsapódó csapadékot leszűrjük, vízzel mossuk és szárítjuk. Így 14 g 5-amino-4-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluor-metil-fenil)-pirazolt kapunk, amelynek kitermelése 81% és olvadáspontja 122 °C.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (I) általános képletű 5-amino-1-fenil-4-nitro-pirazol-származékok előállítására – ahol

Ar jelentése halogénatommal és trifluor-metilsoporttal helyettesített fenilcsoport –

azzal jellemezve, hogy egy (II) általános képletű aril-hidrazint – a képletben Ar jelentése a tárgyi körben megadott – egy (III) általános képletű vegyülettel – a képletben

R¹ és R² jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 5–7 szénatomos cikloalkilcsoport vagy R¹ és R² együttesen, a közbezárt nitrogénatommal morfolinocsoportot alkot –

reagáltatjuk, savas katalizátor és hígítószer jelenlétében.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakciót 20 és 150 °C hőmérsékleten végezzük.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakciót 80 és 100 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

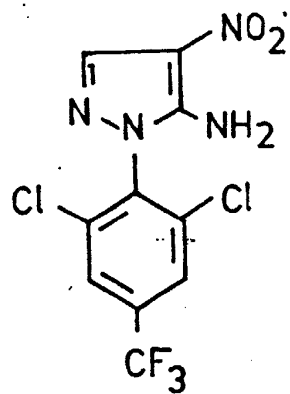
4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy 1 mól (II) általános képletű aril-hidrazinhoz 1–5 mól (III) általános képletű nitro-cianén-amint és 1–20 mól savas katalizátort alkalmazunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy 1 mól (II) általános képletű aril-hidrazinhoz 1–2 mól (III) általános képletű nitro-cianén-amint és 1–10 mól savas katalizátort alkalmazunk.

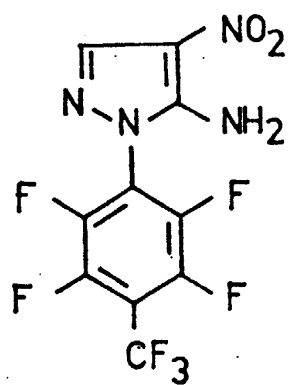
6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy savas katalizátorként proton- vagy Lewis-savakat vagy savas ioncserélőket alkalmazunk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy protonsavként szerves savakat, alifás vagy aromás karbonsavakat vagy szulfonsavakat alkalmazunk.

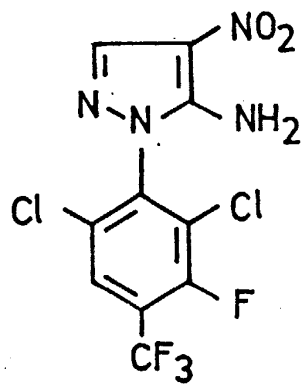
8. A 6. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy savként sósavat, kénsavat, ecetsavat, metán-szulfonsavat, p-toluol-szulfonsavat, bór-trifluoridot, vas-trikloridot, alumínium-trikloridot vagy cink-kloridot alkalmazunk.



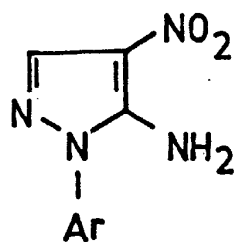
(1)



(2)



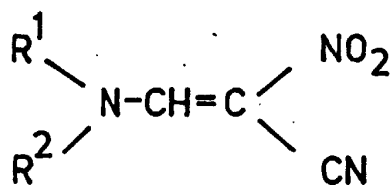
(3)



(I)

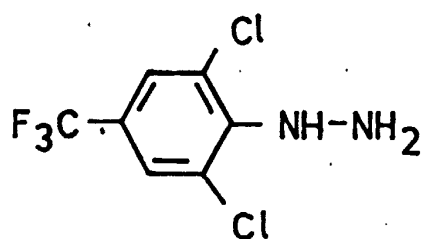


(II)



(III)

1. reakcióvázlat



+

