

(19) **KG** (11) **119** (13) **C2**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(51)⁵ **C07C 229/40**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики

(10) 1736334

(21) 4203226/SU

(22) 28.08.1987

(31) 902274

(32) 29.08.1986

(33) US

(46) 01.07.1996, Бюл. №1, 1997

(71)(73) Американ Цианамид Компани, US

(72) Дональд Рой Молдинг, US

(56) Патент США №4459409, кл. C07D 215/54, 1984.

Патент США №3656283, кл. C07D 215/48, 1984.

Патент США №4766218, кл. C07D 215/54, 1988, приоритет 29.08.1986.

Heterocyclic Compounds, 1952, v. 4, p. 209-227.

(54) Способ получения алкиланилинофумарата

(57) Изобретение касается замещенных анилина, в частности получения C₁-C₄ алкиланилинофумарата - полупродукта для синтеза гетероциклических гербицидов. Цель - упрощение процесса. Его ведут реакцией C₁-C₄-галкил дихлорсукцината сначала с трехкратным избытком амина ф-лы R₁R₂NH, где R₁ и R₂ - H, C₁-C₄-галкил, причем, только один из R₁ и R₂ - H или NR₁R₂ - 5- или 6-членный гетероцикл с 1-2-мя гетероатомами, при кипячении 8 ч, затем с анилином в инертном органическом растворителе, содержащем органическую кислоту, при 80-85°C в течение 4 ч. В этом случае возможно использование доступных реагентов и достижение хорошего выхода целевого продукта (до 69 %). 1 табл.

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения алкиланилинофумаратов - соединений, используемых в качестве промежуточных продуктов для синтеза хинолин-2,3-дикарбоновых кислот - предшественников пиридин- и хинолинимидазолиновых гербицидных веществ.

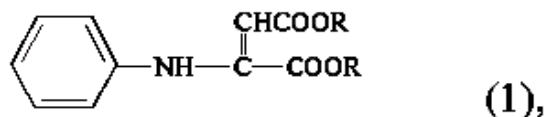
Известный способ получения алкиланилинофумаратов путем взаимодействия анилина с кетозэфирами и диалкилацетилендикарбоксилатами. Таких как, например, диэтилоксалацетат и диэтиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты. Однако доступность их ограничена.

Цель изобретения - упрощение процесса.

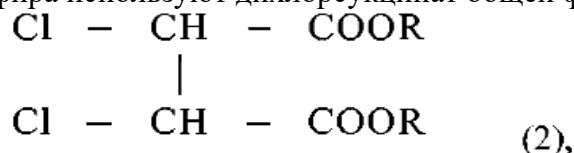
Поставленная цель достигается за счет использования для образования

анилинофумарата более доступных реагентов дихлорсукцината и анилина.

Способ получения алкиланилинофумарата общей формулы



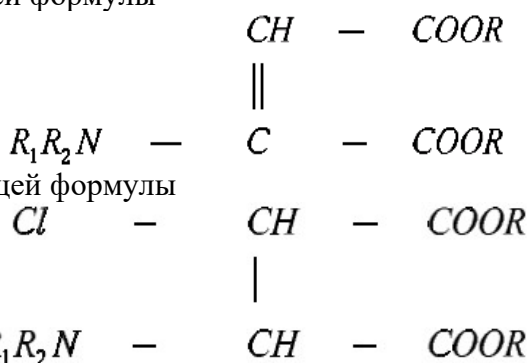
где R – C₁-C₄-алкил, осуществляют с использованием сложного эфира алифатической дикарбоновой кислоты и анилина в инертном органическом растворителе при кипячении, а в качестве сложного эфира используют дихлорсукцинат общей формулы



где R – C₁-C₄-алкил, который подвергают взаимодействию с трехкратным молярным избытком амина общей формулы



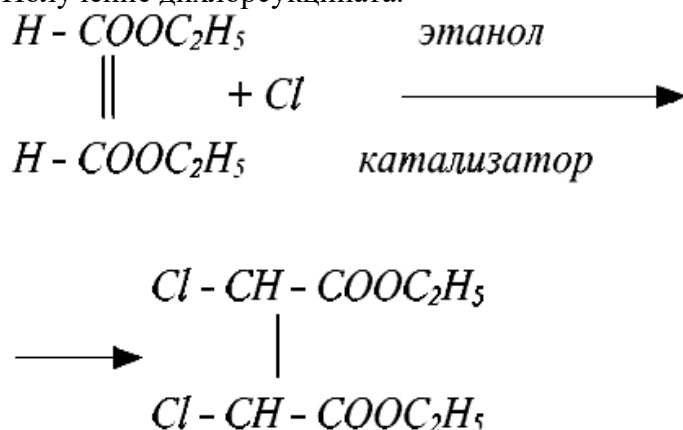
где R₁ и R₂ - водород или C₁-C₆-алкил, при условии, что только один из R₁ и R₂ является водородом, или R₁ и R₂, взятые вместе с атомом азота, с которым они связаны, образуют пяти- или шестичленное кольцо, содержащее не более двух гетероатомов, в течение 8 ч при температуре кипения и образующуюся смесь алкиламиномалеата или алкиламинофумарата общей формулы



и хлораминосукцината общей формулы

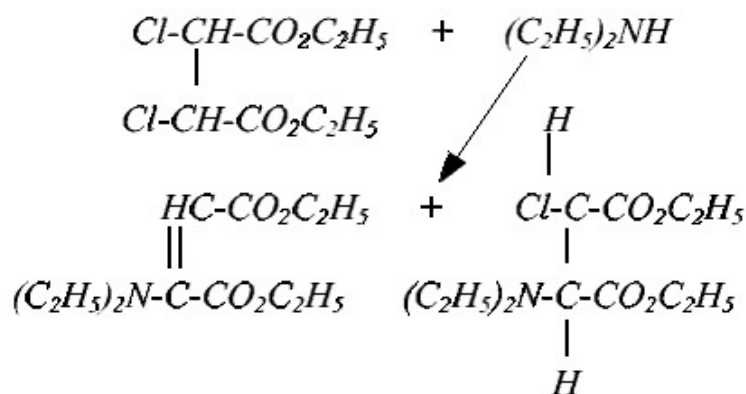
подвергают взаимодействию с молярным эквивалентом анилина в инертном органическом растворителе, содержащем органическую кислоту, при 80-85°C в течение 4 ч.

Пример 1. Получение дихлорсукцината.



Газообразный хлор пробулькивают в раствор диэтилмалеата в дихлориде этилена, содержащем этанол (0.1-молярного эквивалента). После перемешивания смеси при комнатной температуре в течение 8 ч ее продувают газообразным азотом 5 мин, растворитель удаляют при пониженном давлении, получая дихлорсукцинат с выходом 94 %.

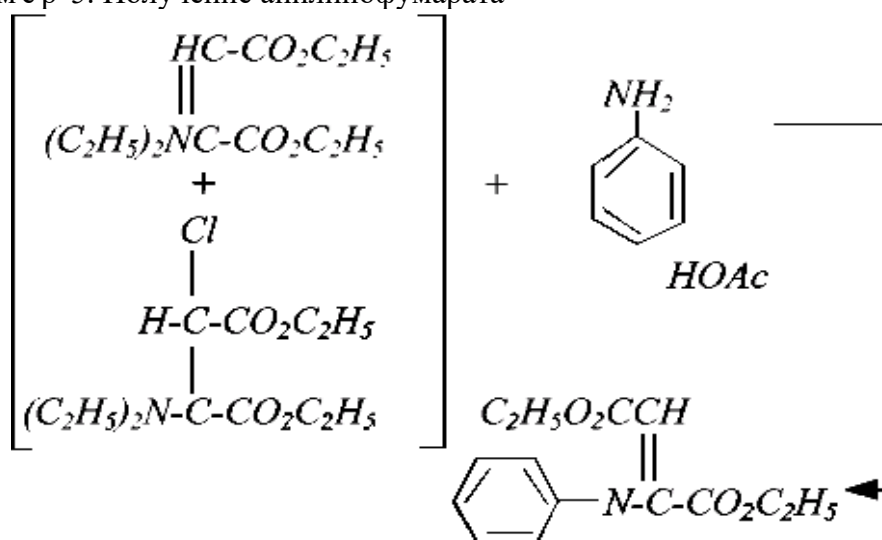
Примеры 2-4. Получение диэтилового эфира диэтиламиномалеиновой кислоты и диэтилового эфира 2-хлор-3-диэтиламиноянтарной кислоты



Диэтиламин (2.41 г, 0.033 моль) по каплям добавляют в перемешиваемый раствор диэтилового эфира дихлорянтарной кислоты (2.59 г, 0.01 моль) в 15 мл толуола. Образовавшуюся смесь нагревают при 80-85°C 8 ч и затем кипятят с обратным холодильником 3 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры ее промывают водой (15 мл), отделяют толуольный слой и выпаривают его при пониженном давлении, получая 2.07 г (85 %) смеси диэтилового эфира диэтиламиномалеиновой кислоты и указанного в заголовке хлораминового эфира янтарной кислоты при соотношении малеата и сукцината равном 7.51.

Используя указанную выше методику и заменяя соответствующим амином диэтиламин, получают продукты, приведенные в таблице.

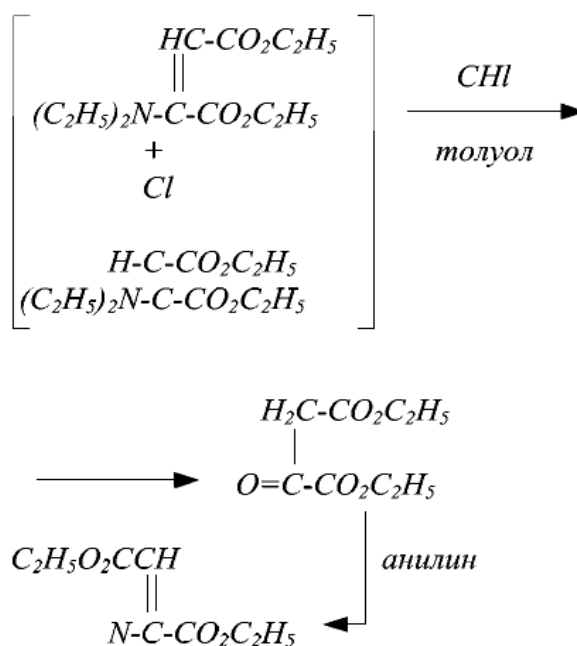
Пример 5. Получение анилинофумарата



Анилин (0.93 г, 0.01 моль) добавляют к раствору уксусной кислоты (3.0 г, 0.05 моль) в 20 мл толуола и смеси диэтилового эфира диэтиламиномалеиновой кислоты и диэтилового эфира 2-хлор-3-диэтиламиноянтарной кислоты. Образовавшийся раствор нагревают при 80-85°C 4 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры, ее промывают водой (10 мл) и затем водным раствором хлористого водорода (12 мас. %, 2 мл).

По данным анализа полученного толуольного раствора методом газожидкостной хроматографии и выделения продукта найдено, что суммарный выход по всем стадиям, начиная с диэтилмалеата составляет 69 %.

Пример 6. Получение диэтилоксалацетата и последующее получение диэтиланилинофумарата.



Толуольный раствор - 15 мл смеси диэтилового эфира диэтиламиномалеиновой кислоты и диэтилового эфира 2-хлор-3-диэтиламиноянтарной кислоты (2.43 г, 0.01 моль) перемешивают с водой (5.0 г), содержащей 2.15 г (0.015 моль) концентрированной соляной кислоты, в течение 2 ч 30 мин. Толуольный слой, содержащий диэтилоксалацетат отделяют и добавляют анилин 0.93 г, (0.01 моль). Образовавшийся раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин и затем кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч 30 мин, отбирая образующуюся воду в ловушке Дина и Старка. Анализ охлажденного толуольного раствора методом газожидкостной хроматографии показал, что выход диэтиланилинофумарата составляет 55 %.

Пример 7. Получение хинолин-2,3-дикарбоновой кислоты.

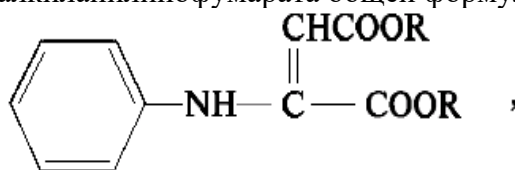
Реагент Вильсмайера готовят посредством добавления 4.61 г (0.03 моль) хлороксида фосфора POCl_3 по каплям к раствору 2.19 г (0.03 моль) диметилформамида в 12 мл толуола, поддерживая температуру 20-30°C. Эти два слоя перемешивают при 20-30°C в течение 60 мин и затем обрабатывают по каплям раствором 5.26 г (0.02 моль) диэтилового эфира анилинофумаровой кислоты в 40 мл толуола, поддерживая температуру при 20-30°C. Раствор, который образуется при нагревании, кипятят обратным холодильником в течение 2 ч, охлаждают до прекращения выделения конденсата и выливают в 60 мл воды. Темный сиропообразный материал, который осаждается, растворяют при перемешивании 30 мин при комнатной температуре. Анализ толуольного раствора методом газожидкостной хроматографии показал, что выход составляет 72 %. При выпаривании диэфирного раствора образуется маслянистое низкоплавкое твердое вещество, которое при перекристаллизации из изопропилового спирта дает 4.05 г коричневого твердого вещества. Т.пл. 53-56°C.

Две фазы, которые образовались из 4.1 г (0.015 моль) диэфира и 25 мл толуола и 16 мл 15 %-ного раствора гидроксида натрия, кипятят с обратным холодильником при хорошем перемешивании в течение 8 ч. Две фазы охлаждают до 50-55°C и разбавляют водой (20 мл). Водную фазу отделяют и по каплям добавляют к 11 мл 35 %-ной серной кислоты, поддерживая температуру ниже, чем 40°C, и образовавшуюся густую смесь фильтруют, твердое вещество собирают и сушат в течение ночи при 60°C и давлении 30-50 мм рт.ст., получая хинолин-2,3-дикарбоновую кислоту с выходом 3.19 г.

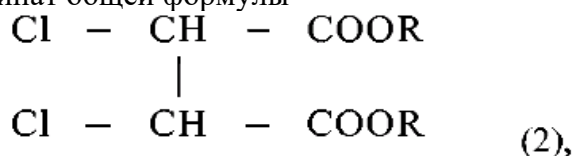
Осуществление предлагаемого способа позволяет получить алкиланилинофумарат из доступных продуктов, с хорошим выходом и тем самым упрощает процесс получения ценных пиридин- и хинолин имидазолиновых гербицидных веществ.

Формула изобретения

Способ получения алкиланилинофумарата общей формулы



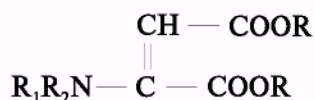
где R-C₁-C₄ - алкил, с использованием сложного эфира алифатической дикарбоновой кислоты и анилина в инертном органическом растворителе при кипячении, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве сложного эфира используют дихлорсукцинат общей формулы



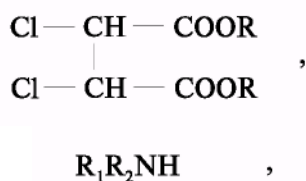
где R-C₁-C₄ - алкил, который подвергают взаимодействию с трехкратным молярным избытком амина общей формулы



где R₁ и R₂ - водород или C₁-C₈ - алкил при условии, что только один из R₁ и R₂, является водородом, или R₁ и R₂, взятые вместе с атомом азота, с которым они связаны, образуют пяти- или шестичленное кольцо, содержащее не более двух гетероатомов, в течение 8 ч при температуре кипения и образующуюся смесь алкиламиномалеата или алкиламинофумарата общей формулы



и хлораминосукцината общей формулы



подвергают взаимодействию с молярным эквивалентом анилина в инертном органическом растворителе, содержащем органическую кислоту, при 80 - 85°C в течение 4 ч.

Пример 2	Амин	Выход, %, малеата и сукцината	Соотношение малеата к сукцинату
	Пиперидон-4 (морфолин)	86	4:1
3	н-Бутиламин	44 (фумарат)	-
4	Циклогексиламин	52 (фумарат)	-

Ответственный за выпуск

Ногай С.А.