



ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО ПО НАУКЕ И
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗНАТЕНТ)
(51)⁷ C07D 213/00

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики

(21) 970083.1

(22) 06.06.1997

(31) 08/661277

(32) 10.06.1996

(33) (US)

(46) 31.10.2002, Бюл. №10

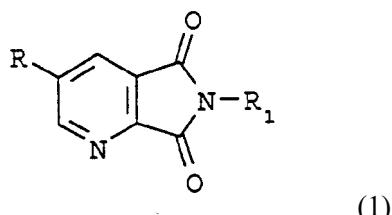
(71) (73) Американ Цианамид Компани (US)

(72) Кеннет Альфред Мартин Кремер (US), Вен-Ксу ВУ (CN), Дональд Рой Молдинг (US)

(56) EP 0308084 A1, МПК 4 C07D 213/803, C07D 471/04, C07D 213/80, C07D 213/82, C07D 213/85, C07D 491/048 // C07D 211/94, 1989

(54) Способ получения 2,3-пиридинди-карбоксимида, производные оксима

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения 2,3-пиридиндикарбоксимидов общей формулы I



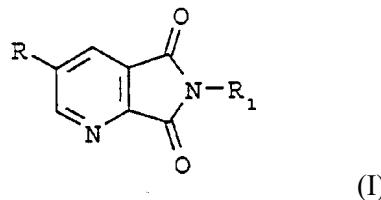
2,3-пиридиндикарбоксимиды полезны в качестве промежуточных продуктов для получения 2-(2-имидазолин-2-ил) никотиновых кислот, и ее эфиров и солей, обладающих гербицидной активностью. 2 н.п., 7 з.п. и ф-лы, 1 табл., 12 пр.

2,3-пиридиндикарбоксимиды используют в качестве промежуточных продуктов для получения 2-(2-имидазолин-2-ил) никотиновых кислот и их эфиров и солей, обладающих гербицидной активностью. Способы получения 2,3-пиридиндикарбоксимидов описаны в литературе (см., например US 4748244; US 4754033 и EP 308084-A1). Однако способы, описанные в указанных патентах и заявке, не во всех отношениях приемлемы для промышленного получения 2,3-пиридиндикарбоксимидов.

Поэтому объектом данного изобретения является разработка эффективного и продуктивного способа получения 2,3-пиридиндикарбоксимидов.

Объектом данного изобретения также является получение соединения, которое полезно в способе данного изобретения.

Данное изобретение обеспечивает эффективный и продуктивный способ получения 2,3-пиридиндикарбоксими-дов, имеющих структурную формулу I

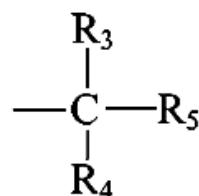


где

R – водород, C₁-C₆ алкил или C₁-C₆ алcoxиметил;

R₁ – водород, C₁-C₆ алкил, C(O)R₂,

фенил, необязательно замещенный в любом сочетании от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или циано- группы, бензил, необязательно замещенный в фенильном кольце, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или цианогруппы или



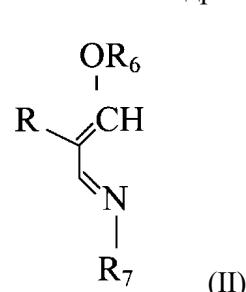
R₂ – C₁-C₆ алкил, бензил или

фенил, необязательно замещенный в любом сочетании от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или циано-группы;

R₃ и R₄ каждый независимо представляет собой C₁-C₄ алкил; и

R₅ – цианогруппа или CONH₂.

Способ включает взаимодействие оксима или гидразона, имеющего структурную формулу II



где R принимает указанные выше значения;

R₆ – C₁-C₆ алкил,

R₇ – OR₈ или NR₉R₁₀;

R₈ – водород, C₁-C₆ алкил, C(O)R₁₁;

фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или циано- группы,

бензил, необязательно замещенный в фенильном кольце, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или цианогруппы или

R₁₁ – C₁-C₆ алкил, OR₁₂, NR₁₂R₁₃, бензил или

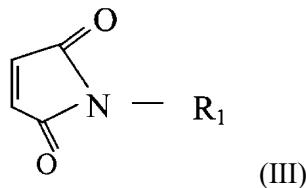
фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или циано-группы;

R₁₂ и R₁₃ каждый независимо представляет собой водород, C₁-C₆ алкил, бензил или

фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алкокси-, нитро- или циано- группы,

R₉ и R₁₀ каждый независимо представляет собой водород, C₁-C₆ алкил, бензил или

фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алкокси-, нитро- или циано- группы с имидом малеиновой кислоты структурной формулы III



где R₁ принимает описанные выше значения.

Данное изобретение относится также к оксимам формулы II, описанным выше.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения, оксим или гидразон, представленный формулой II, взаимодействует с имидом малеиновой кислоты, представленным формулой III, предпочтительно при температуре в интервале от приблизительно 20 до 160°C, в присутствии растворителя.

В настоящее время было установлено, что 2,3-пиридиндикарбоксимиды могут быть преимущественно получены с высоким выходом и/или с высокой степенью чистоты с помощью эффективного и продуктивного способа данного изобретения.

2,3-пиридиндикарбоксимиды могут быть выделены разбавлением реакционной смеси водой и фильтрованием продукта формулы I из водной смеси. Соединения формулы I также могут быть выделены выпариванием реакционной смеси в вакууме и фильтрованием продукта формулы I из концентрированной смеси. В соответствии с другим способом, реакционная смесь может быть собрана и использована для получения конечного гербицида без выделения соединения формулы I.

Типичными примерами указанного выше галогена являются фтор, хлор, бром и йод.

В другом воплощении данного изобретения может присутствовать кислота Льюиса. Предпочтительно, кислота Льюиса присутствует в количестве до приблизительно одного молярного эквивалента относительно соединения формулы II, когда R₈ представляет собой водород. Кислоты Льюиса, приемлемые для применения в данном изобретении, включают любые доступные кислоты Льюиса. Предпочтительными кислотами Льюиса являются хлорид алюминия и хлорид титана (IV).

Растворители, подходящие для применения в способе данного изобретения, предпочтительно имеют температуру кипения, по меньшей мере, приблизительно 60°C. К ним относятся ароматические углеводороды, такие как толуол, ксиол, мезитилен и их смеси; галогенированные ароматические углеводороды, такие как моно- и дигалогенбензолы и их смеси; полиядерные ароматические углеводороды, такие как нафталин, алкилнафталины и их смеси; гликоли, такие как 1,2-диэтикситан и их смеси; алифатические карбоновые кислоты, такие как уксусная кислота, пропионовая кислота и их смеси; смесь алифатическая карбоновая кислота/вода, такая как уксусная кислота/вода; ацетонитрил; смесь ацетонитрил/вода и их смеси. Предпочтительными растворителями являются толуол, ксиол, мезитилен, ацетонитрил, смесь ацетонитрил/вода, причем уксусная кислота и ее смеси с толуолом и ацетонитрилом являются более предпочтительными.

В еще одном предпочтительном воплощении данного изобретения, оксимы формулы II, где R₇ представляет собой OR₈, взаимодействуют с имидом малеиновой кислоты формулы III, предпочтительно, при температуре в интервале от приблизительно 60 до 160°C, более предпочтительно от приблизительно 75 до 135°C. Гидразоны формулы II, где R представляет собой NR₉R₁₀ взаимодействуют с имидами малеиновой кислоты формулы III, предпочтительно при температуре в интервале от приблизительно 20 до 160°C, более предпочтительно от приблизительно 20 до 135°C.

В следующем предпочтительном воплощении данного изобретения присутствует основание, когда R представляет собой C₁-C₆ алкоксиметил. Основание используют для уменьшения

количества 5-метил-2,3-пиридиндикарбокси-мида, который образуется в качестве нежелательного побочного продукта, когда R представляет собой C₁-C₆ алcoxсиметил.

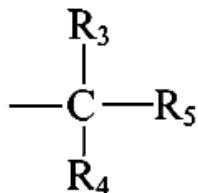
Основания, подходящие для применения в данном изобретении, включают, но не ограничиваются, три(C₂-C₄ алкил)амины, такие как триэтиламин, N,N-диэтилизопропиламин, N,N-дизопропиленэтиламин и т.п., соли уксусной кислоты и щелочных металлов, такие как ацетат натрия, ацетат калия и т.п. и их смеси. Предпочтительными основаниями являются триэтиламин, ацетат натрия и ацетат калия. Основание предпочтительно присутствует в количестве, по меньшей мере, приблизительно одного молярного эквивалента относительно соединения формулы II.

В еще одном предпочтительном воплощении данного изобретения присутствует катализатор межфазного переноса, когда присутствует основание. Предпочтительно катализатор межфазного переноса присутствует в том случае, когда присутствует ацетат щелочного металла. Катализаторы межфазного переноса, подходящие для применения в данном изобретении, включают любые известные катализаторы межфазного переноса. Предпочтительными катализаторами межфазного переноса являются краун-эфиры, такие как 18-краун-6 и 15-краун-5.

В предпочтительных способах данного изобретения R представляет собой водород, C₁-C₄ алкил или C₁-C₄ алcoxсиметил;

R₁ представляет собой водород, C₁-C₄ алкил,

фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxси-, нитро- или циано- группы, или



R₃ и R₄ каждый независимо представляет C₁-C₄ алкил;

R₅ представляет собой цианогруппу или CONH₂;

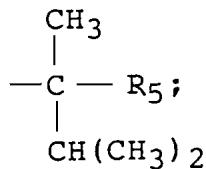
R₆ – C₁-C₄ алкил;

R₇ – OR₈; и

R₈ – водород или C₁-C₆ алкил.

В более предпочтительном способе данного изобретения R – водород, метил, этил или метоксиметил;

R₁ – метил, фенил или



R₅ – цианогруппа или CONH₂;

R₆ – метил или этил;

R₇ – OR₈; и

R₈ – водород или метил.

Оксимины формулы II, где

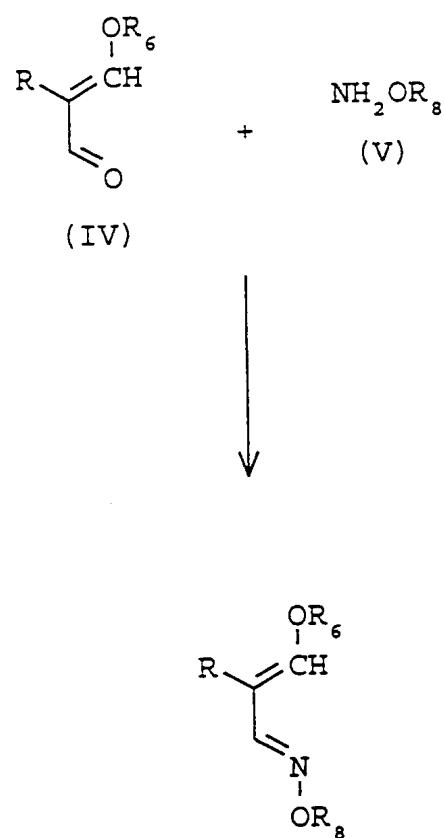
R₇ представляет собой OR₈; и

R₈ – водород, C₁-C₆ алкил,

фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxси-, нитро- или циано- группы,

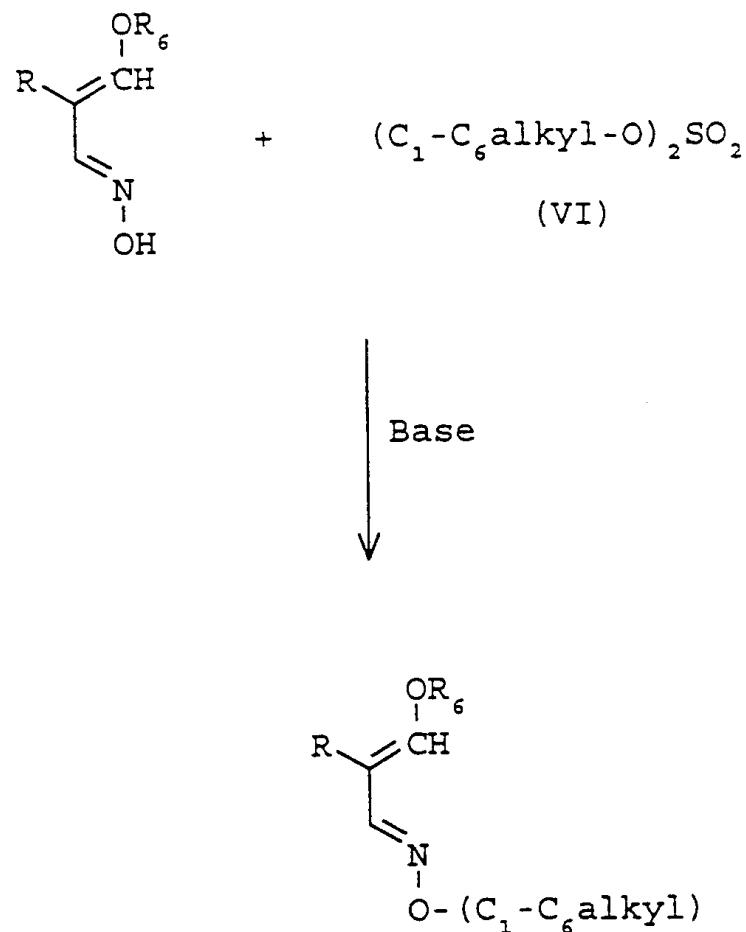
бензил, необязательно замещенный в фенильном кольце, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxси-, нитро- или цианогруппы может быть получен взаимодействием 3-алcoxси-2-акролеина формулы IV с замещенным гидроксиламином формулы V, необязательно в присутствии основания. В общем виде реакция представлена на схеме I.

Схема I



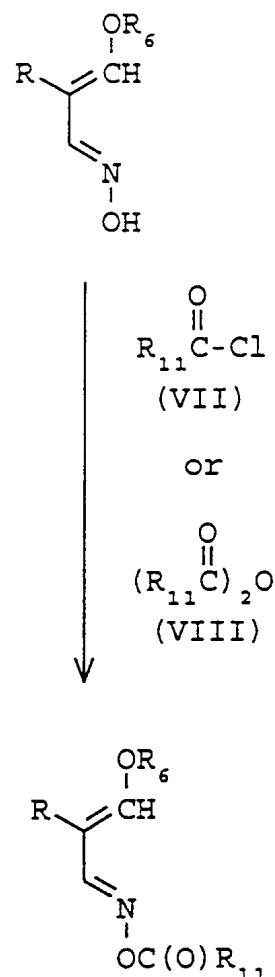
В соответствии с другим способом, оксимы формулы II, где R_8 представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_6$ алкил, могут быть получены взаимодействием соединения формулы II, где R_8 представляет собой водород, с диалкилсульфатом формулы IV в присутствии основания, такого как гидроксид натрия или алкоксид щелочного металла. В общем виде реакция представлена на схеме II.

Схема II



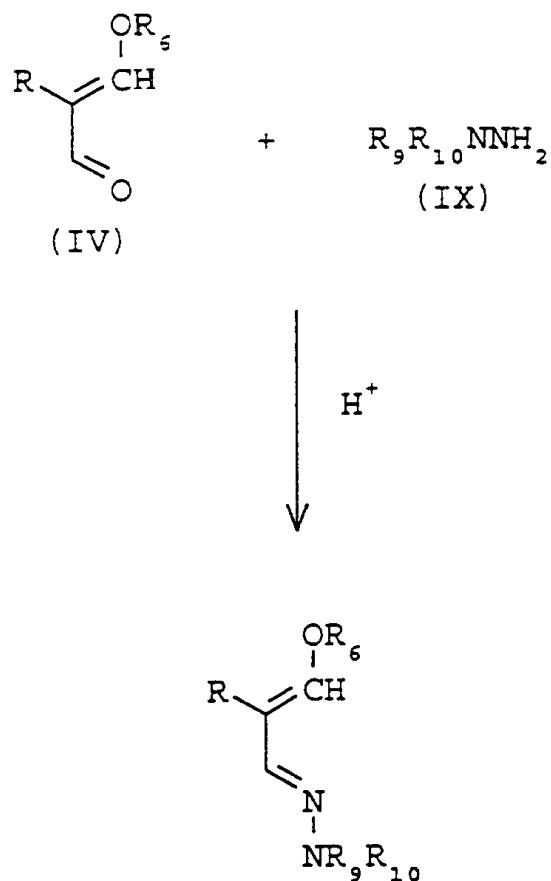
Оксими формулы II, где R_8 представляет собой $C(O)R_{11}$, могут быть получены взаимодействием соединения формулы II, где R_8 представляет собой водород, с хлорангидридом кислоты формулы VII или ангидридом формулы VIII, как показано на схеме III.

Схема III



Гидразоны формулы II могут быть получены взаимодействием 3-алкокси-2-акролеина формулы IV с гидразином формулы IX необязательно в присутствии кислотного катализатора, такого как уксусная кислота. В общем виде реакция представлена на схеме IV.

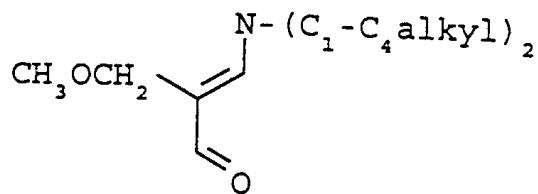
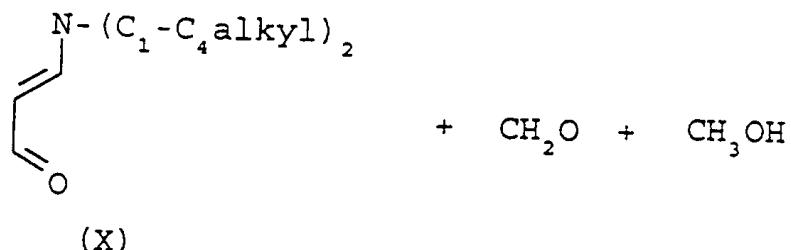
Схема IV



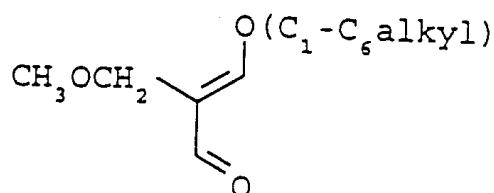
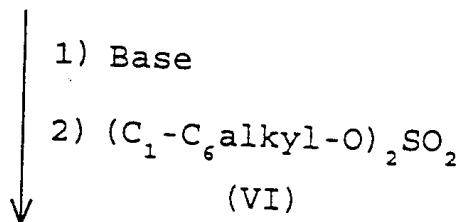
3-алкокси-2-акролеины формулы IV могут быть получены в соответствии с методикой, описанной E. Breitmaier et. al. в *Synthesis*, pages 1-9 (1987). Имиды малеиновой кислоты формулы III описаны в литературе и могут быть получены по методикам, описанным M. Cava et. al. в *Organic Synthesis*, 41, page 93 (1961).

В соответствии с другим способом, соединения формулы IV, где R – метоксиметил, могут быть получены реакцией 3- (диалкиламино)-2-акролеина формулы X с формальдегидом и метанолом в присутствии минеральной кислоты, такой как серная кислота, с образованием 3-(диалкиламино)-2-(метоксиметил)-2-акролеина формулы XI и реакцией соединения формулы XI с основанием, таким как гидроксид щелочного металла и диалкилсульфат формулы IV. В общем виде этот способ получения представлен на схеме V.

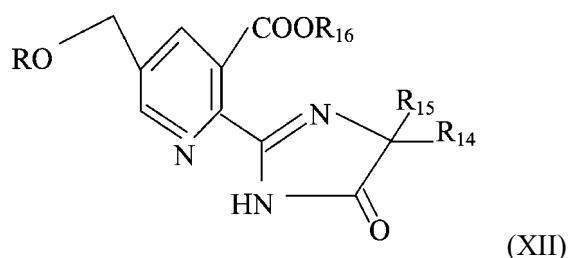
Схема V



(XII)



Данное изобретение обеспечивает также способ получения обладающих гербицидной активностью 5-(алкоксиметил)-2-(2-имидазолин-2-ил)никотиновой кислоты и ее сложного эфира и соли формулы



где R принимает значения, определенные выше;

$R_{14} - C_1-C_4$ алкил;

$R_{15} - C_1-C_4$ алкил, C_3-C_6 циклоалкил или R_{14} и R_{15} вместе с атомом, к которому присоединены, образуют C_3-C_6 циклоалкил, необязательно замещенный метилом, и

R_{16} – водород, ди (низший алкил) амино, C_1-C_{12} алкил, необязательно замещенный одной из следующих групп: C_1-C_3 алcoxигруппа, галоген, гидроксильная группа, C_3-C_6 циклоалкил, бензилоксигруппа, фурил, фенил, галогенфенил, (низший алкил)фенил, (низший алcoxси)фенил, нитрофенил, карбоксил, (низший алcoxси)карбонил, цианогруппа или три(низший алкил)аммоний;

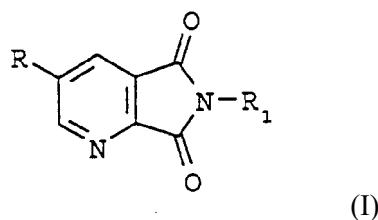
C_3-C_{12} алкенил, необязательно замещенный одной из следующих групп: C_1-C_3 алcoxигруппа, фенил, галоген или (низший алcoxси)карбонил или две C_1-C_3 алcoxигруппы или два атома галогена;

C_3-C_6 циклоалкил, необязательно замещенный одной или двумя C_1-C_3 алкильными группами;

или катион, предпочтительно выбранный из группы, включающей щелочные металлы, щелочно-земельные металлы, магний, медь, железо, цинк, кобальт, свинец, серебро, никель, аммоний или органический аммоний.

Способ включает:

(а) получение соединения формулы I



где R и R_1 принимают значения, определенные выше; и

(б) превращение соединения формулы I в соединение формулы XII.

Термин "низший", используемый в отношении алкильной и алcoxигрупп означает, что алкильная или алcoxигруппа содержит от 1 до 6, предпочтительно от 1 до 4, атомов углерода.

Превращение соединения формулы I в соединение формулы XII может осуществляться различными способами. Одним из способов может быть сочетание известных реакций, используемых для превращения одного производного карбоновой кислоты в другое.

Способы, которые могут использоваться для получения гербицидов – производных имидазолиона, описаны в книге "The Imidazolinon Herbicides" / Под ред. D. L. Shaner и S. L. O'Connor, опубл. в 1991 г. в CRC press, Boca Raton, Florida, в частности, в главе 2, озаглавленной "Synthesis of Imida-zolinine Herbicides" (с. 8-14) и в приведенных здесь ссылках. В приведенных ниже ссылках на патентную литературу также описаны способы, которые можно использовать для превращения производных карбоновых кислот в конечные продукты – производные имидазолиона:

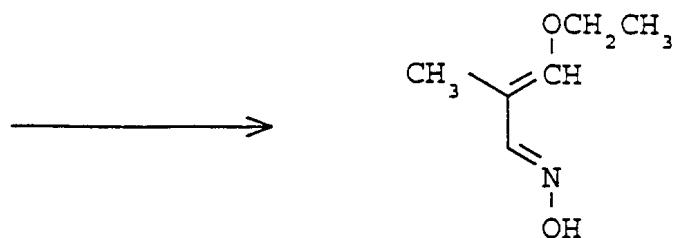
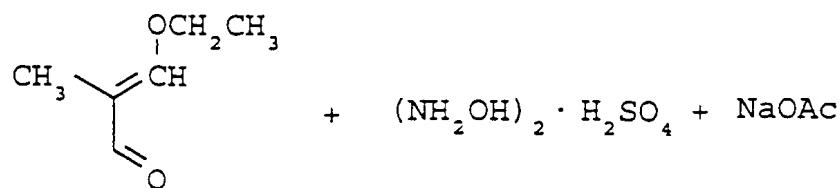
Патенты US № 5371229; 5334576; 5250694; 5276157; 5110930; 5122608; 5206368; 4925944; 4921961; 4959476; 5103009; 4816588; 4748244; 4754033; 4757146; 4798619; 4766218; 5001254; 5021078; 4723011; 4709036; 4658030; 4608079; 4719303; 4562257; 4518780; 4474962; 4623726; 4750978; 4638068; 4439607; 4459408; 4459409; 4460776; 4125727; 4758667 и Европейские заявки № EP-A-0-041 и EP-A-308084.

Для более точного понимания данного изобретения и с целью более детального описания далее приводятся примеры. Изобретение не следует ограничивать этими примерами, так как область данного изобретения определена в формуле изобретения.

Пример 1

Получение оксима 3-этокси-2-метил-2-пропен-1-она,

(E) и (Z)-

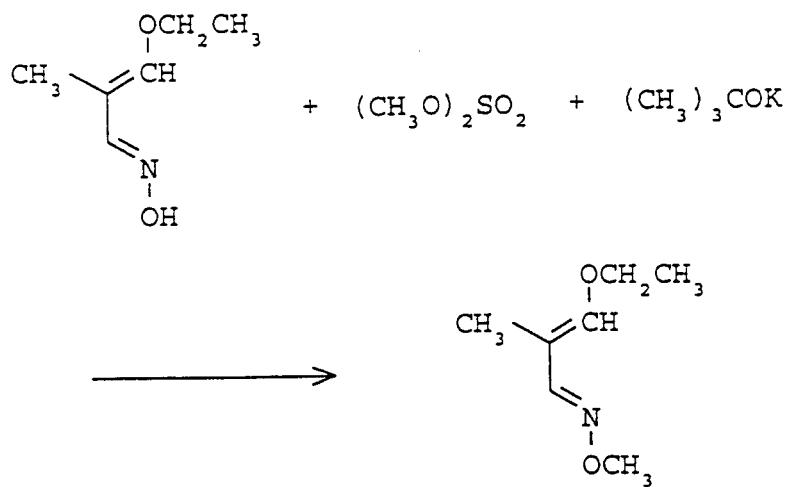


3-этокси-2-метил-2-акролеин (E)- и (Z)- (30.0 г, 0.25 моля) по каплям добавляют к смеси гидроксиламинсульфата (33.0 г, 0.2 моля) и ацетата натрия (33.4 г, 0.4 моля) в воде (200 г). Полученную реакционную смесь перемешивают в течение ночи и фильтруют для получения твердого продукта. Твердый осадок промывают водой и сушат с получением указанного в заглавии продукта в виде твердого белого вещества (23.2 г, т. пл. 78°C, выход 71 %).

Используя эту же методику, но заменяя гидроксиламинсульфат гидрохлоридом метоксамина, получают О-метилоксим 3-этокси-2-метил-2-пропен-1-она, (E)- и (Z)- в виде желтого масла.

Пример 2

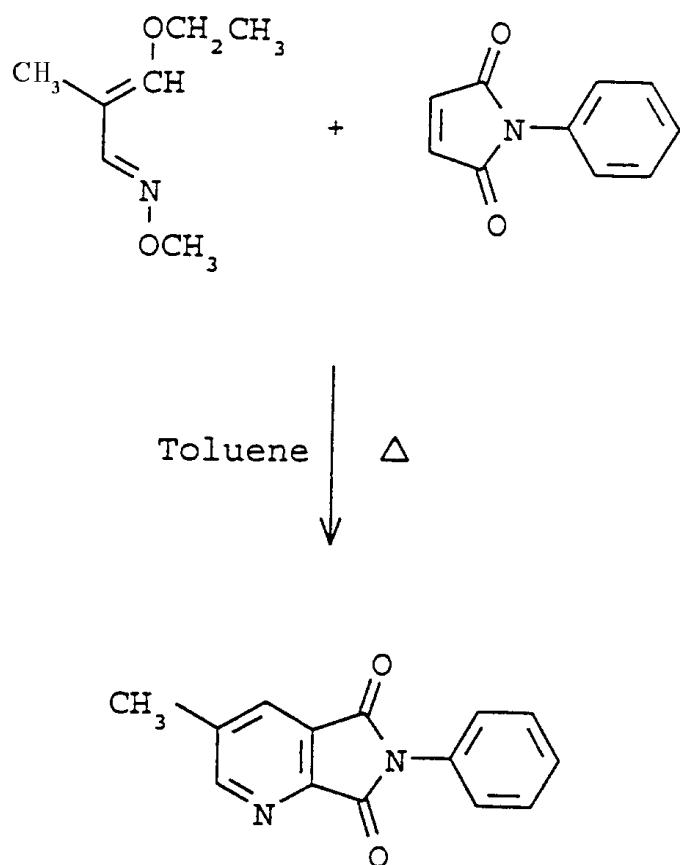
Получение О-метилоксима 3-этокси-2-метил-2-пропен-1-она, (E)- и (Z)-



Смесь оксима 3-этокси-2-метил-2-пропен-1-она, (E)- и (Z)- (0.5 г, 3.87 ммоля) и трет-бутиксигидроксиламинсульфата (0.48 г, 4.2 ммоля) в тетрагидрофуране перемешивают в течение 10 минут при 10°C, обрабатывают диметилсульфатом (0.59 г, 4.6 ммоля), добавляя его по каплям, перемешивают еще два часа и фильтруют. Полученный фильтрат выпаривают в вакууме, в результате получают указанный в заглавии продукт в виде желтого масла (0.74 г, выход 100 %).

Пример 3

Получение 5-метил-N-фенил-2,3-пиридиндикарбоксимида



Раствор N-фенилимида малеиновой кислоты (1.69 г, 9.8 ммоля) в толуоле (16 г) кипятят с обратным холодильником в течение 24 часов. В процессе кипячения в реакционную смесь небольшими порциями добавляют О-метилоксим 3-этокси-2-метил-2-пропен-1-она, (E)- и (Z)- (1.57 г, 11 ммолей). Полученную реакционную смесь затем выпаривают в вакууме, в результате получают указанный в заглавии продукт в виде твердого вещества оранжевого цвета (1.2 г, выход 52 %).

Примеры 4-7

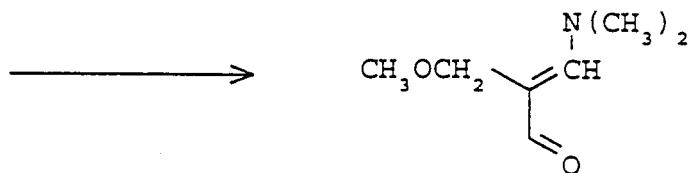
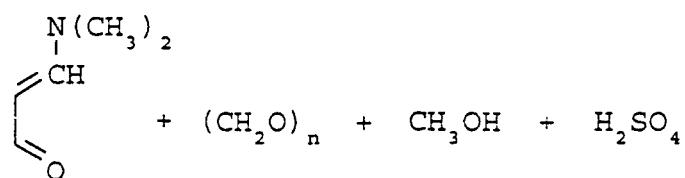
По методике, описанной в примере 3, но заменяя О-метилоксим 3-этокси-2-метил-2-пропен-1-она, (E)- и (Z)- 3-этокси-2-метил-2-пропен-1-оном, получают 5-метил-N-фенил-2,3-пиридиндикарбоксимид с выходами, представленными в таблице 1.

Таблица 1

При- мер	Эквиваленты N-фенилмалеи- мida	Кислота Льюиса/ Эквиваленты	Растворитель	Время кипяче- ния, ч	Выход, %
4	0.3	AlCl ₃ /0.2	Толуол	27	20
5	0.3	TiCl ₄ /0.3	Толуол	10	10
6	0.2	-	H ₂ O/CH ₃ CN (1:1)	12	15
7	2.0	-	CH ₃ CO ₂ H	9	15

Пример 8.

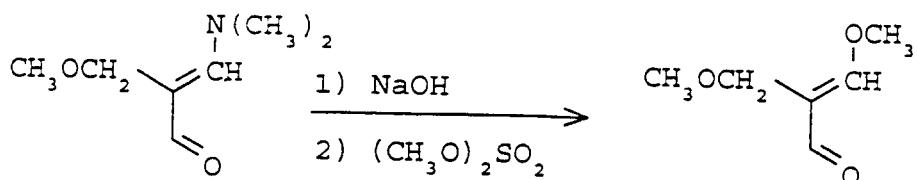
Получение 3-(диметиламино)-2-(метоксиметил)-2-акролеина, (E)- и (Z)-



Концентрированную серную кислоту (1 мл) медленно добавляют к раствору 3-(диметиламино)акролеина (200 г, 2.01 моля) и параформальдегида (90 г, 3 моля) в метаноле (1 л). Полученный раствор кипятят с обратным холодильником в течение ночи, выпаривают в вакууме до объема 200 мл, разбавляют толуолом и отгоняют до тех пор, пока температура паров равна 105°C. Затем раствор выпаривают в вакууме, в результате получают указанный в заглавии продукт в виде оранжевого масла (251.4 г, выход 87 %).

Пример 9.

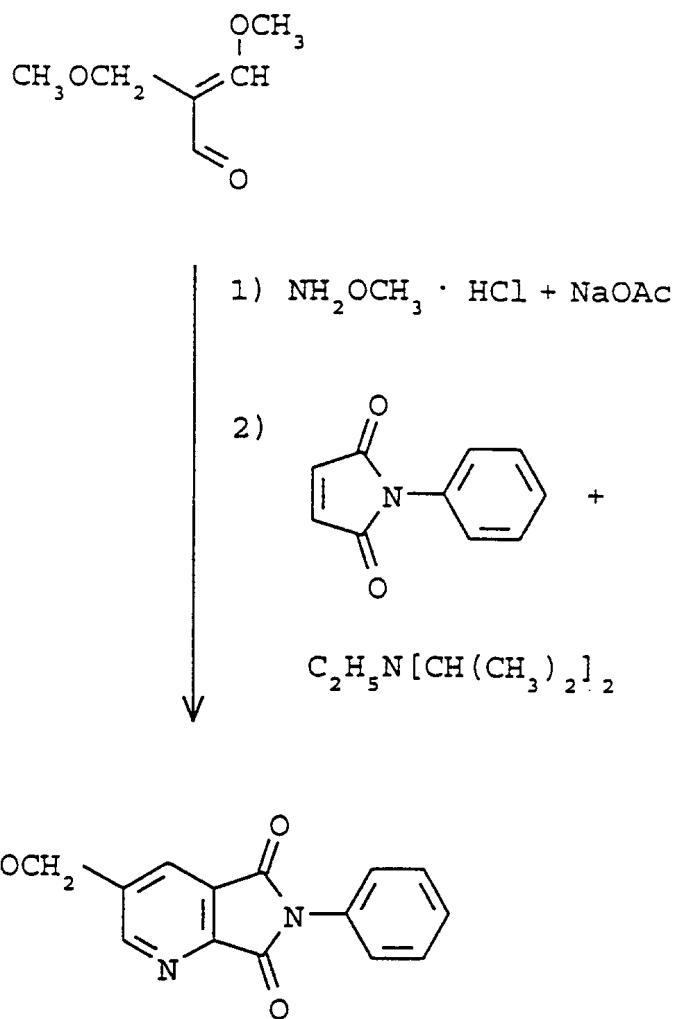
Получение 3-метокси-2-(метокси-метил)-2-акролеина, (E)- и (Z)-



Раствор 3-(диметиламино)-2-(метоксиметил)-2-акролеина, (E)- и (Z)- (53.06 г, 0.37 моля) и раствор гидроксида натрия (29.7 г, 50 %, 0.37 моля) в метаноле (60 мл) кипятят с обратным холодильником в течение 20 минут и выпаривают в вакууме до получения твердого белого вещества. Раствор этого твердого вещества в воде (250 мл) обрабатывают диметилсульфатом (46.75 г, 0.37 моля), добавляя его по каплям, перемешивают при комнатной температуре в течение часа и экстрагируют метиленхлоридом. Органический экстракт сушат безводным сульфатом натрия, выпаривают под вакуумом и отгоняют, в результате получают указанный в заглавии продукт в виде бесцветной жидкости (19.66 г, т. кип. 80°C/0.5 мм Hg, выход 41 %).

Пример 10

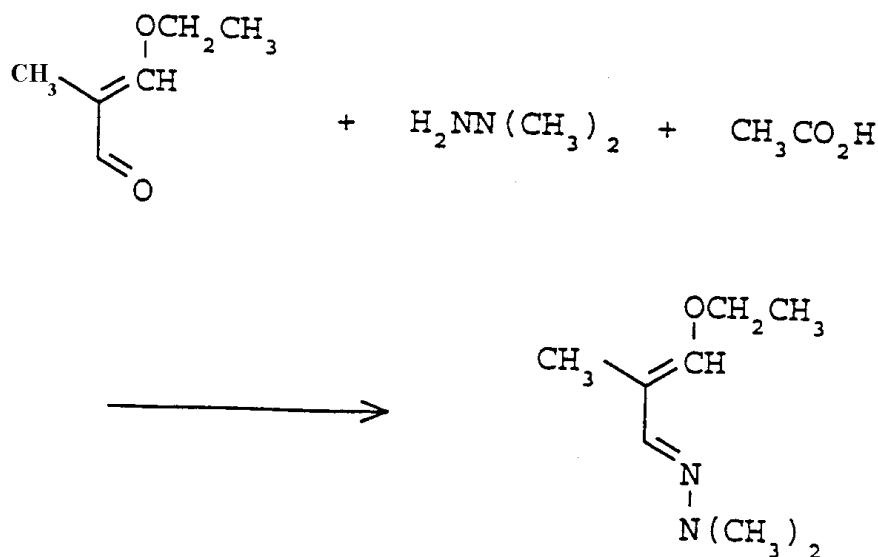
Получение 5-(метоксиметил)-N-фенил-2,3-пиридиндикарбоксимида



Раство метоксиамина гидрохлорида (1.7 г, 20 ммолей) и ацетата натрия (2.1 г, 25.6 ммолей) в воде (30 мл) обрабатывают 3-метокси-2-(метоксиметил)-2-акролеином, (E)- и (Z)- (2.2 г, 16.7 ммолей), добавляя его по каплям, затем перемешивают при комнатной температуре в течение 30 минут и экстрагируют метиленхлоридом. Органический экстракт сушат над безводным сульфатом натрия и упаривают в вакууме с получением О-метилоксима 3-метокси-2-(метоксиметил)-2-пропен-1-она. Смесь полученных О-метилоксима 3-метокси-2-(метоксиметил)-2-пропен-1-она, N-фенилимида малеиновой кислоты (2.9 г, 16.8 ммолей) и диизопропилэтамина (2.2 г, 17.0 ммолей) в толуоле (50 мл) кипятят с обратным холодильником в течение 23 часов. Во время кипячения в реакционную смесь добавляют дополнительное количество N-фенилимида малеиновой кислоты (2.9 г, 16.8 ммолей). Полученную реакционную смесь концентрируют в вакууме, получая указанный в заглавии продукт в виде твердого вещества (0.36 г, выход 8 %), в котором соотношение 5- (метоксиметил) -N-фенил -2,3-пиридин-дикарбоксимида и 5-метил -N-фенил-2,3- пиридин-дикарбоксимида составляет 50:1.

Пример 11

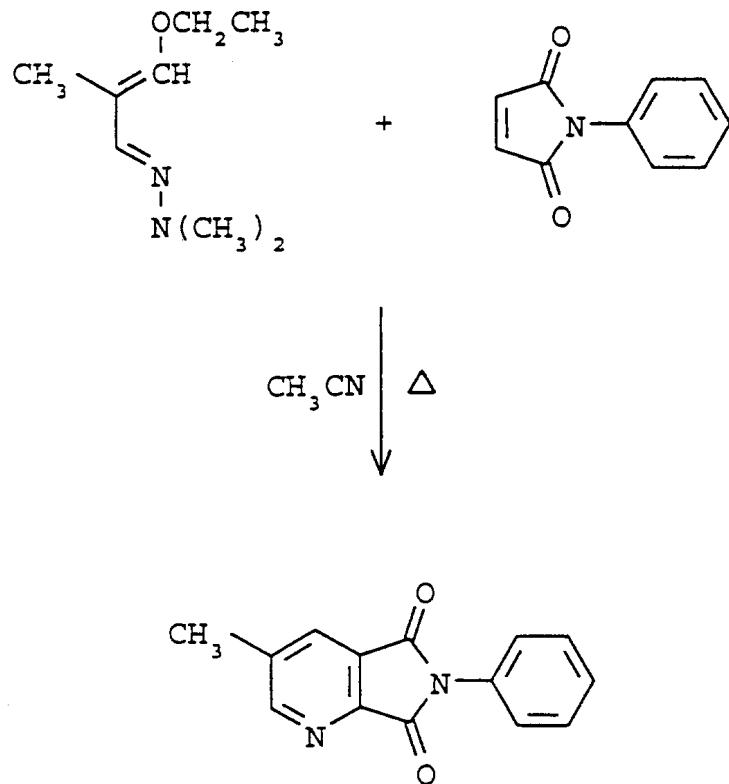
Получение 3-этокси-2-метилакролеина диметилгидразона, (E)- и (Z)-



Смесь 3-этокси-2-метил-2-акро-леина, (E)- и (Z)- (4.0 г, 35 ммоля), 1,1-диметилгидразина (2.73 г, 46 ммоля) и уксусной кислоты (0.04 г, 0.7 ммоля) в диэтиловом эфире кипятят с обратным холодильником в течение одного часа, охлаждают, промывают последовательно водой и рассолом, сушат над безводным сульфатом магния и выпаривают в вакууме, в результате получают указанный в заглавии продукт в виде желтого масла.

Пример 12

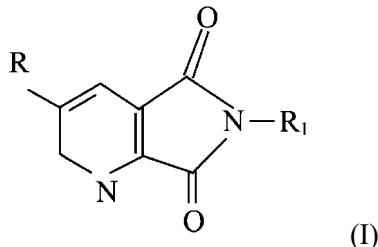
Получение 5-метил-N-2,3-пири-диндикарбоксимида из N-фенилимида малеиновой кислоты и 3-этокси-2-метилакролеина диметилгидразона, (E)- и (Z)-



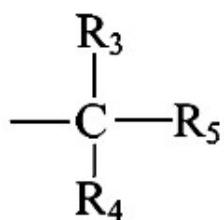
Раствор N-фенилимида малеиновой кислоты (1.1 г, 6.4 ммоля) в ацетонитриле кипятят с обратным холодильником в течение 19 часов. В процессе кипячения с обратным холодильником в реакционную смесь порциями добавляют 3-этокси-2-метилакролеин диметилгидразон, (E)- и (Z)- (1.2 г, 7.6 ммоля). Полученную реакционную смесь затем выпаривают в вакууме, в результате получают указанный в заглавии продукт в виде темного масла (0.23 г, выход 15 %).

Формула изобретения

1. Способ получения 2,3-пиридиндикарбоксимида, имеющего структурную формулу I



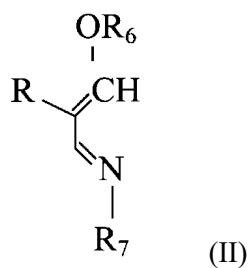
где R – водород, C₁-C₆ алкил или C₁-C₆ алcoxиметил; R₁ – водород, C₁-C₆ алкил, C(O)R₂, фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или цианогруппы, бензил, необязательно замещенный в фенильном кольце, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или цианогруппы или



R₂ – C₁-C₆ алкил, бензил или фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или цианогруппы;

R₃ и R₄ каждый независимо представляет собой C₁-C₄ алкил; и

R₅ – цианогруппы или CONH₂, включающий взаимодействие оксима с малеимидом, от liability ся тем, что включает взаимодействие оксима или гидразона, имеющего структурную формулу II



где R принимает указанные выше значения;

R₆ – C₁-C₆ алкил;

R₇ – OR₈ или NR₉R₁₀;

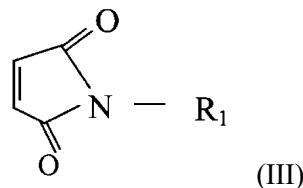
R₈ – водород, C₁-C₆ алкил, C(O)R₁₁, фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или цианогруппы, бензил, необязательно замещенный в фенильном кольце, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или цианогруппы;

R₁₁ – C₁-C₆ алкил, OR₁₂, NR₁₂R₁₃, бензил или фенил, необязательно замещенный в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или цианогруппы;

R₁₂ и R₁₃ каждый независимо представляет собой водород, C₁-C₆ алкил, бензил или фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или цианогруппы,

R₉ и R₁₀ каждый независимо представляет собой водород, C₁-C₆ алкил, бензил или фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxи-, нитро- или цианогруппы;

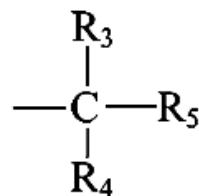
ными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxси-, нитро- или цианогруппы, с имидом малеиновой кислоты структурной формулы III



где R₁ принимает указанные выше значения.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что R представляет собой водород, C₁-C₄ алкил или C₁-C₄ алcoxсиметил;

R₁ представляет собой водород, C₁-C₄ алкил, фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxси-, нитро- или цианогруппы или



R₆ – C₁-C₄ алкил;

R₇ – OR₈; и

R₈ – водород или C₁-C₆ алкил.

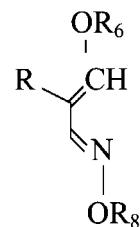
3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что оксим формулы II или гидразон взаимодействует с имидом малеиновой кислоты формулы III в растворителе, выбранном из группы, включающей ароматический углеводород, галогенированный ароматический углеводород, полициклический ароматический углеводород, гликоль, алкановую кислоту, смесь алкановая кислота/вода, ацетонитрил, смесь ацетонитрил/вода и их смеси, и температура кипения растворителя составляет, по меньшей мере, 60°C.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что оксим формулы II или гидразон взаимодействует с имидом малеиновой кислоты формулы III при температуре от 20 до 160°C.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в нем дополнительно используют кислоту Льюиса, выбранную из группы, которую составляют хлорид алюминия и хлорид титана (IV).

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в нем дополнительно используют основание, выбранное из группы, которую составляют три (C₂-C₄ алкил) амин, ацетат щелочного металла и их смеси, когда R представляет собой C₁-C₆ алcoxсиметил.

7. Производные оксима общей формулы:



где R представляет собой водород, C₁-C₆ алкил или C₁-C₆ алcoxсиметил;

R₆ – C₁-C₄ алкил; R₈ – водород, C₁-C₆ алкил, C(O)R₁₁, фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxси-, нитро- или цианогруппы, бензил, необязательно замещенный в фенильном кольце, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxси-, нитро- или цианогруппы;

R₁₁ – C₁-C₆ алкил, OR₁₂, NR₁₂R₁₃, бензил или фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех, заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алcoxси-, нитро- или цианогруппы;

R_{12} и R_{13} каждый независимо представляет собой водород, $C_1\text{-}C_6$ алкил, бензил или фенил, необязательно замещенный, в любом сочетании, от одного до четырех заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, $C_1\text{-}C_4$ алкил, $C_1\text{-}C_4$ алcoxси-, нитро- или цианогруппы, и его цис- и трансизомеры.

8. Соединение по п. 7, в котором R представляет собой водород, $C_1\text{-}C_4$ алкил или $C_1\text{-}C_4$ алcoxсиметил;

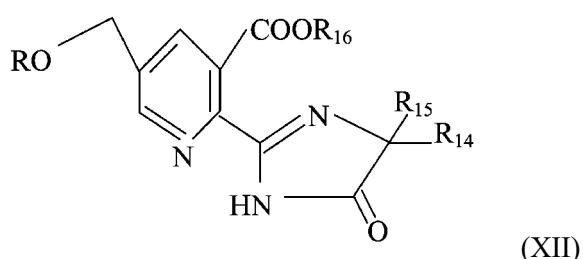
R_6 – $C_1\text{-}C_4$ алкил;

R_8 – водород или $C_1\text{-}C_6$ алкил.

9. Соединение по п. 8, выбранное из группы, включающей О-метилоксим- 3-этокси-2-метил-2-пропен-1-она;

О-метоксим-3-метокси-2-(метоксиметил)-2-пропен-1-она; оксим 3-этокси-2-метил-2-пропен-1-она; и оксим 3-метокси-2-(метоксиметил)-2-пропен-1-она.

10. Способ получения производного имидазолинона, обладающего гербицидной активностью формулы XII



где R принимает значения, определенные в п. 1;

R_{14} – $C_1\text{-}C_4$ алкил;

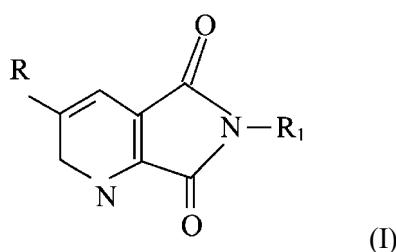
R_{15} – $C_1\text{-}C_4$ алкил, $C_1\text{-}C_4$ циклоалкил или R_{14} и R_{15} вместе с атомом, к которому присоединены, образуют $C_3\text{-}C_6$ циклоалкил, необязательно замещенный, метилом;

R_{16} – водород, ди(низший)алкил-имино, $C_1\text{-}C_{12}$ алкил, необязательно замещенный одной из следующих групп; $C_1\text{-}C_3$ алcoxсигруппа, галоген, гидроксильная группа, $C_3\text{-}C_6$ циклоалкил, бензилоксигруппа, фурил, фенил, галогенфенил, (низший)алкилфенил, (низший)алcoxифенил, нитрофенил, карбоксильная группа, (низший)алcoxси-карбоксильная группа, цианогруппа или три(низший)алкиламмоний;

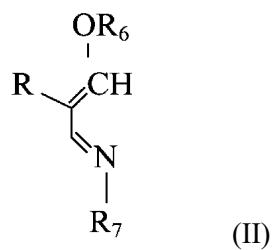
$C_3\text{-}C_{12}$ алкенил, необязательно замещенный одной из следующих групп: $C_1\text{-}C_3$ алcoxсигруппа, фенил, галоген или (низший)алcoxсикарбонильная группа или двумя $C_1\text{-}C_3$ алcoxсигруппами или двумя галогенами;

$C_3\text{-}C_6$ циклоалкил, необязательно замещенный одной или двумя $C_1\text{-}C_3$ алкильными группами; или катион, включающий получение 2,3 пиридиндикарбоксамида и его превращение в имидазолинон, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что включает

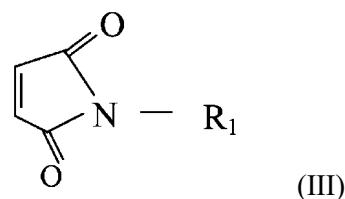
(а) получение соединения формулы I



где R и R_1 принимают значения, определенные в п. 1, взаимодействием оксима или гидразона, имеющего структурную формулу II



в которой R, R₆ и R₇ принимают указанные выше значения с имидом малеиновой кислоты структурной формулы III



в которой R₁ принимает указанные выше значения:

(b) превращение соединения формулы I в соединение формулы XII.

Составитель описания
Ответственный за выпуск

Усубакунова З.К.
Арипов С.К.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03