

(11) Patent numeris: **3243**

(51) Int.Cl.⁵: **C07C 15/04,**
C07C 309/29,
C07C 275/54

(21) Paraiškos numeris: **IP814**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 07 23**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 09 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 04 25**

(31,32,33) Prioritetas: **932135, 1992 08 18, US**

(72) Išradėjas:
Peter Baumeister, CH
Gottfried Seifert, CH
Heinz Steiner, CH

(73) Patent savininkas:
CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, 4002 Basle, CH

(74) Patentinis patikėtinis:
Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Pakeistų benzenų ir benzensulfoninės rūgšties bei jų darinių gavimo būdas ir
N,N'-pakeistų karbamidų gavimo būdas

(57) Referatas:

Pakeistų benzenų arba benzensulfoninės rūgšties bei jos darinių gavimo būdas, apimantis aminobenzono arba orto-aminobenzensulfoninės rūgšties darinio diazotinimą, po kurio seka paladžiu katalizuojamas sujungimas su olefinu ir heterogeniniu paladžiu katalizuojamas olefino substituento hidrinimas, o homogeninis katalizatorius yra redukuojamas ir nusėdinamas kaip metalas po sujungimo reakcijos mišinyje, ir naudojamas kaip heterogeninis paladžio katalizatorius hidrinimo etape. Šis būdas ypatingai tinka sintezuojant N-benzensulfonil-N'-triazinil-karbamido herbicidus.

Šis išradimas siejasi su patobulintu būdu, skirtu pakeistų benzenų ir benzensulfoninės rūgšties, bei jų darinių gavimu, į kurią įeina orto-aminobenzensulfoninės rūgšties darinio diazotinimas, po kurio seka homogeniniu paladžiu katalizuojamas sujungimas ir heterogeniniu paladžiu katalizuojamas hidrinimas, kurioje homogeninis katalizatorius yra redukuojamas ir nusodinamas kaip metalas po sujungimo ir naudojamas kaip heterogeninis paladžio katalizatorius hidrinimo etape be atskyrimo.

Šis išradimas, be to, siejasi su N-benzensulfonil-N'-triazinilkarbamidų gavimo būdu.

Benzensulfoninės rūgšties dariniai gali būti naudojami kaip tarpiniai produktai gaminant žemės ūkio chemikalus. N-fenilsulfonil-N'-pirimidinilkarbamidų paruošimas su augalų auginimą reguliuojančiomis savybėmis iš benzensulfoninės rūgšties druskų yra aprašytas, pavyzdžiui, EP-A-120814.

Yra žinomi etapiniai būdai, kuriuose arilalkeno sujungimą, katalizuojamą Pd(O), lydi atskyrimas ir tolesnis katalitinis hidrinimas. "Heck" reakcija apima alkeno sujungimą su arilhalogenidu, o "Heck" reakcijos "Matsuda" variantas vyksta per aktyvesnius prisijungimo produktus, pavyzdžiui arildiazonio joną, kaip yra aprašyta, pavyzdžiui, Tetrahedron, 37, p. 31-36 (1981). Etapinės procedūros yra aprašytos, pavyzdžiui EP-A-120814 ir M. Somei ir kt. Heterocycles, 26, Nr. 7, p. 1783-1784 (1987).

Tačiau toks benzensulfoninės rūgšties ir jos pakaitalų paruošimas, kuriame nereikėtų atskirti paladžio katalizatoriaus, o paladis būtų naudojamas ir homogeninės, ir heterogeninės reakcijos etapuose, nėra žinomas.

Visų nuostabai, dabar buvo aptikta, kad homogeninė arilo sujungimo reakcija su olefinais, katalizuojama

paladžio komplekso, gali būti lydimas hidrinimo etapo, kuriame paladis iš homogeninio paladžio komplekso yra naudojamas heterogeniniam hidrinimo etapui kaip Pd metalas, o po to paladis gali būti regeneruojamas nufiltravus ir gryninamas žinomomis procedūromis, kad būtų atgautas, pavyzdžiui pradinis kompleksas.

Todėl šio išradimo tikslas yra parodyti, kad paladžio katalizatorius gali būti puikiai naudojamas abiem atvejais, ir pateikti taupesnę būdą, kuriame tirpus paladžio katalizatorius yra naudojamas Matsuda homogeniniame etape, o po to yra naudojamas heterogeniniame hidrinimo etape.

Vienas iš išradimo tikslų yra la formulės junginių gavimo būdas,



kurioje R_a , R_b , R_c yra nepriklausomi vienas nuo kito H arba hidrinimui stabilūs pakaitalai, o Ar reiškia C_6 - C_{20} arilą arba C_3 - C_{20} heteroarilą su 1-6 heteroatomais iš O, S, N grupės, ir arilas bei heteroarilas yra nepakeičiami arba pakeičiami hidrinimo stabiliomis liekanomis, ir tas būdas vyksta šitaip:

a) pirmame etape junginio formulės II_1 molinis ekvivalentas



paveikiamas IIIa formulės junginio bent 1 moliniu ekvivalentu



pasirinktame inertiniame tirpiklyje, ir esant homogeninio paladžio katalizatoriaus katalitiniam kiekiui ir šarmui, pasirinktam iš šarminių metalų druskų, žemės šarminių metalų druskų ir karboksilinės rūgšties tretinės amonio druskos, kad susidarytų junginys formulės IVa



ir

10

b) antrajame etape junginys formulės IVa hidrinamas pasirinktame inertiniame tirpiklyje ir paladžio hidrinimo katalizatoriaus katalitiniais kiekiais, ir šis būdas skiriasi tuo, kad homogeninį paladžio katalizatorių redukuoja į netirpų paladžio metalą etapo a) reakcijos mišinyje ir po to naudoja kaip heterogeninį hidrinimo katalizatorių.

15

Siūlomas būdo pagal išradimą variantas skiriasi tuo, kad heterogeninį paladžio hidrinimo katalizatorių sudaro vietoje iš homogeninio paladžio katalizatoriaus gautame etape a) reakcijos mišinyje, pradedant hidrinimą vandenilio įleidimu. Yra labai pageidautina pridėti paladžio nešiklio medžiagos, skirtos heterogeniniam hidrinimo katalizatoriui.

20

25

Heck reakcijos Matsuda variantas galioja plačia apimtimi formulės Ia junginiams, todėl pakaitalai R_a , R_b ir R_c gali būti pasirinkti iš organinių radikalų įvairių grupių.

30

R_a , R_b ir R_c gali būti parenkami iš H; C_1 - C_{20} alkilo; C_1 - C_{20} nitrialkilo; C_1 - C_{20} hidroksialkilo; C_1 - C_{20} halogenalkilo, pageidautinais halogenais čia būtų F, Cl arba Br; C_1 - C_{20} alkil-COOR_d, C_1 - C_{12} alkil-CO-NR_eR_f, C_1 - C_{12} alkil-SO₂OR_d arba C_1 - C_{12} alkil-SO₂-NR_eR_f, kur R_d , R_e ir R_f

35

nepriklausomai yra H, C_1-C_{12} alkilas, fenilas arba
 cikloheksilas; C_1-C_{20} alkil-CO; C_1-C_{20} alkoksilas; C_1-C_{20}
 nitrilalkoksilas; C_1-C_{20} halogenalkoksilas, pageidau-
 5 tinais halogenais čia būtų F, Cl arba Br; C_1-C_{20}
 alkiltio; C_1-C_{20} halogenalkiltio, pageidautinai haloge-
 nais čia būtų F, Cl arba Br; $-SO_2OR_d$, $-SO_2-NR_eR_f$, $-COOR_d$
 arba $-CO-NR_eR_f$, kur R_d , R_e ir R_f turi aukščiau paminėtas
 reikšmes; pageidautinas halogenas F, Cl arba Br; $-CN$; $-$
 NR_eR_f , kur R_e ir R_f turi aukščiau paminėtas reikšmes;
 10 fenilas arba benzilas, kuris yra nepakeistas arba
 pakeistas C_1-C_{20} alkilu; C_1-C_{20} nitriloalkilas; C_1-C_{20}
 hidroksialkilas; C_1-C_{20} halogenalkilas, pageidautinas
 halogenas čia būtų F, Cl arba Br; C_1-C_{20} alkil- $COOR_d$, C_1-
 C_{12} alkil-CO- NR_eR_f , C_1-C_{12} alkil- SO_2OR_d arba C_1-C_{12} alkil-
 15 $SO_2-NR_eR_f$, kur R_d , R_e ir R_f nepriklausomai yra H, C_1-C_{12}
 alkilas, fenilas, benzilas arba cikloheksilas; C_1-C_{20}
 alkil-CO; C_1-C_{20} alkoksilas; C_1-C_{20} nitrilalkoksilas; C_1-
 C_{20} halogenalkoksilas, čia pageidautinas halogenas būtų
 F, Cl arba Br; C_1-C_{20} alkiltio; C_1-C_{20} halogenalkiltio,
 20 čia pageidaujamas halogenas čia būtų F, Cl arba Br; $-$
 SO_2-OR_d , $-SO_2-NR_eR_f$, $-COOR_d$ arba $-CO-NR_eR_f$, kur R_d , R_e ir
 R_f turi aukščiau paminėtas reikšmes, pageidautinas
 halogenas čia būtų F, Cl arba Br; $-CN$; $-NR_eR_f$, kur R_e ir
 R_f turi aukščiau paminėtas reikšmes. R_d gali taip pat
 25 vaizduoti $-OM$ arba $-O(M_1)_{1/2}$, kur M yra šarminio metalo
 atomas arba tretinė amonio grupė, turinti nuo 3 iki 18
 anglies atomų, o M_1 yra žemės šarminio metalo atomas.
 Alkilo, alkoksilo ir alkiltio grupės pageidautinu
 atveju turi nuo 1 iki 12 anglies atomų, geriau 1-8
 30 anglies atomus, o geriausiai nuo 1 iki 4 anglies atomų.

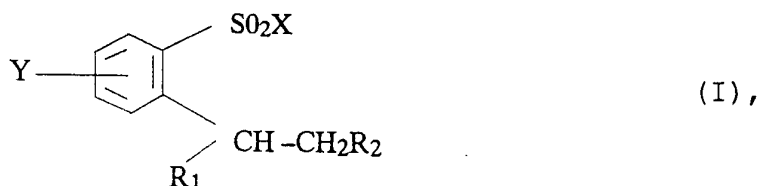
Ar, kaip arilas, pageidautinu atveju turi nuo 6 iki 16
 anglies atomų, geriau 6-12 anglies atomų, ir gali būti
 monocikliniu arba kondensuotu polocikliniu arilu, kur
 35 policiklinis arilas gali turėti iki 5 žiedų, o
 pageidaujamu atveju iki 3 žiedų. Pageidaujamos Ar
 grupės yra naftilas ir ypatingai fenilas. Heteroarilas

turi pageidaujamu atveju nuo 3 iki 14, geriau nuo 3 iki 10 anglies atomų, su 1-4 heteroatomais, geriau nuo 1 iki 3, iš O, S ir N grupių, o ypatingai pageidaujama iš N grupės. Heteroarilu gali būti monociklinis arba kondensuotas polocoklinis heteroarilas, ir tas policiklinis heteroarilas gali turėti iki 5, o geriau iki 3 žiedų. Pageidaujamu heteroarilu yra piridinas, triazinas, pirimidinas ir chinolinas.

Arilas ir heteroarilas gali būti laisvai pakeisti, kaip paminėta aukščiau, grupėmis kaip R_a , R_b ir R_c atveju, o taip pat -OH arba -SH.

Reakcijos sąlygos gali varijuoti plačiu diapazonu, bet gali būti pasirenkamos pagal labiau pageidaujamą tikslą, aprašytą žemiau.

Labiau pageidaujamas išradimo tikslas - tai junginių su I formule sintezės būdas,



kurioje X vaizduoja hidroksilą, -OM, $-O(M_1)_{1/2}$ arba NH_2 , kur M yra šarminio metalo atomas arba tretinė amonio grupė, turinti nuo 3 iki 18 anglies atomų, o M_1 yra žemės šarminio metalo atomas,

Y yra H, Cl, F arba Br,

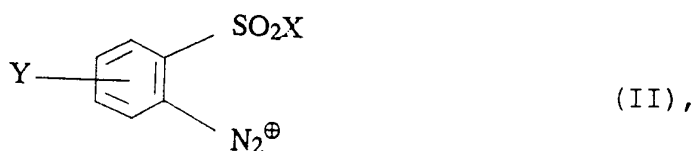
R_1 yra H, F, Cl, Br arba $-COOR_3$,

R_2 yra $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{-alkil})$, $-(\text{CO})R_3$ arba $\text{C}_1-\text{C}_2\text{-alkilas}$, kuris yra nepakeistinas arba pakeistas halogeno atomais, o

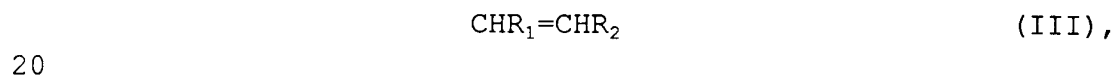
5 R_3 yra H arba $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-alkilas}$,

ir tas būdas vyksta šitaip:

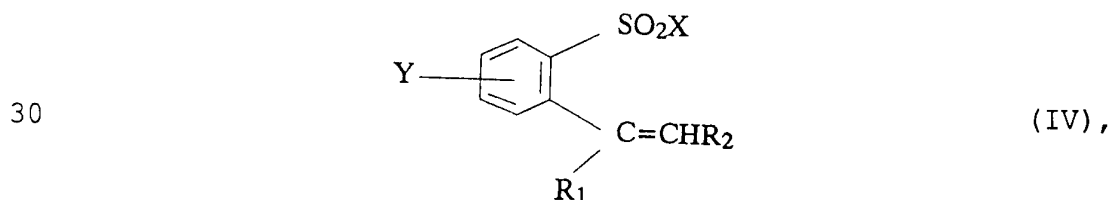
10 a) pirmame etape junginio formulės II 1 molinis ekvivalentas reaguoja



su III formulės junginio bent 1 moliniu ekvivalentu



pasirinktame inertiniame tirpiklyje ir esant homogeninio paladžio katalizatoriaus katalitiniam kiekiui ir šarmui, pasirinktam iš šarminių metalų druskų, žemės šarminių metalų druskų, ir karboksilinės rūgšties tretinei amonio druskai, kad būtų gautas junginys formulės IV



35 b) antrame etape junginys formulės IV hidrinamas, pasirinktame inertiniame tirpiklyje ir esant hidrinimo katalizatoriaus katalitiniam kiekiams, ir šis būdas

skiriasi tuo, kad homogeninį paladžio katalizatorių redukuoja iki netirpaus paladžio metalo etapo a) reakcijos mišinyje, kuris yra po to naudojamas kaip heterogeninis hidrinimo katalizatorius.

5

Pageidaujamas šio būdo variantas išsiskiria tuo, kad heterogeninis paladžio hidrinimo katalizatorius susidaro vietoje iš homogeninio paladžio hidrinimo katalizatoriaus gautame etape a) reakcijos mišinyje, pradedant hidrinimą vandenilio išleidimu.

10

Yra labai pageidautina pridėti paladžio nešiklio medžiagos, skirtos heterogeniniam hidrinimo katalizatoriui.

15

M aukščiau duotame apibrėžime pageidautinu atveju yra litis, natris arba kalis. M_1 pageidautinu atveju yra magnis arba kalcis. M_1 , kaip tretinis amonis, gali būti pavaizduotas formule $R_4R_5R_6NH^+$, kur R_4 , R_5 ir R_6 nepriklausomai gali būti C_1 - C_6 -alkilas, pageidaujama C_1 - C_4 alkilas, arba R_4 ir R_6 kartu yra $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ arba $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$, o R_5 yra C_1 - C_6 -alkilas, pageidautina C_1 - C_4 -alkilas.

20

Kai kuriais atvejais alkilo pavyzdžiais yra metilas, etilas n- arba i-propilas, n-, i- arba t-butilas.

25

Aukščiau duotame apibrėžime alkilas reiškia tiesialinį arba išsišakojusį alikilą, pvz., metilą, etilą, n-propilą, izopropilą ir keturis butilo izomerus.

30

Halogeniniu R_2 pakaitalu, tokiu kaip C_1 - C_2 -alkil, yra pageidautinas F arba Cl.

35

Yra pageidaujama, kad R_1 būtų H, o R_2 būtų $-CF_3$, $-CF_2Cl$, $-CFCl_2$, $-CCl_3$, $-COO(C_1-C_4\text{-alkil})$ arba $-(CO)CH_3$.

Ypatingai pageidaujamame išradimo įgyvendinimo variante R_1 yra H, o R_2 yra $-\text{CF}_3$ arba $-(\text{CO})\text{CH}_3$.

5 Pageidaujama, kad X būtų OH, ONa arba OK. Y yra pageidaujamas H.

Būdo pagal išradimą pradiniu tašku yra arilo diazonio katijonas formulės II, kuris gali būti sudarytas pagal būdus, gerai aprašytus literatūroje.

10

Diazonio junginys formulės II gali būti pagaminamas vietoje pagal plačiai žinomus būdus, arba gali būti pridedamas kaip druska. Šiuo atveju priešingų anijonų pavyzdžiais junginiuose formulės II yra PF_6^- , BF_4^- , OAc^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ ir CH_3SO_3^- . Junginio susidarymas vietoje gali būti vykdomas esant junginiams formulės III, pavyzdžiui, pridėjus alkilnitritų, tokių kaip t-butilo nitrito, kaip aprašyta J. Org. Chem. 46, p. 4885-4888 (1981).

20

Paladžio katalizatorius, naudojamas pirmajame reakcijos etape, gali būti sudaromas vietoje arba atskirai, redukuojant paladžio (II) junginį dalyvaujant pasirinktai druskai, tokiai kaip natrio acetatas, ir esant tinkamiems ligandų sudarantiems junginiams. Į tinkamus paladžio junginius įeina PdCl_2 , PdBr_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, H_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2$, $[\text{PdCl}_4]\text{Na}_2$, $[\text{PdCl}]\text{Li}_2$, $[\text{PdCl}_4]\text{K}_2$, paladžio (II) acetilacetonatas, dichlor-(1,5-ciklooktadien)paladis (II), dichlorobis-(acetonitril)paladis (II), dichlorobis-(benzonitril)paladis (II), π -alilpaladžio (II) chlorido dimeras, bis-(π -metilalilpaladžio (II) chloridas ir π -alil-paladžio (II) acetilacetonatas. Tinkami ligandų sudarantys junginiai yra, pavyzdžiui, olefinai, apibūdinantys kaip III formulės junginiai, dibenzilidenacetonas (dba), nepakeistas arba pakeistas halogenu (F, Cl ir Br), C_1 - C_4 alkilas arba C_1 - C_4 alkoksi benzolo žieduose, fosfitai, tokie kaip su formule

35

P(OR₇), kur R₇ yra, pavyzdžiui, fenilas, C₁-C₆-alkilas, dalinai arba visiškai perfluorintas C₁-C₆-alkilas, ir CO. Substituentai benzolo žieduose pageidaujamu atveju yra prijungti benzolo žiedų para padėtyse. Ligandą
5 sudarantys junginiai gali būti naudojami vieni arba bent dviejų junginių deriniais.

Tinkamais redukuojančiais agentais yra, pavyzdžiui, CO, H₂, skruzdžių rūgšties druskos, pirminiai arba
10 antriniai C₁-C₈-alkanoliai, hidrazinas, aminai ir CO mišiniai su alkanoliais arba vandeniu.

Katalizatorius gali būti pridedamas kaip Pd(dba)₂, Pd(dba)₃ tirpiklis, Pd₂(dba)₃ arba Pd₂(dba)₃ tirpiklis,
15 kur sutrumpinimas "dba" reiškia dibenzilideno acetoną. Ligandas dba gali būti nepakeistas arba pakeistas aromatinėje dalyje, kaip aprašyta aukščiau.

Paladžio katalizatorius gali būti paimtas maždaug nuo
20 0,01 iki 5 molinių % kiekiu, paimtu pagal diazonio druską formulės II.

Bazė, pridedama pirmame reakcijos etape, yra naudojama kaip buferis rūgštims neutralizuoti, kurios dalyvauja
25 susidarant diazonio druskoms. Bazė gali būti naudojama bent ekvimoliniais kiekiais, susietais su II formulės diazonio junginiais, kurie pageidautinu atveju siekia daugiausia 10 molių. Tinkamais šarmais yra Li-, Na-, K-, NH₄-, Mg-, Ca- ir NH(C₁-C₁₈-alkil)₃-druskos tokios
30 karboksilinės rūgšties, kaip C₁-C₄-karboksilinės rūgštys arba benzoinė rūgštis. Tinkamų šarmų pavyzdžiais yra ličio, kalio ar natrio acetatas, butiratas, propionatas ir stearatas, bario ir kalcio acetatas, kalcio propionatas ir stearatas, ličio ir natrio benzoatas ir
35 amonio acetatas; acto rūgšties druskos su trietilaminu, tri-n-butilaminu, tri-(2-etilheksilaminu), tri-n-oktilaminu ir tri-n-dodecilaminu. Ypatingai pageidaujami

5 yra šarminių metalų acetatai, kurie sudaro acto rūgštį kaip pageidaujamą komponentą arilinimo etape. Ypatingai pageidaujamomis bazėmis yra natrio ir kalio acetatas dideliais kiekiais. Šarmai gali būti taip pat naudojami kaip druskos, gaminant katalizatorių aukščiau aprašytu būdu.

Yra pageidaujamas stochiometrinis alkeno formulės III kiekis arba nedidelis jo perteklius.

10

Po pirmojo reakcijos etapo homogeninis katalizatorius yra redukuojamas, kad susidarytų heterogeninis katalizatorius. Geriau naudoti H_2 kaip redukavimo agentą, nes galima išvengti kitų reaguojančių medžiagų pridėjimo. 15 Labai tiktų pridėti paladžio katalizatoriaus nešiklio hidrinimo etape, ir tas nešiklis turi būti inertiškas reakcijos sąlygomis. Katalizatoriaus nešiklio buvimas gali palengvinti katalizatoriaus išsiskyrimą pasibaigus reakcijai. Tinkamo nešiklio pavyzdžiais yra aktyvuota anglis, anglies suodžiai, metalų oksidai, pvz. Al_2O_3 ir 20 SiO_2 , keramika, stiklas ir silikatai, pvz. sintetiniai ir gamtoje pasitaikantys ceolitai. Pageidaujama aktyvuota anglis arba anglies suodžiai. Katalizatoriaus nešiklio ir homogeninio pobūdžio katalizatoriaus svorių santykis gali būti pavyzdžiui nuo 50:1 iki 1:1, 25 pageidaujamu atveju nuo 20:1 iki 1:1, o dar labiau pageidaujamu atveju nuo 15:1 iki 2:1.

Reakcijos temperatūra sujungimo etape turi būti mažesnė už daizonio jono skilimo temperatūrą, jos tinkamas 30 diapozonas yra tarp -20 ir $+40^{\circ}C$. Hidrinimo etapas gali būti vykdomas tarp kambario temperatūros ir $200^{\circ}C$. Norint sumažinti iki minimumo šalutines reakcijas, yra naudinga vykdyti sujungimo etapą, esant jungiamosios 35 komponentės formulės III padidintam parcialiniam slėgiui, pvz. iki 10 barų, pageidaujama tarp atmosferos slėgio ir 2 barų ($1 \text{ baras} = 1 \times 10^5 \text{ paskalių}$).

Naudinga vykdyti būdo pagal išradimą hidrinimo etapą esant padidintam slėgiui, pavyzdžiui, iki 10 barų. Vandenilio parcialinis slėgis pageidaujamu atveju yra tarp atmosferos slėgio ir 3×10^6 paskalių.

Tirpikliais, naudojamais būde pagal išradimą, gali būti, pavyzdžiui, vienas iš šių arba mišinys su bent vienu iš šių junginių: alkoholių; ketonų; karboksilinių rūgščių; sulfonų; N, N-tetrapakeistų karbamidų; N-alkilintų laktamų arba N-dialkilintų rūgščių amidų; eterių; alifatinių, cikloalifatinių arba aromatinių angliavandenilių, kurie gali būti pakeisti fluoru, chloru arba C_1 - C_4 alkilu; karboksilinės rūgšties esterių ir laktonų; nitrilų.

Kai kurie konkretūs tirpiklių pavyzdžiai yra šie:

alkoholis: metanolis, etanolis, propanolis, butanolis, pentanolis, izopropanolis, heksanolis, heptanolis, oktanolis, t-butilalkoholis, etilenglikolis ir dietilenglikolis;

ketonas: acetonas, metiletilketonas, metilizobutilketonas, cikloheksanonas;

karboksilinė rūgštis: acto rūgštis, propano rūgštis.

sulfonas: dimetilsulfonas, dietilsulfonas, tetrametilsulfonas, sulfolanas;

N, N-tetrapakeisti karbamidai: N-metiletil-N'-metiletilkarbamidas, N-dimetil-N'-dipropilkarbamidas, tetrametilkarbamidas, tetraetilkarbamidas, N, N'-dimetil-N, N'-1,3-propilenkarbamidas, N, N-dimetil-N, N'-etilenkarbamidas;

N-alkilintas laktamas: N-metilpirolidonas, N-etilpirolidonas;

5 N-dialkilintas rūgštinis amidas: N-dimetilformamidas, N-dietil-formamidas, N-dimetilacetamidas;

10 eteris: polietilglikoleteris, dietilenglikoldimetil-eteris, dietil-englikoldietileteris, tetrahidrofuranas, dioksanas, metil-t-butil-eteris, dietilenglikolmonometileteris ir etilenglikolmonometileteris;

alifatinis angliavandenilis: metilenchloridas, pentanas, heksanas;

15 cikloalifatinis angliavandenilis: cikloheksanas, dekahidronaftalenas;

20 aromatinis angliavandenilis: ksilolas, tetrahidronaftalenas, dichlorobenzenas;

karboksilinės rūgšties esteris: benzoinės rūgšties metiloesteris, etilacetatas, γ -butirolaktonas, n-butylacetatas;

25 nitrilas: acetonitrilas, benzonitrilas, fenilacetonitrilas.

30 Gali būti naudinga kaip tirpiklį diazotinant naudoti eterio/vandens, eterio/alkoholio arba alkoholio/vandens mišinį. Arilinimo etapas vykdomas bevandenės reakcijos sąlygomis. Vanduo, esantis diazotinant, pageidaujamu atveju pašalinamas pridėjus karboksilinės rūgšties anhidridų, tokių kaip acto rūgšties anhidridas, arba kitais žinomais būdais.

35

Kitas išradimo tikslas yra reakcija alkoholyje kaip tirpiklyje, pavyzdžiui, pentanolyje arba

izopropanolyje, o tai yra nelaukta pagal pastebėjimus, padarytus Tetrahedron, p. 37, 31 (1981), kad alkoholio tirpiklių naudojimas sukelia diazonio druskų redukciją.

5 Pageidaujamais tirpikliais yra butanolis, pentanolis, izopropanolis, acetonitrilas, etanoinė rūgštis ir dioksanas arba šių tirpiklių mišiniai.

10 Pageidaujamame būdo pagal išradimą įgyvendinimo variante reakcija vykdoma viena stadija.

Būdas pagal išradimą turi šiuos pranašumus:

15 I) Katalitinė medžiaga naudojama dviem vienas po kito einančiais ir skirtingų reakcijų etapais. Homogeninis katakizatorius, reikalingas Matsuda reakcijai, paverčiamas vietoje į heterogeninį hidrinimo katalizatorių, būtiną kitam etapui.

20 Ii) Katalizatorius regeneruojamas filtruojant hidrinimo etapo pabaigoje.

Iii) Katalitinė medžiaga yra efektyviau panaudojama.

25 Iv) Pladžio katalizatorius gali būti pakartotinai išskirtas iš reakcinės terpės su nežymiais nuostoliais.

30 V) Naudojamos švelnios sąlygos.

Vi) Gaunamas grynesnis produktas su didesne išeiga.

Vii) Pasiekiamas puikus brangaus paladžio panaudojimas du kartus.

35

Viii) Procesą galima atlikti alkoholio tirpikliuose.

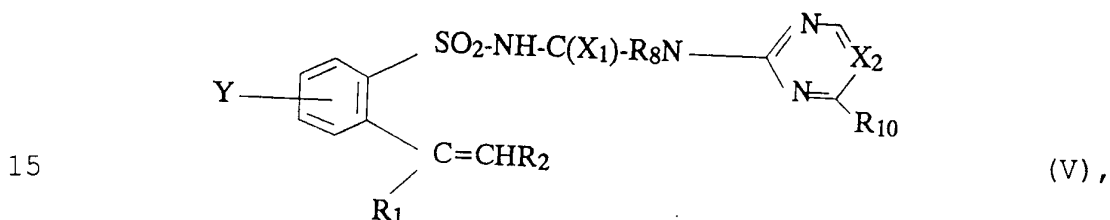
Ix) Išvengiama tarpinių produktų išskyrimo.

X) Ekonomiškai apsimoka herbicidų gamyba pramoniniu mastu.

5

Pageidautina katalizatorių pakartotinai panaudoti po hidrinimo. Tai galima pasiekti žinomais būdais.

10 Kitas išradimo tikslas - junginių formulės V gamybos būdas.



20 kurioje X_1 yra S arba O, X_2 yra N arba CH,

Y yra H, Cl, F arba Br,

25 R_1 yra H, F, Cl, Br arba $-\text{COOR}_3$,

R_2 yra $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{-alkil})$, $-(\text{CO})\text{R}_3$ arba $\text{C}_1-\text{C}_2\text{-alkilas}$, kuris yra nepakeičiamas arba pakeičiamas halogeno atomais, ir

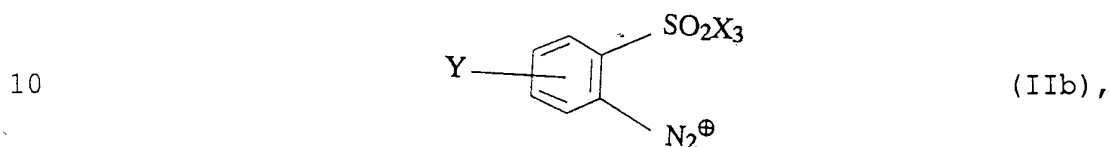
30 R_3 yra H arba $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-alkilas}$,

R_8 yra H, C_1-C_3 alkilas arba C_1-C_3 alkoksilas,

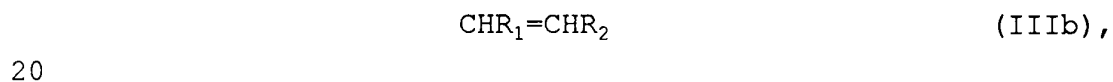
35 R_9 yra C_1-C_3 alkilas, C_1-C_3 haloalkilas, C_1-C_3 alkoksilas arba C_1-C_3 haloalkoksilas, ir

R_{10} yra H, halogenas, NH_2 , $NH(C_1-C_3 \text{ alkil})$, $NH(C_1-C_3 \text{ alkil})_2$, $C_1-C_3 \text{ alkil}$, $C_1-C_3 \text{ haloalkilas}$, $C_1-C_3 \text{ alkoksilas}$ arba $C_1-C_3 \text{ haloalkoksilas}$ ir tas būdas vyksta šitaip:

- 5 a) pirmame etape junginio formulės IIb 1 molinis ekvivalentas

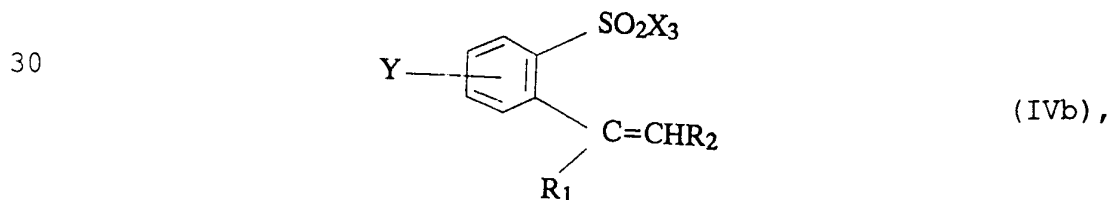


15 kurioje X_3 yra hidroksilas, $-OM$ arba $-O(M_1)_{1/2}$, kur M yra šarminių metalų atomas arba tretinė amonio grupė, turinti nuo 3 iki 18 anglies atomų, o M_1 yra žemės šarminių metalų atomas, reaguoja su IIIb formulės junginio 1 moliniu ekvivalentu



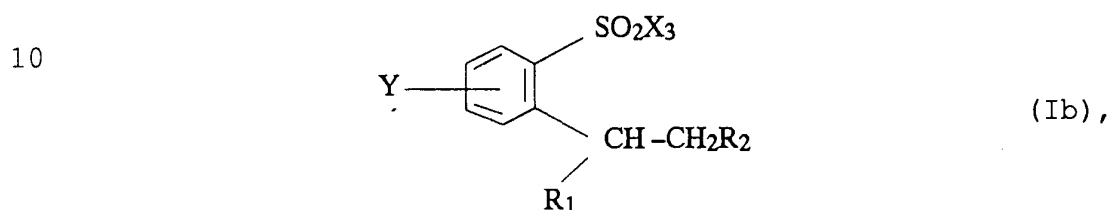
pasirinktame inertiniame tirpiklyje ir esant homogeninio paladžio katalizatoriaus katalitiniam kiekiui ir šarmui, pasirinktam iš šarminių metalų druskų, žemės šarminių metalų druskų ir karboksilinės rūgšties tretinei amonio druskai, kad gautųsi junginys formulės IVb

25



o

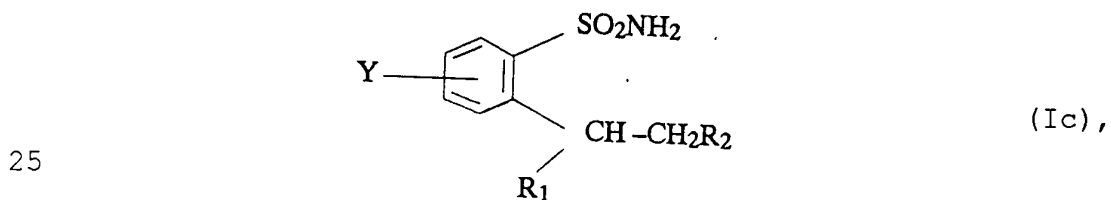
b) antrajame etape junginys formulės IVb yra hidrinamas, dalyvaujant pasirinktam inertiškam tirpikliui ir esant hidrinimo katalizatoriaus hidrinimo kiekiams, kad sudarytų junginius formulės Ib



15

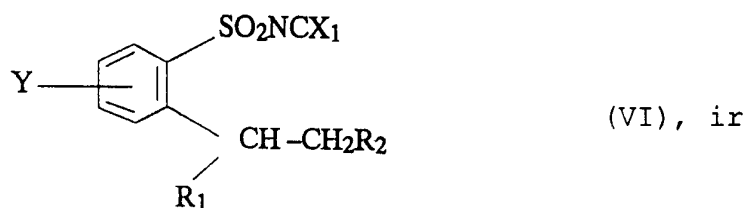
c) trečiajame etape junginys formulės Ib reaguoja su halogeninančio agento bent 1moliu, kad sudarytų sulfochloridą, kuris toliau yra veikiamas NH₃, kad gautųsi sulfonamidas formulės Ic

20

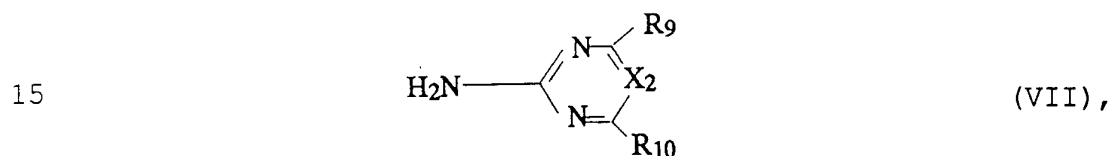


d) junginys formulės Ic reaguoja su COCl₂ arba CCl₄, kad gautųsi junginys formulės VI

30



10 e) junginys formulės VI reaguoja su VII formulės junginiu,



kad susidarytų V formulės junginys,

ir tas būdas skiriasi tuo, kad homogeninį paladžio katalizatorių redukuoja į netirpų paladžio metalą etapo a) reakcijos mišinyje, ir po to panaudoja kaip heterogeninį hidrinimo katalizatorių.

Pageidaujamas šio būdo variantas skiriasi tuo, kad heterogeninį paladžio hidrinimo katalizatorių etapo b) reakcijoje sudaro vietoje iš homogeninio paladžio katalizatoriaus gautame etapo a) reakcijos mišinyje, pradedant hidrinimą vandenilio įleidimu.

Labiau pageidautina iki hidrinimo pradžios pridėti kietos paladžio nešiklio medžiagos, skirtos heterogeniniam hidrinimo katalizatoriui.

Pageidaujami išradimo įgyvendinimo variantai gaminant I formulės junginius taip pat yra taikomi aukščiau

paminėtose etapų a) ir b) reakcijose. X_3 pageidaujamu atveju reiškia hidroksilo arba -OM grupę, kur M yra šarminis metalas, geriausiai K arba Na.

5 Pageidaujama, kad X_1 būtų O. X_2 - N. R_8 - H. R_9 - C_1-C_3 alkilas, ypatingai metilas arba etilas. R_{10} - C_1-C_3 alkilas, ypatingai metilas arba etilas arba C_1-C_3 alkoksi, ypatingai metoksilas arba etoksilas.

10 Būdas yra ypatingai naudojamas N-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-N'-[2-(3,3,3-trifluorprop-1-il)-benzensulfonil)]-karbamido gamybai.

15 Reakcijos etapai c), d) ir e) yra gerai žinomi ir yra aprašyti US-A-4780125. Labiau pageidaujami šių reakcijų etapų įgyvendinimo variantai yra aprašyti žemiau.

20 Etapo c) reakcijoje pageidaujamas halogeninantis agentas yra $COCl_2$, kurio gali būti naudojamas perteklius, pavyzdžiui, 2-3 molių perteklius. Reakcija gali būti katalizuojama pridedant N-dialkil-karboksilinės rūgšties amidų, tokių kaip formamidas, arba laktamais, tokiais kaip N-metilpirolidonas. Katalitiniai kiekiai
25 yra, pavyzdžiui, nuo 0,001 iki 10 molio procentų, priklausomai nuo junginio Ib kiekio. Reakcija gali būti vykdoma esant normaliam slėgiui arba padidintam iki 10 barų, pageidaujama iki 5 barų. Temperatūra gali būti nuo 20 iki $150^{\circ}C$, pageidaujama nuo 60 iki $120^{\circ}C$.
30 Tirpikliai gali būti naudojami tie patys kaip iki šiol. Pageidaujami halogeninti angliavandeniliai, ypatingai chlorbenzenas.

35 Pageidaujamu atveju sulfochloridas yra apdorojamas be išskyrimo gautame reakcijos mišinyje vandeniniu NH_3 tirpalu, kurio pageidaujama koncentracija yra nuo 20 iki 40%, o pageidaujama temperatūra nuo 20 iki $100^{\circ}C$,

ypatingai nuo 40 iki 80°C. Ataušinus reakcijos mišinį, Ic formulės junginys iškrenta nuosėdomis ir gali būti nufiltruotas.

- 5 Etapo d) reakcija vykdoma, pageidautina, su fosgeno arba tiofosgeno pertekliumi, pavyzdžiui, nuo 2 iki 5 molių, pageidautina, nuo 2 iki 3 molių. Reakcijos temperatūra pageidaujamu atveju yra nuo 50 iki 180°C, o dar geriau nuo 70 iki 150°C. Pageidaujamu atveju
- 10 reakcija katalizuojama pridėjus alifatinių arba cikloalifatinių izocianatų, turinčių nuo 1 iki 10 anglies atomų, toių kaip cikloheksilizocianatas. Katalitiniai kiekiai yra, pavyzdžiui, nuo 0,001 iki 10 molinių procentų, priklausomai nuo junginio Ic kiekio.
- 15 Reakcija gali būti vykdoma esant normaliam arba padidintam iki 10 barų slėgiui, pageidautina iki 5 barų. Tirpikliai gali būti naudojami tie patys, kaip buvo paminėta aukščiau. Pageidaujami halogeninti angliavandeniliai, ypattingai chlorbenzenas.
- 20 Etapo e) reakcija pageidautinu atveju vykdoma dalyvaujant tirpikliui, toliau kaip buvo minėta aukščiau, ypattingai halogenintiems angliavandeniliams, tokiems kaip chlorbenzenas. Pageidautinas temperatūros
- 25 diapazonas yra nuo 20 iki 180°C, ypattingai nuo 50 iki 150°C. Paprastai reakcija vykdoma esant normaliam slėgiui arba padidintam slėgiui iki 1baro. Yra pageidaujami ekvivalentiški moliniai junginių formulės VI ir formulės VII santykiai. Pageidautiname
- 30 įgyvendinimo variante gautasis reakcijos tirpalas su izocianatu, turinčiu formulę VI, yra pridedamas į junginio formulės VII tirpalą arba suspensiją. Atšaldžius reakcijos mišinį, junginys formulės V gali būti nufiltruojamas ir gryninamas plaunant filtravimo
- 35 nuosėdas mineraline rūgštimi, tokia kaip druskos rūgštis, ir po to alkoholiu, tokiu kaip metanolis. Gaunamas didelės išeigos (90% ar daugiau) ir labai

švarus (nuo 95% iki daugiau kaip 99%) produktas. Išradimo būdas yra ekonomiškas, ekologiškas, techniškai įmanomas ir saugus netgi ir pramoniniu mastu.

5 Toliau einantys pavyzdžiai iliustruoja išradimą.

1 pavyzdys. Natrio trifluorpropilbenzensulfonato (izopropanolyje) gavimas

10 **a) Diazosulfonato gavimas**

173.3 g anilin-2-sulfoninės rūgšties (1 mol) išmaišoma 750 g izopropanolio (IPA) kartu su 75 g vandens, esant nuo 15 iki 20°C, 1,5 dm³ talpos dvigubai apgaubtame inde. 89 g izopropilnitrito (IPN*) (1 mol) pridedama
15 lašinant į reakcijos mišinį per 60 minučių, ir toliau tęsiant maišymą esant 15-20°C. Visas nesureagavęs IPN yra suvartojamas pridedant atskiestos anilin-2-sulfoninės rūgšties. Gauta diazo suspensija ataušinama
20 ir laikoma esant temperatūrai tarp 0 ir 5°C.

* IPN gali būti pagamintas izopropanoliui reaguojant su natrio nitritu ir HCl prie 0°C.

25 **b) Natrio trifluorpropenilbenzensulfonato gavimas**

Diazo suspensija iš Ia) yra perkeliama į slėgio indą su slėgio reguliatoriumi. Yra pridedama 123 g sauso natrio acetato (1.5 mol), ir mišinys maišomas 1 valandą. 3 g
30 Pd(dba)₂ (0.005 mol) pridedama, mišinys maišomas 5 minutes, ir reakcijos indas yra uždaromas. Esant vieno baro slėgiui ir temperatūrai tarp 5 ir 10°C, įvedama 106 g 3,3,3-trifluorpropileno (1.1 mol) per 4 valandas. Po pimosios valandos temperatūra pakeliama iki 27-28°C
35 ir palaikoma tokia, kol daugiau azoto nebeišsiskiria. Išsiskiria apie 25 dm³ dujų. Reakcijos mišinys perkeliamas į dvigubai apgaubtą reakcijos indą, pridedama

500 ml vandens, ir izopropanolas nudistiliuojamas kaip azeotropinis izopropanolis/vanduo, esant atmosferos slėgiui. Vandeninis tirpalas, turintis 255 g natrio trifluorpropilenilbenzensulfonato, ataušinamas iki kambario temperatūros.

c) Natrio trifluorpropilbenzensulfonato gavimas

Reakcijos mišinys iš Ib) perkeliamas į hidrinimo autoklavą, ir pridedama 20 g aktyvuotos anglies. Hidrinimas vykdomas esant 1 baro slėgiui ir 30-40°C 6-8 valandas. Katalizatorius nufiltruojamas ir perplaunamas 100 ml vandens. Vandeninis filtratas turi 256 g antraštėje nurodyto junginio, nustatomo aukšto slėgio skysčių chromatografijos pagalba. Natrio trifluorpropilbenzensulfonato vandeninis tirpalas (1020 g) gali būti paverstas į atitinkamą sulfonamidą (Id) rūgštinio chlorido pagalba.

d) Antraštėje nurodyto junginio apibūdinimas

Antraštėje nurodyta natrio druska išsiskiria tuo, kad gali būti paversta į atitinkamą sulfonamidą atitinkamo rūgštinio chlorido pagalba.

1020 g 27% vandeninio natrio trifluorpropilbenzensulfonato tirpalo (1 mol) parūgštinama 75 g 32% HCl iki pH 1. 400 g vandens išgarinama nuo 55 iki 62°C ir 150 mbar vakuumui. 1385 g chlorbenzeno pridedama, ir po to 235 g vandens pašalinama, esant 280 mbar vakuumui. Pridedama 15,4 ml dimetilformamido, ir reakcijos mišinys kaitinamas iki 100-105°C. Temperatūra išlieka tokio paties lygio, ir 281 g fosgeno pridedama per 10 val. laikotarpį. Po 30 min. maišymo indas yra vakuumuojamas iki 400 mbar, ir 215 ml chlorbenzolo nudistiliuojama esant 90-105°C. Suspensija nufiltruojama esant kambario temperatūrai ir plaunama

chlorbenzolu. Skaidrus rudas filtratas, turintis atitinkamo sulfochlorido, pašildomas iki 55-60°C, ir 155 g 30% amoniako yra įlašinama per 30 minučių laikotarpį. Pamaišius 15 minučių, pridedama 4.5 g
5 aktyvuotos medžio anglies. Apie 106 g vandens išgarinama, o sausa suspensija praskiedžiama 410 ml chlorbenzolo. Suspensija (NH₄Cl) filtruojama per iš anksto pašildytą siurbamąjį filtrą, apdorotą fluoro vandeniliu, o filtravimo nuosėdos perplaunamos 165 ml
10 karšto chlorbenzolo. Po kristalizacijos suspensija lėtai ataušinama iki 0-5°C. Suspensija maišoma 30 minučių ir po to filtruojama. Filtravimo nuosėdos perplaunamos šaltu chlorbenzolu ir išdžiovinamos vakuuminėje kameroje esant 70°C. Yra gaunama 229 g
15 trifluoropropilbenzensulfonamido.

2 pavyzdys. Natrio trifluoropropilbenzensulfonato gavimas (acto rūgštyje)

20 **a) Diazosulfonato gavimas**

244.6 g 88.5% anilin-2-sulfoninės rūgšties (1.25 ml) maišoma su 900 ml sausos etanoinės rūgšties kambario temperatūroje. 85.8 g 96% sieros rūgšties pilama į
25 reakcijos mišinį per 30 minučių, toliau tebemaišant. Suspensija atvėsinama iki 18-20°C. 215.6 g 40% vandeninio natrio nitrito tirpalo (1.25 mol) pridedama lašinant į reakcijos mišinį, esant 18-20°C, ir reakcijos mišinys maišomas dar 30 minučių. 3 ml 16.7%
30 vandeninės anilin-2-sulfoninės rūgšties įmaišoma, kad būtų sunaudotas perteklinis nitritas. Per 3 val. 20-24°C temperatūroje pridedama 497.5 g acto rūgšties anhidrido (4.87 mol) ir, toliau maišant 1 val., gauta geltona suspensija ataušinama iki 12-15°C.

b) Natrio trifluoropropilenilbenzensulfonato gavimas

Diazo suspensija iš 2a) perkeliama į 2.5 dm³ indą. Esant 15-17°C, 220 g natrio acetato (2.68 mol) pridedama, ir mišinys maišomas 1 val. Temperatūra pakyla iki 20-24°C, ir maišymas tęsiamas 45 minutes. Esant temperatūrai 24°C, pridedama 3.6 g Pd(dba)₂, o mišinys maišomas 5 minutes. 130 g 3,3,3- trifluoropropileno (1.35 mol) įvedama per 4 val. laikotarpį. Po to seka švelni egzoterminė reakcija, ir temperatūra išlieka tarp 25 ir 28°C dar 30 minučių, kol nebeišsiskiria azotas. Acto rūgštis yra nudistiliuojama vakuume (200 mbar), esant 70-90°C temperatūrai. Kai distiliacijos liekanų svoris nukrenta iki 850-900 g, pridedama 550 ml vandens, ir mišinys maišomas prie 60-65°C.

c) Natrio trifluoropropilbenzensulfonato gavimas

Reakcijos mišinys iš 2b) perkeliamas į hidrnimo autoklavą ir pridedama 35 g aktyvuotos anglies. Hidrinimas atliekamas esant 1 bar slėgiui ir temperatūrai tarp 30-40°C, 6-8 val. Pladžio turintis katalizatorius atskiriamas filtruojant ir perplaunamas 120 ml vandens; vandeninis filtratas turi 314 g antraštėje nurodyto junginio, nustatyto aukšto slėgio skysčių chromatografijos būdu, ir mažiau kaip 2 m. d. Pd. Natrio trifluoropropilbenzensulfonato vandeninis tirpalas gali būti paverstas tiesiai į atitinkamą sulfonamidą, kaip yra aprašyta 1d) arba išskiriamas tokiu būdu:

Natrio trifluoropropilbenzensulfonato vandeninis tirpalas sukonzentruojamas iki 800 g. Esant 65-70°C, maždaug 330 g 30% NaOH pridedama, kol pasiekiamas pH=9, kai produktas iškrenta nuosėdomis. Atvėsinus iki kambario temperatūros, suspensija filtruojama ir

perplaunama 411 ml 25% NaCl tirpalo 4-iomis porcijomis. Šlapios nuosėdos džiovinamos vakuuminėje krosnyje esant 80°C. Yra gaunama 420 g natrio trifluoropropilenilbenzensulfonato (70% mėginio nustatoma skysčių chromatografijos būdu).

3 pavyzdys: N-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-N'-[2-(3,3,3-trifluoroprop-1-il)-benzensulfonil]-karbamido gavimas bandomajame įrenginyje

10

Šios reakcijos atliekamos emaliuotuose 630 l talpos induose.

15

a) Natrio-[2-(3,3,3-trifluor-1-propilenil)]-benzensulfonato gavimas

20

Anilino 2-sulfoninė rūgštis yra diazotinama su pentilnitritu (molinis santykis 1:1.05), esant 15-20°C, pentanolyje, turinčiame iki 10% vandens. Perteklinis pentilnitritas suskaldomas sulfaminine rūgštimi, ir vanduo paverčiamas į acto rūgštį, pridėjus acto rūgšties anhidrido. Pridedama natrio acetato (molinis santykis anilino-2-sulfoninės rūgšties su natrio acetatu 1:2), ir maišymas tęsiamas 90 minučių 20-30°C.

25

Atskirame nerūdijančio plieno inde sumaišomas dibenzilidenacetonas (molinis diazonio druskos santykis su dibenzilidenacetonu 1:0.04) ir natrio acetatas (molinis diazonio druskos santykis su natrio acetatu 1:0.1) pentanolyje ir pridedama paladžio dichlorido tirpalo (molinis diazonio druskos santykis su paladžio dichloridu 1:0.01), esant 60°C. Atsaldžius iki 30°C, mišinys dedamas į suspenduotą diazonio druską. 3,3,3-trifluoropropileno (molinis diazonio druskos santykis su 3,3,3-trifluoropropilenu 1:1.01) įvedama per 5 val. ir maišoma tol, kol nebeaptinkama diazonio druskos. Tada suspensija jau yra paruošta hidrinimui.

35

b) Natrio-[2-(3,3,3-trifluoroprop-1-il)]-benzensulfonato gavimas

5 Medžio anglies (natrio-[2-(3,3,3-trifluor-1-propil-
nil)]-benzensulfonato svorio santykis su medžio anglimi
10:1) pridedama į aukščiau nurodytą suspensiją ir
įleidžiamas vandenilis 6 valandas, esant 35-40°C
temperatūrai ir 1 bar slėgiui. Suspenduota medžiaga
10 nufiltruojama, ir pentanolio tirpalas perplaunamas
vandeniu/natrio hidroksidu, kad būtų pašalintas natrio
acetatas ir šalutiniai produktai. Pentanolis dalinai
nudistiliuojamas, pridedama vandens, o likęs penatnolis
yra pašalinamas azeotropinės distiliacijos pagalba.
15 Gautas produkto tirpalas vandenyje naudojamas tolesniam
etapui.

c) [2-(3,3,3-trifluoroprop-1-il)]-benzensulfonamidas

20 Vanduo nudistiliuojamas iš anksčiau minėto tirpalo.
Pridedama chlorbenzeno, o likęs vanduo pašalinamas
azeotropine distiliacija. Fosgenas (natrio-[2-(3,3,3-
trifluoroprop-1-il)]-benzensulfonato molinis santykis
su fosgenu 1:2.5) įvedamas, esant 85-105°C tempera-
25 tūrai, per 5 valandas, dalyvaujant dimetilformamido
katalitiniais kiekiais (molinis fosgeno santykis su
dimetilformamidu 1:0.1). Tirpalas toliau apdorojamas
vandeninio NH₃ pertekliumi (30% kiekis, molinis 2-
(3,3,3-trifluoroprop-1-il)-benzensulfochlorido santykis
30 su NH₃ 1:4), esant 60°C vienos valandos laikotarpyje, o
reakcijos mišinys maišomas dar 2 valandas. Atvėsinus
nuosėdos nufiltruojamos ir panaudojamos tolesniame
etape.

35 **d) N-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-tiazin-2-il)-n,-[2-
(3,3,3-trifluoroprop-1-il)-benzensulfonil]-karbamidas**

Ankstesnio etapo produktas suspenduojamas karštame chlorbenzene. Dalyvaujant cikloheksilizocianato katalitiniams kiekiams (molinis produkto santykis su cikloheksilizocianatu 1:0.01), įvedamas fosgenas (molinis produkto santykis su fosgenu 1:3), 100-120°C temperatūroje per 5 val. Chlorbenzolas distiliuojamas iki 25% izocianato koncentracijos. Šio tirpalo pridedama per 1 val. į 2-amino-4-metil-6-metoksi-triazino suspensiją chlorobenzene, 90°C temperatūroje. Suspensija maišoma dar 90 minučių, o po to atvėsinama. Produktas nufiltruojamas ir išdžiovinamas vakuume. Bandomajame įrenginyje gauta 170 kg gryno produkto.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginių, turinčių formulę Ia



5 kurioje R_a , R_b ir R_c yra nepriklausomai vienas nuo kito H arba hidrinimui stabilus pakaitalas, o Ar reiškia $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ arilą arba $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ heteroarilą su 1-6 heteroatomais iš O, S ir N grupės, o arilas ir heteroarilas yra
10 nepakeisti arba pakeisti hidrinimui stabiliais radikalais, gavimo būdas pagal kuri:

a) pirmajame etape 1 molis junginio, kurio formulė IIa



15 reaguoja su bent 1 moliu junginio, kurio formulė IIIa



20 pasirinktame inertiniame tirpiklyje ir esant homogeninio paladžio katalizatoriaus kataliniam kiekiui ir bazei, pasirinktai iš šarminių metalų druskų, žemės šarminių metalų druskų ir karboksilinės rūgšties tretinės amonio druskos, ir gauna junginį formulės IVa



25 o

b) antrajame etape junginį formulės IVa hidrina pasirinktame inertiniame tirpiklyje ir esant paladžio hidrinimo katalizatoriaus katalitiniam kiekiui, b e -
30 s i s k i r i a n t i s tuo, kad homogeninį paladžio katalizatorių redukuoja iki netirpaus paladžio metalo

po etapo a) reakcijos, kuri po to naudoja kaip heterogeninį hidrinimo katalizatorių.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
5 tuo, kad heterogeninis paladžio hidrinimo katali-
zatorius susidaro in situ iš homogeninio paladžio
katalizatoriaus gautame etapo a) reakcijos mišinyje,
pradedant hidrinimą vandenilio leidimu.
- 10 3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad paladžio nešiklio medžiagą, skirtą
heterogeniniam hidrinimo katalizatoriui prideda prieš
vandenilio leidimą.
- 15 4. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad R_a , R_b ir R_c parenka iš H; C_1-C_{20} alkilo; C_1-C_{20}
nitroalkilo; C_1-C_{20} hidroksialkilo; C_1-C_{20} halogenalkilo,
kur halogenu pageidautinas F, Cl arba Br; C_1-C_{12} alkil-
COOR_d, C_1-C_{12} alkil-CO-NR_eR_f, C_1-C_{12} alkil-SO₂OR_d arba C_1-
20 C_{12} alkil-SO₂-NR_eR_f, kur R_d, R_e ir R_f nepriklausomai yra
H, C_1-C_{12} alkilas, fenilas, benzilas arba cikloheksilas;
 C_1-C_{20} alkil-CO-; C_1-C_{20} alkoksi; C_1-C_{20} nitroalkoksi; C_1-
25 C_{20} halogenalkoksi, kur halogenu pageidautinas F, Cl
arba Br; C_1-C_{20} alkiltio; C_1-C_{20} halogenalkiltio, kur
halogenu pageidautinas F, Cl arba Br; -SO₂OR_d, -SO₂-
NR_eR_f, -COOR_d arba -CO-NR_eR_f, kur R_d, R_e ir R_f turi
aukščiau paminėtas reikšmes, halogenu pageidaujamas F,
Cl arba Br; -CN; -NR_eR_f, kur R_e ir R_f nurodyti aukščiau;
fenilą arba benzilą, kuris yra nepakeistas arba
30 pakeistas C_1-C_{20} alkilu, C_1-C_{20} nitroalkilas; C_1-C_{20}
hidroksialkilas; C_1-C_{20} halogenalkilas, kur halogenu yra
pageidaujamas F, Cl arba Br; C_1-C_{12} alkil-COOR_d, C_1-C_{12}
alkil-CO-NR_eR_f, C_1-C_{12} alkil-SO₂OR_d arba C_1-C_{12} alkil-SO₂-
NR_eR_f, kur R_d, R_e ir R_f nepriklausomai yra H; C_1-C_{12}
35 alkilas, fenilas, benzilas arba cikloheksilas; C_1-C_{20}
alkil-CO-; C_1-C_{20} alkoksi; C_1-C_{20} nitriloalkoksi; C_1-C_{20}
halogenalkoksi, kur halogenu pageidaujamas F, Cl arba

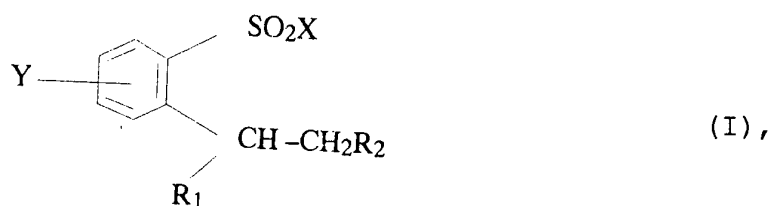
Br; C_1-C_{20} alkiltio; C_1-C_{20} halogenalkiltio, kur halogenu
pageidaujamas F, Cl arba Br; $-SO_2OR_d$, $-SO_2-NR_eR_f$, $-COOR_d$
arba $-CO-NR_eR_f$, kur R_d , R_e ir R_f turi aukščiau paminėtas
reikšmes; halogenas, kuris pageidaujamu atveju yra F,
5 Cl arba Br; $-CN$; $-NR_eR_f$, kur R_e ir R_f turi aukščiau
paminėtas reikšmes, kur R_d taip pat gali vaizduoti $-OM$
arba $-O(M_1)_{1/2}$, kur M yra šarminio metalo atomas arba
tretinė amonio grupė, turinti nuo 3 iki 18 anglies
atomų, o M_1 yra žemės šarminio metalo atomas.

10

5. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad Ar grupės yra naftilas arba fenilas.

6. Būdas pagal 1 punktą junginių formulės I

15



20

kurioje X vaizduoja hidroksilą, $-OM$, $-O(M_1)_{1/2}$ arba NH_2 ,
kur M yra šarminio metalo atomas arba tretinė amonio
25 grupė, turinti nuo 3 iki 18 anglies atomų, o M_1 yra
žemės šarminio metalo atomas,

Y yra H, Cl, F arba Br,

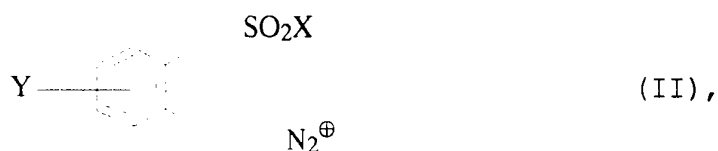
30 R_1 yra H, F, Cl, Br arba $-COOR_3$,

R_2 yra $-COO(C_1-C_4\text{-alkil})$, $-(CO)R_3$ arba $C_1-C_2\text{-alkilas}$, ku-
ris yra nepakeistas arba pakeistas halogeno atomais, o

35 R_3 yra H arba $C_1-C_4\text{-alkilas}$, pagal kuri:

a) pirmajame etape reaguoja 1 molinis ekvivalentas junginio formulės II

5

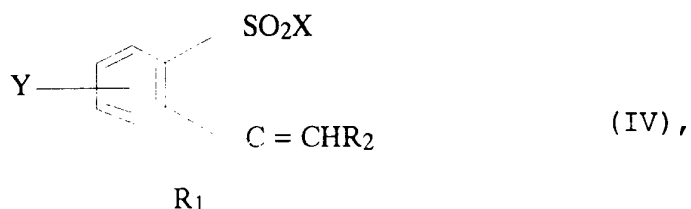


10 su bent 1 moliniu ekvivalentu junginio formulės III



pasirinktame inertiniame tirpiklyje ir esant homogeninio paladžio katalizatoriaus katalitiniam kiekiui ir šarmui, pasirinktam iš šarminių metalų druskų, žemės šarminių metalų druskų ir karboksilinės rūgšties tretinės amonio druskos, ir gauna IV formulės junginį

20



25

o

b) antrajame etape junginį formulės IV hidrina inertiniame tirpiklyje ir esant hidrinimo katalizatoriaus katalitiniam kiekiui, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad homogeninį paladžio katalizatorių redukuoja iki netirpaus paladžio metalo etapo a) reakcijos mišinyje ir po to naudoja kaip heterogeninį hidrinimo katalizatorių.

35

7. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad heterogeninis paladžio hidrinimo kataliza-
torius susidaro vietoje iš homogeninio paladžio
katalizatoriaus gautame etapo a) reakcijos mišinyje,
5 pradedant hidrinimą vandenilio leidimu.
8. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad R_1 yra H.
- 10 9. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad R_2 yra $-CF_3$, $-CF_2Cl$, $-CF_2Cl_2$, $-CCl_3$, $-COO(C_1-C_4-$
alkil) arba $-(CO)CH_3$.
- 15 10. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad katalizatorių gamina in situ arba atskirai,
redukuojant paladžio (II) junginį ir kartu su tinkamais
ligandus sudarančiais junginiais, kur paladžio (II)
junginiais yra $PdCl_2$, $PdBr_2$, $Pd(NO_3)_2$, H_2 , $PdCl_4$,
 $Pd(OOCCH_3)_2$, $[PdCl_4]Na_2$, $[PdCl_4]Li_2$, $[PdCl_4]K_2$, paladžio
20 (II) acetilacetatas, dichlor-(1,5-ciklooktadien)pala-
dis (II), dichlorobis-(acetonitril) paladis (II),
dichlorbis-(benzonitril)paladis (II), π -alipaladžio
(II) chlorido dimeras, bis-(π -metilalilpaladžio (II)
chloridas) ir π -alilpaladžio (II) acetilacetatas, o
25 ligandus sudarančius junginius parenka iš olefinų
grupės, apibūdinamos kaip junginius, turinčius III
formulę, dibenzilidenacetonas (dba), nepavaduotas arba
benzeno žieduose turintis pakaitus - halogeną, C_1-C_4-
alkilą arba C_1-C_4 alkoksilą, fosfitai, kurių formulė
30 $P(OR_7)$, kur R_7 yra, pavyzdžiui, fenilas, C_1-C_6 -alkilas,
dalinai arba visiškai fluorintas C_1-C_6 -alkilas, ir CO.
- 35 11. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad redukuojančiais agentais naudoja CO, H_2 ,
formiatas, pirminius arba antrinius C_1-C_8 -alkanolius,
hidraziną, aminus ir CO mišinius su alkanoliais arba
vandeniu.

12. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad pridedamu katalizatoriumi yra $\text{Pd}(\text{dba})_2$,
 $\text{Pd}(\text{dba})_3$ tirpiklis, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ arba $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ tirpiklis,
5 kur sutrumpinimas "dba" reiškia dibenzilideno acetoną,
kuris yra nepakeistas arba pakeistas aromatinėje
dalyje, kaip yra nurodyta išradimo apibrėžties 12
punkte.
- 10 13. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad paladžio (II) katalizatorių naudoja nuo 0.01
iki 5 molio % kiekiu, pagal formulės II diazo druską,
nurodytą 6 punkte.
- 15 14. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad dalyvaujanti šarmą parenka iš karboksilinių
rūgščių Li- , Na- , K- , $\text{NH}_4\text{-}$, Mg- , Ca- ir $\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-}$
alkil)3-druskų.
- 20 15. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad paladžio nešiklio medžiagą, skirtą heterogeni-
niam hidrinimo katalizatoriui, prideda prieš leidžiant
vandenilį.
- 25 16. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad naudoja mažą formulės III alkeno perteklių.
- 30 17. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad reakcijos temperatūra jungimosi etape yra tarp
-20 ir $+40^\circ\text{C}$.
- 35 18. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad reakcijos temperatūra hidrinimo etape yra tarp
kambario temperatūros ir 200°C .
19. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad III formulės jungimosi komponentų jungimosi

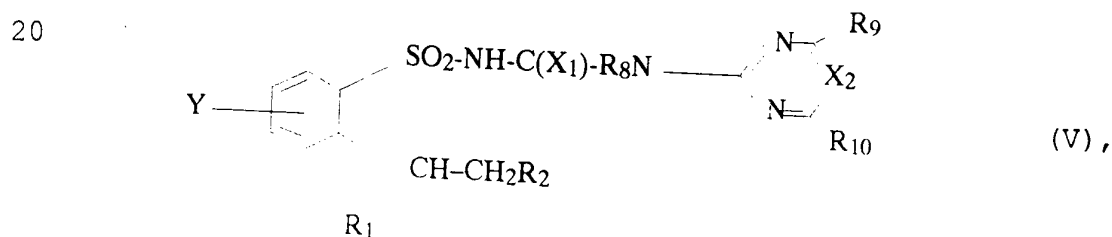
etapą atlieka esant parcialiniam slėgiui tarp atmosferos slėgio ir 10^6 paskalių.

20. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad hidrinimo etapą atlieka esant parcialiniam slėgiui tarp atmosferinio slėgio ir 3×10^6 paskalių.

21. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reakcijos tirpiklis yra butanolis, pentanolis, izopropanolis, acetonitrilas, acto rūgštis arba dioksanas.

22. Būdo pagal 6 punktą, panaudojimas natrio 2-(3,3,3-trifluoroprop-1-il)-benzensulfonato gavimui.

23. Junginių, turinčių V formulę



kurioje X_1 yra S arba O, X_2 yra N arba CH,

30 Y yra H, Cl, F arba Br,

R_1 yra H, F, Cl, Br arba $-COOR_3$,

35 R_2 yra $-COO(C_1-C_4\text{-alkil})$, $-(CO)R_3$ arba $C_1-C_2\text{-alkilas}$, kuris yra nepakeistas arba pakeistas halogeno atomais, o

R_3 yra H, arba $C_1-C_4\text{-alkilas}$,

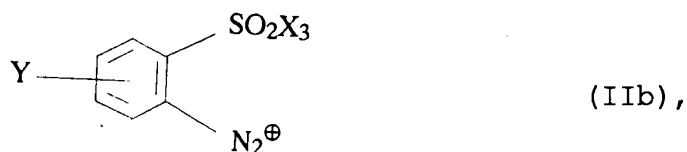
R_8 yra H, C_1-C_3 alkilas arba C_1-C_3 alkoksilas,

5 R_9 yra C_1-C_3 alkilas, C_1-C_3 halogenalkilas, C_1-C_3 alkoksilas arba C_1-C_3 halogenalkoksilas ir

10 R_{10} yra H, halogenas, NH_2 , $NH(C_1-C_3 \text{ alkil})$, $NH(C_1-C_3 \text{ alkil})_2$, C_1-C_3 alkilas, C_1-C_3 halogenalkilas, C_1-C_3 alkoksilas arba C_1-C_3 halogenalkoksilas, gavimo būdas pagal kuri:

a) pirmajame etape 1 molinis ekvivalentas junginio formulės IIb

15



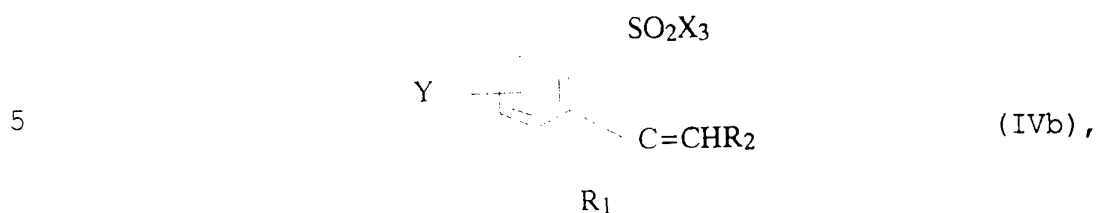
20

kurioje X_3 yra hidroksilas, $-OM$ arba $-O(M_1)_{1/2}$, kur M yra šarminio metalo atomas arba tretinė amonio grupė, 25 turinti nuo 3 iki 18 anglies atomų, o M_1 yra žemės šarminio metalo atomas, reaguoja su bent 1 moliniu ekvivalentu III formulės junginio



30 pasirinktame inertiniame tirpiklyje ir esant homogeninio paladžio katalizatoriaus katalitiniam kiekiui ir šarmui, pasirinktam iš šarminių metalų druskų, žemės šarminių metalų druskų, ir karboksilinės rūgšties tretinės amonio druskos ir gauna IVb formulės junginį

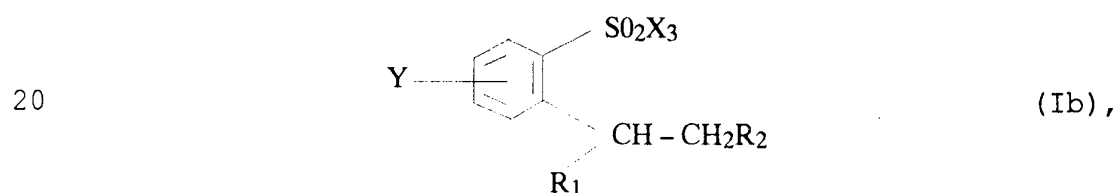
35



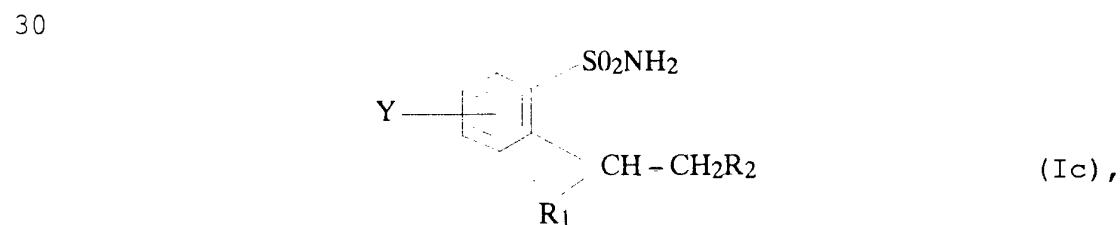
10 o

b) antrajame etape IVb formulės junginį hidrina pasirinktinai inertiniame tirpiklyje ir esant hidrinimo katalizatoriaus katalitiniam kiekiui ir gauna Ib formulės junginį

15

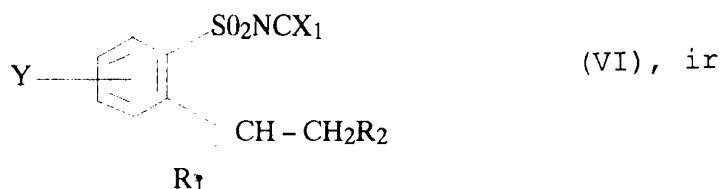


25 c) trečiajame etape Ib formulės junginys reaguoja su halogeninto agento bent vienu moliu, ir susidaro sulfochloridas, kuris po to veikiamas NH₃, duoda sulfonamidą formulės Ic



d) Ic formulės junginį veikia COCl_2 arba CSCl_2 ir gauna VI formulės junginį

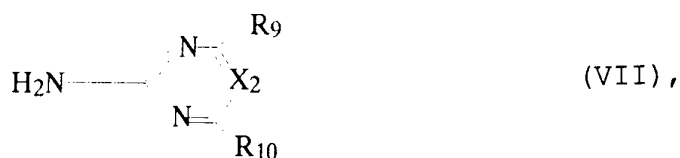
5



10

e) VI formulės junginį veikia VII formulės junginiu

15



20

ir susidaro V formulės junginys, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad homogeninį paladžio katalizatorių redukuoja į netirpaus paladžio (II) metalą etapo a) reakcijos mišinyje, kuri po to naudoja kaip heterogeninį hidrinimo katalizatorių.

25

24. Būdas pagal 23 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad heterogeninį paladžio hidrinimo katalizatorių reakcijos b) stadijoje sudaro in situ iš homogeninio paladžio katalizatoriaus gautame reakcijos a) stadijos mišinyje, pradedant hidrinimą vandenilio leidimu, o kietą paladžio nešiklį, skirtą heterogeninio hidrinimo katalizatoriui, prideda prieš pradedant hidrinimą.

35

25. Būdas pagal 23 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad X_3 yra hidroksilas arba $-\text{OM}$ grupė, kur M yra

šarminis metalas; X_1 yra O; X_2 yra N; R_8 yra H; R_9 yra C_1-C_3 alkilas; R_{10} yra C_1-C_3 alkilas arba C_1-C_3 alkoksilas.

- 5 26. Būdo pagal 25 punktą, panaudojimas N-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-N'-[2-(3,3,3-trifluoroprop-1-il)-benzensulfonil]-karbamido gamybai.