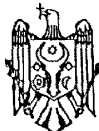




MD 1811 C2 2001.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **1811** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) **Int. Cl.⁷**: C 07 C 51/00;
C 07 D 213/78

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: 97-0270	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2001.12.31, BOPI nr. 12/2001
(22) Data depozit: 1997.08.22	
(31) Nr.: 96113531.6; 96117863.9	
(32) Data: 1996.08.23; 1996.11.07	
(33) Țara: EP; EP	
(41) 1999.05.31	
(71) Solicitant: AMERICAN CYANAMID COMPANY, US	
(72) Inventatori: KNELL, Marcus, DE; BRINK, Monika, DE	
(73) Titular: AMERICAN CYANAMID COMPANY, US	
(74) Reprezentant : GLAZUNOV Nicolai, MD	

(54) **Procedee de obținere a aziniloranhidridelor și pe baza lor a (hetero)ariloxiazinil carboxamidelor**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la procedee de obținere a compușilor aziniloranhidridelor, care sunt intermediari în sinteza ulterioară a (hetero)ariloxiazinil-carboxamidelor, utilizate în calitate de erbicide.

Procedeul include încălzirea triclorometilazinei cu un acid organic, eliminarea cloranhidridei acidului organic formate la presiune scăzută, în prezența catalizatorului acid.

10
Intermediarul obținut interacționează cu amina, apoi cu compusul hidroxic aromatic sau

2
heteroaromatic cu obținerea (hetero)ariloxiazinil-carboxamidelor.

5
Rezultatul constă în obținerea compușilor cu randament înalt, reducerea timpului de desfășurare a reacției.

Revendicări: 10

MD 1811 C2 2001.12.31

MD 1811 C2 2001.12.31

Descriere:

3

Invenția se referă la procedee de obținere a compușilor azinilcloranhidridelor din triclor-metilazină, în care triclorometilazina se tratează cu un acid, capabil să formeze o cloranhidridă care poate fi distilată pe parcursul reacției sub presiune redusă în prezența unui catalizator acid.

Compușii azinilcloranhidridelor sunt potriviți ca compuși intermediari pentru prepararea unei varietăți mari de compuși, care se pot utiliza ca chimicale agricole, preparate medicamentoase sau cristale lichide. În particular, ei reprezintă compușii intermediari cheie în prepararea piridincarboxamidelor erbicide sau intermediari în sinteza ulterioară a (hetero)ariloxiazinilcarboxamidelor, utilizate în calitate de erbicide [1].

Este cunoscut un procedeu, în care compușii triclorometilului se tratează cu dioxid de sulf în prezența acidului Lewis pentru obținerea compușilor de cloranhidride și clorură de tionil [2].

Însă, realizarea acestui procedeu este dificilă la scară industrială, deoarece dioxidul de sulf în condiții normale este gazos și lucrul cu el necesită temperaturi și/sau presiuni joase, iar aceste condiții nu pot fi aplicate la scară industrială.

Se propune hidroliza triclorometilazinei cu apă în prezența hidrocarburilor clorurate și a acidului Lewis [3].

Însă, în acest procedeu apar probleme ce țin de respectarea vitezei de dozare și de dozarea echimolară a apei. Orice exces de apă cauzează hidroliza compusului dezirabil de cloranhidridă, reducând astfel randamentul.

Mai mult ca atât, în prezent utilizarea hidrocarburilor clorurate este indezirabilă din punctul de vedere al protecției mediului ambiant, iar cantitatea de solvent utilizată în procedeu din stadiul anterior al tehnicii este majoră. În plus, durata reacției, necesară la utilizarea sistemului apă/1,2-diclorețan, este foarte mare (24 de ore).

Este cunoscută obținerea acidului izoxazol-5-carboxilic din 5-triclorometilizoxazol utilizând acid tricloracetic și pentaclorură de stibiu sau clorură de fier (3) în calitate de acid Lewis [4].

Însă, lipsesc referiri despre posibilitatea utilizării acestui procedeu pentru alte triclorometilazine și un alt acid carboxilic. Și în timp ce reacția cu utilizarea pentaclorurii de stibiu evoluează 2 ore, cea cu clorură de fier (3) necesită 8 ore. Unul din dezavantajele acestui procedeu constă în aceea că pentaclorura de stibiu costisitoare este și toxică și, deci, acest procedeu nu poate fi implementat la scară industrială. În plus, la utilizarea pentaclorurii de stibiu în procesul de preparare a azinoilclorurilor se atestă numai randamente joase.

Se cunoaște un procedeu de obținere simultană a sulfonilhalogenurilor și benzoilhalogenurilor aromatice prin reacția acizilor sulfonici aromatici cu triclorometilazine [5].

Însă, separarea acestor produse solicită tehnologii de distilare foarte sofisticate.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu de obținere a azinilcloranhidridelor cu randamente înalte, în care nu se utilizează solvenți nocivi pentru mediul ambiant și în care reacția nu solicită mult timp.

Surprinzător, s-a constatat că compușii azinilcloranhidridelor cu formula I:



în care substituentul Az reprezintă o grupă azinil opțional substituită, pot fi ușor obținuți în randamente înalte printr-un procedeu, care include încălzirea triclorometilazinei cu formula II:



în care substituentul Az are semnificația definită anterior, cu un acid, care formează cloranhidrida, ce poate fi distilat în cadrul reacției sub o presiune redusă, în prezența unui catalizator acid, de preferință, prin încălzirea triclorometilazinei menționate cu formula II cu un acid cu formula III:



în care substituentul R¹ reprezintă grupa C₁₋₆alchil sau C₁₋₆halogenalchil, iar X reprezintă CO sau SO₂,

în prezența unui catalizator acid sub presiune redusă.

Așadar, unul din obiectele invenției este un procedeu nou și eficient de obținere a compușilor de azinoilcloruri.

MD 1811 C2 2001.12.31

4

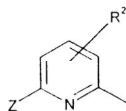
Un alt aspect al invenției îl constituie utilizarea compușilor de azinoilcloruri, obținuți prin procedeul conform invenției, pentru prepararea (hetero) ariloxiazinilcarboxamidelor.

Alte obiecte și avantaje ale invenției vor fi evidente pentru un specialist în domeniu din descrierea ce urmează și revendicări.

În lipsa unor specificații, termenul “grupa azinil opțional substituită”, utilizat în descriere referitor la substituentul Az, în general, definește o grupă heterocyclică cu 6 atomi cu, cel puțin, un atom de azot, în particular, la o grupă piridin sau pirimidin, opțional substituită printr-unul sau mai mulți atomi de halogen, nitro-, ciano-, alchil, de preferință, C₁₋₆-alchil, alcoxi, de preferință, C₁₋₆-alcoxi, 4-alchil-ciclohexil, de preferință, 4-C₁₋₆-alchil-ciclohexil sau halogenalchil, de preferință, grupele C₁₋₆-halogenalchil.

De regulă, sunt preferabile acele grupe heteroaromatice, care sunt substituite prin, cel puțin, o grupă electron-acceptoare, în particular, printr-unul sau mai mulți atomi de halogen, grupe nitro, ciano sau halogenalchil.

Intr-o variantă deosebit de preferată de realizare a invenției substituentul Az reprezintă grupa piridil opțional substituită, cu formula V:



(V),

în care substituentul R² reprezintă atom de hidrogen sau halogen sau grupa alchil sau halogenalchil, și

substituentul Z reprezintă atom de halogen.

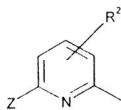
În lipsa unor specificații, termenul “grupa alchil sau halogenalchil”, utilizat în descriere cu referire la un radical sau la un fragment, în general, definește un radical sau un fragment cu catenă liniară sau ramificată. De regulă, așa radicali au până la 10 atomi, în particular, până la 6 atomi de carbon. Respectiv, fragmentul alchil sau halogenalchil conține de la 1 la 6 atomi de carbon, de preferință, de la 1 la 3 atomi de carbon. Grupa etil sau, în special, grupa metil reprezintă fragmentul alchil preferabil.

Grupe halogenalchil preferate sunt grupele alchil poli- sau perhalogenate cu formula -(CX₂)_n-Y, în care n reprezintă un număr întreg de la 1 la 10, de preferință de la 1 la 6, în particular, de la 1 la 3, substituentul X reprezintă atom de fluor sau clor și substituentul Y reprezintă hidrogen sau X. Grupa alchil polihalogenată preferențială reprezintă pentafluoretil, pentacloretil sau, în special, grupa difluor- sau trifluorometil, sau grupa diclor- sau triclorometil.

Grupele opțional substituite pot fi nesubstituite sau să conțină de la unul până la un număr maxim de substituenți. De regulă, sunt de la 0 până la 2 substituenți.

Variantele adiționale preferate de realizare a procedurii conform invenției reprezintă:

a) procedeul în care substituentul Az reprezintă grupa azinil substituită printr-un atom de halogen și opțional substituită printr-o grupă alchil sau halogenalchil, de preferință, grupa piridil substituită prin formula V:



(V),

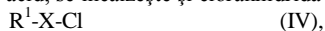
în care:

substituentul R² reprezintă atom de hidrogen sau grupa alchil sau halogenalchil, și substituentul Z reprezintă atom de halogen, în particular, grupa 6-halogenpirid-2-il;

b) procedeul în care substituentul R² reprezintă grupa metil, opțional substituită printr-unul sau mai mulți atomi de clor;

c) procedeul în care catalizatorul acid se selectează din acid sulfuric, FeCl₃ și ZnCl₂;

d) procedeul în care amestecul de reacție, în general, constituit din triclorometilazina cu formula II, acidul cu formula III și catalizatorul acid, se încălzește și cloranhidrida cu formula IV:



în care R¹ și X sunt definiți anterior, formată în cadrul reacției, se distilează sub presiune redusă;

MD 1811 C2 2001.12.31

5

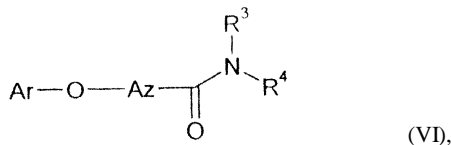
e) procedeul în care 1 M de triclorometilazină cu formula II se tratează cu 0,4...1,2 M de acid cu formula III;

f) procedeul în care X reprezintă SO₂ și catalizatorul acid reprezintă acid sulfuric cu un conținut de apă sub 5% de greutate;

g) procedeul în care 1 M de triclorometilazină cu formula II se tratează cu acidul cu formula III în prezența a 0,01...0,10 M de catalizator acid.

Reacția se efectuează la o temperatură între temperatura medie ambiantă și cea de reflux a amestecului de reacție, de preferință, la o temperatură înaltă, în special, la temperatura de reflux, de preferință între 75 și 160°C, în particular, între 85 și 130°C.

Un alt obiect al invenției reprezintă utilizarea compusului cu formula I pentru obținerea (hetero)ariloxiheteroarilcarboxamidelor cu formula VI:



în care Az reprezintă grupa azinil, opțional substituită printr-o grupă alchil sau halogenalchil, de preferință, o grupă piridil opțional substituită,

Ar reprezintă grupa aril sau heteroaril opțional substituită, de preferință o grupă fenil substituită prin, cel puțin, un atom de halogen sau grupa halogenalchil sau halogenalcoxi, în particular, grupa piridin-2,6-diil, în special, grupa 3-trifluormetil-fenil,

R³ reprezintă atom de hidrogen sau grupa alchil, de preferință un atom de hidrogen, și

R⁴ reprezintă grupa alchil, aril, heteroaril sau cicloalchil opțional substituită, de preferință, grupa fenil substituită prin, cel puțin, un atom de halogen sau grupa halogenalchil sau halogenalcoxi, în special, grupa 4-fluorfenil,

în care:

a) azinoilclorura monohalogenată cu formula I, obținută din aziniltriclorometan monohalogenat cu formula II conform uneia din revendicările 1-8,

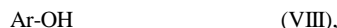
b) interacționează cu amina cu formula VII:



în care substituenții R³ și R⁴ sunt definiți anterior,

opțional în prezența unui solvent inert și/sau a unei baze, și

c) azinilcarboxamida monohalogenată obținută interacționează cu un compus hidroxil aromatic sau heteroaromatic cu formula VIII:



în care substituentul Ar este definit anterior, în prezența unei baze, în particular, în care azinilcloranhidrida halogenată cu formula I, obținută conform uneia din revendicările 1-8, interacționează cu amina cu formula VII fără o purificare suplimentară.

De regulă, reacția se desfășoară sub presiune redusă în scopul facilitării distilării compusului cu formula IV, format în cadrul reacției. Mai preferată este realizarea reacției sub presiuni între 20 și 400 mbar (2 și 40 kPa), în particular, între 25 și 250 mbar (2.5 și 25 kPa).

Intr-o variantă deosebit de preferată de realizare a procedurii conform invenției un echivalent de triclorometilazină cu formula II, în care, de preferință, substituentul Az reprezintă grupa piridin substituită, în particular, nitrapirină, se fuzionează cu 0.05-0.15 echivalenți de catalizator, în particular, FeCl₃, și se încălzește până la temperatura 80-150°C, în particular, 110-130°C. Apoi la acest amestec de reacție, menținut sub presiune redusă, se adaugă 0.8-1.2 echivalenți de acid cu formula III, în care X reprezintă CO, în particular, acid cloracetic, acid dicloracetic sau acid tricloracetic. Acilclorura respectivă cu formula IV se distilează până la finalizarea reacției.

În aceste condiții preferențiale reacția, de regulă, se epuizează timp de 1-5 ore, în particular, în 1,5 la 4 ore.

Intr-o altă variantă deosebit de preferabilă de realizare a procedurii conform invenției un echivalent de triclorometilazină cu formula II, în care, de preferință, substituentul Az reprezintă grupa piridin substituită, în particular, nitrapirină, se fuzionează cu 0.01-0.05 echivalenți de catalizator, în particular, H₂SO₄, și se încălzește până la temperatura 80-150°C, în particular, 110-130°C. Apoi la acest amestec de reacție, menținut sub presiune redusă, se adaugă 0.2-0.8 echivalenți de acid cu formula III, în care X reprezintă SO₂, în particular, acid metansulfonic. Alcansulfonilclorura respectivă se distilează până la finalizarea reacției.

MD 1811 C2 2001.12.31

6

În cazul în care reacția se desfășoară în cantități echimolare de triclormetilazină heterociclică cu formula II și acid alcansulfonic cu formula III, se pot obține produse secundare rășinoase, care reduc randamentele realizabile și suscită dificultăți în procesul de purificare. Astfel, utilizarea unui exces de triclormetilazină poate fi avantajoasă, deoarece în acest caz se exclude formarea acestor produse secundare.

Intr-o variantă deosebit de preferată de realizare a invenției excesul de 1-4 echivalenți de nitrapirină interacționează cu 1 M de acid metansulfonic în prezența a 0,01-0,05 M de H₂SO₄ (96-99% de greutate).

În condiții preferabile reacția se finalizează, de regulă, timp de 0.25-5 ore, în particular, 0.3-3 ore.

Azinoilclorura restantă poate fi utilizată ca compus intermediar pentru obținerea produselor finale dezirabile fără purificare ulterioară. Ei pot fi, de asemenea, purificați prin procedee standard, cum este, de exemplu, cristalizarea sau distilarea, de exemplu distilarea sub presiune redusă, în special, sub presiuni între 1 și 100 mbar (0.1 și 10 kPa).

Noul procedeu face posibilă obținerea azinilcloranhidridelor la scară industrială și cu randamente înalte, utilizând substanțe accesibile și economicoase. În plus, acizii cu formula III, utilizați ca agenți în procedeul nou pot fi reciclați prin adăugarea apei la cloranhidrida respectivă, formată în cadrul reacției. Astfel, conform noului procedeu este necesară doar o cantitate mică de agent.

Pentru facilitarea elucidării invenției, în continuare sunt prezentate exemplele ilustrative. Invenția nu se limitează la variantele concrete descrise sau ilustrate, însă cuprinde toate obiectele care cad sub incidența revendicărilor prezentate.

Exemplul 1. Obținerea 2-clor-6-piridincarbonilclorurii

[În compusul cu formula I: Az reprezintă 2-clor-6-piridil]

Amestecul din 200 mM nitrapirină (2-clor-6-triclormetilpiridină) cu o anumită cantitate de catalizator se încălzește până la temperaturi între 90°C și 130°C. În reacție se adaugă 200 mM de acid organic sub presiune redusă. Cloranhidrida acidului organic formată în cadrul reacției se distilează. Reacția se monitorizează prin cromatografia în gaze (CG). Produsul sub formă de cristale incolore se obține prin tratare uzuală și distilare sub presiune redusă și posedă următoarele proprietăți fizice:

P.t. 74-75°C, t. fierb. 80°C/2.6 Pa.

Spectrul ¹H RMN (DMSO, 300 MHz): δ (ppm)=8.11 (m, 2 H, 3-, 5-CH), 7.80 (m 1 H, 4-CH).

¹³C-RMN (DMSO); δ (ppm)=164.7 (cv., COCl), 150.2 (cv., 6-C), 148.8 (cv., 2-C), 141.0 (t, 4-C), 127.9 (t, 3-C), 124.0 (t, 5-C).

Rezultatele experiențelor sunt prezentate în tabelul ce urmează, în care sunt utilizate următoarele abrevieri:

ACP - acid 6-clorpiridil-2-carboxilic

AA - acid acetic

ADCA - acid dicloracetic

ACA - acid cloracetic

ATCA - acid tricloracetic

AP - acid propionic

Tabelul 1

Acidul organic	Catalizatorul	M % de catalizator	Temperatura (°C)	P (mbar)	t (ore)	Randamentul (% supraf.)	Randamentul ACP (% supraf.)
AA	FeCl ₃	20	110	700	8	52	3
ACA	FeCl ₃	20	120	180	1.5	87	-
ADCA	FeCl ₃	10	115	170	4	85	-
ATCA	FeCl ₃	10	120	180	2	95	-
ATCA	ZnCl ₂	10	120	150	3	41	-
AP	FeCl ₃	10	120	ambientă	10	46	25
AP	ZnCl ₂	10	120	ambientă	10	30	15

Exemplul 2. Obținerea 2-clor-6-piridincarbonilclorurii

[În compusul cu formula I: Az reprezintă 2-clor-6-piridil]

Amestecul din cantitatea dată de nitrapirină (NP, 2-clor-6-triclormetilpiridină) cu 0.005 M de catalizator se încălzește până la o temperatură între 125 și 140°C. În reacție se adaugă 0.1 M de acid metansulfonic sub presiune redusă. Metansulfonilclorura formată în reacție se distilează timp de

MD 1811 C2 2001.12.31

7

0.5-2 ore. Reacția se monitorizează prin CG. Produsul se obține sub formă de amestec de NP nereacționat, care se utilizează în exces, și produs dezirabil. Acest amestec se poate utiliza fără purificare ulterioară

pentru prepararea piridincarboxamidelor erbicide. Produsul sub formă de cristale incolore se obține prin distilare și prezintă proprietățile fizice ce urmează:

P.t. 74-75°C, t. fierb. 80°C/2.6 Pa.

Spectrul ¹H-RMN (DMSO, 300 MHz): δ (ppm)=8.11 (m, 2 H, 3-, 5-CH), 7.80 (m, 1 H, 4-CH).

¹³C-RMN (DMSO); δ (ppm)=164.7 (cv., COCl), 150.2 (cv., 6-C), 148.8 (cv., 2-C), 141.0 (t, 4-C), 127.9 (t, 3-C), 124.0 (t, 5-C).

Rezultatele experiențelor sunt prezentate în tabelul ce urmează, randamentul produsului se determină din amestecul obținut din NP și produs.

Tabelul 2

Exemplul	NP (mol)	Catalizatorul	Temperatura (°C)	P (mbar)	Randamentul (% din teoret.)
2 (a)	0.2	FeCl ₃	130	100-50	78
2 (b)	0.2	FeCl ₃	135	50-45	88
2 (c)	0.2	H ₂ SO ₄	135	50-45	92
2 (d)	0.2	H ₂ SO ₄	135	50-40	90
2 (e)	0.2	H ₂ SO ₄	135	40	92
2 (f)	0.4	H ₂ SO ₄	135	40	97

Exemplu comparativ

Obținerea 2-clor-6-piridincarboxilclorurii

Amestecul din 200 mM de nitrapirină și 10 mM SbCl₅ se încălzește până la temperatura de 120°C. În reacție se adaugă 200 mM de acid tricloracetic sub presiune ambiantă. Tricloracetilclorura formată în reacție se distilează timp de 15 ore. Reacția se monitorizează prin CG. Rezultatele CG atestă că se formează 9% de produs și 4% de acid 6-clorpirid-2-ilcarboxilic.

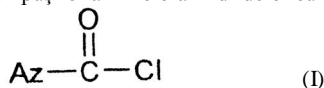
Exemplu de utilizare

Obținerea N-(4-fluorfenil) 6-(3-trifluormetilfenoxi)-pirid-2-ilcarboxamidei

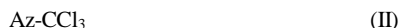
Produsul brut obținut în conformitate cu exemplul 2 (e) se diluează cu toluen (200 ml) și se adaugă la 4-fluoranilină (250 mM) la temperatura de 65°C. Amestecul obținut se încălzește pentru o oră până la 100°C. Amestecul se răcește apoi până la 20°C, se spală cu acid clorhidric diluat și se distilează fracțiile ușoare pentru a obține un ulei, constituit în esență din N-(4-fluorfenil) 6-clorpirid-2-ilcarboxamidă și nitrapirină nereacționată. Nitrapirina nereacționată se distilează sub presiune redusă. Produsul brut obținut (49,5 g, 87%) se diluează cu toluen (200 ml) și se adaugă fără purificare ulterioară la amestecul din carbonat de potasiu (210 mM), 3-trifluormetilfenol (200 mM) și dimetilacetamidă (120 ml). Toluenu se distilează și amestecul de reacție se încălzește până la 160°C timp de 4 ore. Solventul se distilează și reziduul se diluează cu toluen. Amestecul se spală cu NaHCO₃, se usucă și se concentrează. Reziduul se recristalizează din metanol, se obține compusul definit în titlu (58,2 g, 85%), p.t. 105-107°C.

(57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a compușilor azinilorcloranhidridelor cu formula I:



în care Az reprezintă grupa azinil opțional substituită, care include încălzirea triclorometilazinei cu formula II:



în care substituentul Az are semnificația menționată,

cu un acid, ce formează cloranhidrida, care se poate distila în cadrul reacției sub presiune redusă, în prezența unui catalizator acid.

2. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că acidul menționat reprezintă compusul cu formula III:



în care substituentul R¹ reprezintă grupa C₁₋₆alchil sau C₁₋₆halogenalchil și X reprezintă CO sau SO₂.

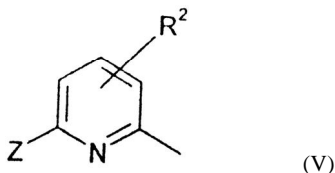
MD 1811 C2 2001.12.31

8

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** substituentul Az reprezintă grupa azinil substituită printr-un atom de halogen și opțional substituită printr-o grupă alchil sau halogenalchil.

4. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** catalizatorul acid se selectează din acid sulfuric, FeCl₃ și ZnCl₂.

5. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** substituentul Az reprezintă grupa piridil substituită cu formula V:



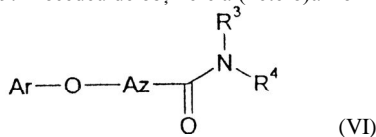
in care substituentul R² reprezintă atom de hidrogen sau grupa alchil, sau grupa halogenalchil, și substituentul Z reprezintă atom de halogen.

6. Procedeu, conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** Az reprezintă grupa 6-halogenpirid-2-il.

7. Procedeu, conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** 1 mol de triclormetilazină cu formula II se tratează cu 0,4...1,2 moli de acid cu formula III.

8. Procedeu, conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** 1 mol de triclormetilazină cu formula II se tratează cu un acid cu formula III în prezența a 0,01...0,10 moli de catalizator acid.

9. Procedeu de obținere a (hetero)ariloxiheteroarilcarboxamidelor cu formula VI :



in care:

Az este definit în una din revendicările anterioare, și

Ar reprezintă grupa aril sau heteroaril opțional substituită,

R³ reprezintă atom de hidrogen sau grupa alchil, și

R⁴ reprezintă grupa alchil, aril, heteroaril sau cicloalchil opțional substituită, care include:

a) azinilcloranhidrida monohalogenată cu formula I, obținută din aziniltriclormetan monohalogenat cu formula II conform uneia din revendicările 1-8,

b) interacționează cu amina cu formula VII:



opțional în prezența unui solvent inert și/sau a unei baze și

c) azinilcarboxamida monohalogenată obținută interacționează cu compusul hidroxilic aromatic sau heteroaromatic cu formula VIII:



în care substituentul Ar este definit anterior, în prezența unei baze.

10. Procedeu, conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** azinilcloranhidrida halogenată cu formula I interacționează cu amina cu formula VII fără purificare ulterioară.

(56) Referințe bibliografice:

1. EP 0 447 004 A
2. US 3875226 A
3. EP 0 646566 A
4. EP 0 091 022 A
5. DE 30 04 693 A

Șef Adjunct Direcție Invenții:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria