

(19)

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

198463 B

(22) Bejelentés napja: 82. 03. 30. (21) (4959/86)

Bejelentés elsőbbsége: (33) JP:
(32) 81. 05. 22.
81. 11. 05.
(31) (78529/81)
(177928/81)

(41) (42) Közzététel napja: 1984. 06. 28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1989. 10. 30.

(51)

NSZO₄
CO7D 307/86



(72) (71) Feltalálói(k):
ASAI Nobuyoshi,
SODEA Takashi,
Tokushima, JP

(73) (72) (71) Szabadalmaz:
Otsuka Chemical Co., Ltd.,
Higeshi-ku, Osaka-shi, Osaka, JP

(54) ELJÁRÁS ROVARÍRTÓ HATÁSÚ KARBAMÁTSZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány a (III) általános képletű 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-(N,N-kétszeresen helyettesített)-N-metil-karbamát-származékok előállítására vonatkozik; a képletben

R¹ és R² jelentése

-X-COOR³ általános képletű csoport,
ahol

X jelentése 1-6 szénatomos alkilénecsopott és

R³ jelentése 1-8 szénatomszámú alkilcsoport vagy
3-6 szénatomszámú cikloalkilcsoport;

vagy

-Y-CN általános képletű csoport, ahol:

Y jelentése 1-6 szénatomszámú alkilénecsopott;

vagy

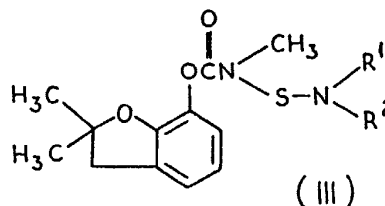
R¹ és R² közül az egyik jelentése a fenti -X-COOR³
vagy -Y-CN csoport, a másik pedig 1-8 szénatomos
alkilcsoport;

vagy

-Z-R⁴ általános képletű csoport, ahol:

Z jelentése karbonilcsoport és

R⁴ jelentése 1-6 szénatomszámú alkilcsoport.



A leírás terjedelme: 20 oldal, 8 ábra

HU 198463 B

A találmány tárgya eljárás rovarirtó, atkairtó, fonálféregirtó hatású (III) általános képletű karbamát-származékok előállítására, amely (I) általános képletű amino-szulfenil-származékokból indul ki. A leírásban a rovarirtó kifejezés az "atkairtó" és a "fonálféregirtó" jelentéseket is, valamint az inszekt kifejezés az "atka" és a "fonálféreg (férgek)" jelentéseket is magában foglalja, hacsak az másképpen nincs jelezve.

Az (I) általános képletű amino-szulfenil-klorid-származékok – a képletben R^1 és R^2 jelentése

-X-COOR³ általános képletű csoport – ahol

X jelentése 1–6 szénatomos alkilénecsopót és

R^3 jelentése 1–8 szénatomszámú alkilcsoport vagy 3–6 szénatomszámú cikloalkilcsoport; vagy

-Y-CN általános képletű csoport, ahol: Y jelentése 1–6 szénatomszámú alkilénecsopót; vagy

R^1 és R^2 közül az egyik jelentése a fenti -X-COOR³ vagy Y-CN csoport, a másik pedig 1–8 szénatomos alkil- vagy

-Z-R⁴ általános képletű csoport, ahol:

Z jelentése karbonilcsoport és

R^4 jelentése 1–6 szénatomszámú alkilcsoport – új vegyületek.

A dimetil-amino-szulfenil-klorid, valamint a morfolino-szulfenil-klorid reakcióját karbofuránnal a 4 006 231 sz. egyesült államok-beli szabadalmi leírás ismerteti.

Az (I) általános képletű vegyületek nagy reakcióképességűek és könnyen reagálnak a következő csoportokkal: aminócsoport, szulfhidrilcsoport, hidroxilcsoport, stb., így hasznos köztitermékek különféle reakciókban. Például az (I) általános képletű vegyületeket a (II) képletű 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-metil-karbamátal reagáltatva (a továbbiakban „karbofurán”-ként – ahogy az általános elterjedt – említjük), állíthatjuk elő (III) általános képletű 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-(N,N-kétszeresen helyettesített amino-szulfenil)-N-metil-karbamátot, ahol R^1 és R^2 jelentése a fentiekben megadott, amely vegyületek rovarirtó hatásúak.

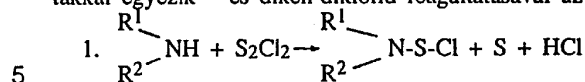
A karbofurán az eddig ismert leghatásosabb rovarirtó az ismert karbamát vegyületek körében, azonban a melegvérű állatokat nagy mértékben mérgezi, ennek következtében gyakorlati alkalmazása nehézségekbe ütközik. Másfelől viszont a (III) általános képletű vegyületek a karbofuránnal összehasonlítható mértékű rovarirtó hatásúak a mezőgazdaságban, erdészetben és a háztartásban előforduló kártékony rovarokkal szemben, ugyanakkor a meglévő állatokon észlelt toxicitásuk a karbofurán toxicitásának mindössze 1/5 – 1/100-a. Ennek megfelelően az (I) általános képletű vegyületek köztiterméként rendkívül alkalmasak a rovarölő hatású készítmények hatóanyagainak előállítására.

Az (I) általános képletű vegyületek különféle módszerekkel állíthatók elő, előnyösen az alábbiakban ismertetett 1. és 2. eljárás szerint.

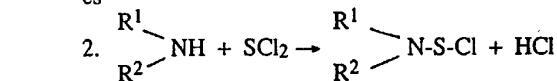
1. eljárás

Az (I) általános képletű vegyületek könnyen előállíthatók valamely (IV) általános képletű amin – a

képletben R^1 és R^2 jelentése a fentiekben megadottakkal egyezik – és dikén-diklorid reagáltatásával az



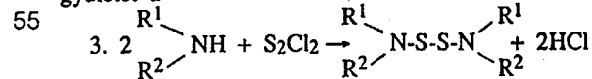
és



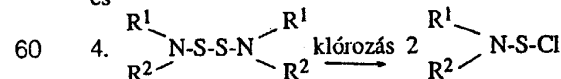
reakcióvázlat szerint. Az 1. és a 2. reakcióvázlatban R^1 és R^2 jelentése megegyezik a fentiekben megadottakkal. Bármely fenti akár dikén-dikloridot 1., akár kén-dikloridot 2. alkalmazunk. rövid idő alatt lezajlik, de a 1. reakcióban elemi kén keletkezik. Mindkét reakció, 1. és 2. körülményei azonosak és a reagenseket reagáltathatjuk oldószer jelenlétében vagy anélkül. Az oldószer lehet például halogénezett szénhidrogének, így diklór-metán, kloroform, szén-tetraklorid, diklór-etán, triklór-etilén, metil-kloroform, stb.: éterek, így dietiléter, dipropiléter, dibutiléter, tetrahydrofuran, dioxán, stb.; szénhidrogének, úgymint n-pentán, n-hexán, n-heptán, ciklohexán, stb.; és aromás szénhidrogének, így benzol, toluol, xilol, klór-benzol stb. A (IV) általános képletű vegyületek és a dikén-diklorid vagy kén-diklorid aránya nem szigorúan meghatározott, a kívánalmaknak megfelelően tág határok között változtatható. Általában 1:2 mól, előnyösen 1:1,2 mól-arányban használjuk az utóbbit az előbbihez képest. A reakció egyik előnyös kiviteli módja szerint a reagenseket valamely bázisos vegyület jelenlétében reagáltatjuk. Bázikus vegyületekként említhetők például a terciér-aminok így trietil-amin, tributil-amin, dimetil-anilin, dietil-anilin, etil-morfolin, stb., és piridinszármazékok, így piridin, pikolin, lutidin stb. A bázisos vegyület olyan mennyiségét alkalmazzuk, hogy a reakció során melléktermékként keletkező hidrogén-kloridot megkösse. Általában 2 mól, előnyösen 1,5 mól bázisos vegyületet alkalmazunk a (IV) általános képletű vegyületek minden móljára. A reagenseket hűtéssel, szobahőmérsékleten, vagy melegítéssel, általában -20 °C és 50 °C közötti, előnyösen -10 °C és 30 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk. A reakcióidő az alkalmazott bázisos vegyülettől függ, de általában 1–2 óránál nem hosszabb.

2. Eljárás

Az (I) általános képletű vegyületek könnyen előállíthatók egy (IV) általános képletű vegyület és dikén-diklorid reakciójával, melynek során (V) általános képletű bisz(amino-diszulfid)-származékokat, ahol R^1 és R^2 a fentiekben megadott, kapunk, és ezt klórozva kapjuk az (I) általános képletű vegyületet a



és



reakcióvázlat szerint.

A 3. reakcióvázlattal szemléltetett reakció oldószer nélkül, oldószer jelenlétében, valamint valamely oldószerben és víz elegyében, két fázisú reakcióval

egyaránt kivitelezhető. Oldószerekként használhatunk halogénezett szénhidrogéneket, így diklór-metánt, kloroformot, szép-tetrakloridot, diklór-etánt, triklór-etilént, metil-kloroformot, stb.: étereket, így dietil-étert, dipropil-étert, dibutil-étert, tetrahidrofuran, dioxánt, stb.: szénhidrogéneket, így n-pentánt, n-hexánt, n-heptánt, ciklohexánt, stb. és aromás szénhidrogéneket, így benzolt, toluolt, xilolt, klór-benzolt, stb.

A 3. reakció a (IV) általános képletű vegyület és a dixén-diklorid molaránya nem szigorúan meghatározott és tág határok között változhat az alkalmazás során. Általában az utóbbi 0,5 mól-jára alkalmazzuk az előbbi 1 mól-ját. A 3. reakcióvázlát szerinti eljárást előnyösen bázisos vegyület jelenlétében végezzük. A 3. reakcióban kiindulási anyagként alkalmazott aminovegyületet használhatjuk bázisos vegyülettént. Egyéb bázisos vegyület lehet például valamely tercier amin, így trietil-amin, tributil-amin, dimetil-anilin, dietil-anilin, etil-morfolin, stb.; piridinszármazék, így piridin, pikolin, lutidin, stb. A reagenseket kétfázisú reakcióban valamely oldószerben és vízben, nátrium-hidroxid, kálium-hidroxid, nátrium-karbonát, kálium-karbonát, stb. jelenlétében – bázisos vegyülettént – reagáltathatjuk. A bázisos vegyületet olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy a reakció során melléktermékként keletkező hidrogén-kloridot képes legyen teljes mértékben megkötni. Általában 1–10 mól-t, előnyösen 1–5 mól-t alkalmazunk a bázisos vegyületből a (IV) általános képletű vegyület minden mól-jára. A reagenseket hűtés alkalmazása mellett, vagy szobahőmérsékleten vagy melegítés közben, általában -20 °C és 50 °C közötti hőmérsékleten, előnyösen -10 °C és 30 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk. A reakcióidő a bázisos vegyület minőségétől függ, de általában 1–2 óráig tart. Az így kapott (V) általános képletű bisz(amino-diszulfid)-származékot alkalmazhatjuk tisztítás után, vagy reakcióelegy vizes mosása és szárítása után felhasználjuk a következő reakcióban.

A 4. reakcióvázlát szerinti eljárást oldószer jelenlétében vagy anélkül is megvalósíthatjuk. Minden olyan oldószer, amely a 3. reakcióhoz alkalmas, a 4. reakcióhoz is felhasználható. A klórozáshoz használatos klórozószerek például a klór, szulfuril-klór stb. Az (V) általános képletű vegyület és a klórozószere aránya nem szigorúan meghatározott és széles határok között változtatható. Általában 0,5–5 mól-t, előnyösen 0,5–1,5 mól-t alkalmazunk az utóbbiból az előbbi minden mól-jára. A reagenseket hűtés közben, szobahőmérsékleten, vagy melegítéssel, általában -20 °C és 50 °C közötti hőmérsékleten, előnyösen -10 °C és 30 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk. A reakció 1–2 óra alatt játszódik le. A (IV) általános képletű aminok ismert vegyületek. A (IV) általános képletű aminok azok a szekunder aminok lehetnek, amelyeket a (VI)–(X) általános képlettel jelölünk. A (VI)–(X) általános képletű vegyületekben X, Y és R³ jelentése a fentiekben megadott:

R jelentése 1–8 szénatomszámú alkilcsoport, 3–6 szénatomszámú cikloalkilcsoport; halogénatommal, 1–3 szénatomszámú alkilcsoporttal vagy 1–3 szénatomszámú alkoxicsoporttal helyettesített benzilcsoport; halogénatommal, 1–3 szénatomszámú alkilcsoporttal, vagy 1–3 szénatomszámú alkoxicsoporttal helyettesített fenilcsoport; vagy Z'R⁴ általános képletű csoport, ahol

Z' jelentése karbonilcsoport, vagy szulfonilcsoport, és

R⁴ jelentése 1–6 szénatomszámú alkilcsoport, fenilcsoport, benzilcsoport, 1–6 szénatomszámú alkoxicsoport, vagy fenoxicsoport (amelynek alkilcsoportja és alkoxicsoportja egyenes és elágazó szénláncú is lehet);

R³ jelentése megegyezik R³ jelentésével;

X'' jelentése megegyezik X jelentésével;

Y'' jelentése megegyezik Y jelentésével.

A (VI) általános képletű aminok az alábbiak lehetnek: N-metil-glicin-etilészter, N-metil-glicin-etilészter, N-metil-glicin-butilészter, N-etil-glicin-etilészter, N-n-propil-glicin-etilészter, N-izopropil-glicin-etilészter, N-n-butil-glicin-etilészter, N-izobutil-glicin-etilészter, N-szek-butil-glicin-etilészter, N-n-oktil-glicin-etilészter, N-ciklohexil-glicin-etilészter, N-benzil-glicin-etilészter, N-(4-metil-benzil)-glicin-etilészter, N-(4-klór-benzil)-glicin-etilészter, N-fenil-glicin-etilészter, N-(4-metil-fenil)-glicin-etilészter, N-(4-metoxi-fenil)-glicin-etilészter, N-metoxi-karbonil-glicin-etilészter, N-etoxi-karbonil-glicin-etilészter, N-etoxi-karbonil-glicin-fenilészter, N-fenoxi-karbonil-glicin-etilészter, etil-N-metil-amino-propionát, etil-N-n-propil-amino-propionát, metil-N-izopropil-amino-propionát, etil-N-izopropil-amino-propionát, butil-N-izopropil-amino-propionát, 2-etilhexil-N-izopropil-amino-propionát, metil-N-n-butil-amino-propionát, etil-N-n-butil-amino-propionát, etil-N-izobutil-amino-propionát, etil-N-szek-butil-amino-propionát, etil-N-terc-butil-amino-propionát, etil-N-n-amil-amino-propionát, etil-N-izoamil-propionát, etil-N-n-hexil-amino-propionát, etil-N-ciklohexil-amino-propionát, etil-N-etoxi-karbonil-amino-propionát, N-acetil-glicin-etilészter, N-klór-acetil-glicin-etilészter, N-propionil-glicin-etilészter, N-benzoil-glicin-etilészter, N-(4-klór-benzoil)-glicin-etilészter, N-tozil-glicin-etilészter, stb.

A (VII) általános képletű aminok a következők lehetnek: N-metil-amino-acetonitril, N-etil-amino-acetonitril, N-n-propil-amino-acetonitril, N-izopropil-amino-acetonitril, N-n-butil-amino-acetonitril, N-izobutil-amino-acetonitril, N-benzil-amino-acetonitril, N-fenil-amino-acetonitril, N-(4-metil-fenil)-amino-acetonitril, N-metil-amino-propionitril, N-n-propil-amino-propionitril, N-izopropil-amino-propionitril, N-n-butil-amino-propionitril, N-izobutil-amino-propionitril, N-szek-butil-amino-propionitril, N-oktil-amino-propionitril, N-ciklohexil-amino-propionitril, metil-N-cianometil-karbamát, etil-N-ciano-metil-karbamát, etil-N-cianoetil-karbamát, stb.

A (VIII) általános képletű aminok például a következők: metil-imino-diacetát, etil-imino-diacetát, izopropil-imino-diacetát, butil-imino-diacetát, butil-imino-diacetát, pentil-imino-diacetát, hexil-imino-diacetát, ciklopropil-imino-diacetát, ciklopentil-imino-diacetát, ciklohexil-imino-diacetát, metil-imino-dipropionát, etil-imino-dipropionát, etil-N-etoxi-karbonil-metil-aminopropionát, etil-4-(etoxi-karbonil-metil-amino)-butirát, etil-2-(etoxi-karbonil-metil-amino)-butirát stb.

A (IX) általános képletű aminok például a következők: N-cianometil-glicin-etilészter, N-ciano-etil-glicin-etilészter, etil-N-ciano-metil-amino-propionát, etil-N-ciano-etil-amino-propionát, stb.

A (X) általános képletű aminok például az imino-diacetonitril, imino-dipropionitril, imino-dibutironitril, stb.

Az (I) általános képletű amino-szulfenil-klorid-származékok a fentiekben leírt 1. és 2. eljárás bármelyikével előállíthatók. Az eljárás megválasztása (IV) általános képletű amin fajtájától függ. Például ha az amin-vegyület a (VI) vagy (VII) általános képletű vegyület, ahol R jelentése $-Z'R^4$ általános képletű csoport, a 2. eljárás az előnyös. Más amin típusú vegyületek esetében nincs alapvető különbség az 1. és 2. eljárás között.

Az (I) általános képletű vegyületek jellemző képviselőit a következőkben az 1–34. példában soroljuk fel.

Az (I) általános képletű vegyületeket és a (II) általános képletű vegyületeket oldószer jelenlétében vagy oldószer nélkül is reagáltathatjuk. Az alkalmazható oldószerek például a következők lehetnek: halogénezett szénhidrogének, így diklór-metán, kloroform, szén-tetraklorid, diklór-etán, triklór-etán, metil-kloroform, stb.; éterek, így dietil-éter, dipropil-éter, dibutil-éter, tetrahydrofuran, dioxán stb. A (II) általános képletű és az (I) általános képletű vegyületek aránya nem szigorúan meghatározott és a körülményeknek megfelelően tág határok között változtatható. Általában 1–2 mólt használunk, előnyösen 1–1,2 mólt használunk az utóbbiból az előbbi minden móljára. A reakció egyik előnyös kivitelezési módja szerint a reagenseket valamely bázisos vegyület jelenlétében reagáltatjuk. A bázisos vegyület lehet valamely tercier amin, így trietil-amin, tributil-amin, dimetil-anilin, dietil-anilin, etil-morfolin, stb. és piridinszármazékok, így piridin, pikolin, lutidin, stb. A bázisos vegyületet olyan mennyiségben használjuk, hogy a reakció során melléktermékként keletkező hidrogén-kloridot megkösse. Általában körülbelül 1–10 mólt előnyösen 1–5 mólt használunk a bázisos vegyületből a (II) általános képletű vegyületek minden móljához. A reagenseket hűtés alkalmazásával, szobahőmérsékleten vagy melegítés mellett $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten, előnyösen $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten reagáltatjuk. A reakcióidő a bázis és vegyület minőségétől és mennyiségétől is függ, de általában 1 és 20 óra közötti. Az így kapott (III) általános képletű vegyületeket a szokásos tisztítási módszerek egyikével, oldószeres extrahálással, átkristályosítással, vagy oszlopkromatográfiával, könnyen elkülöníthetjük és tisztíthatjuk.

A (III) általános képletű vegyületek jellemző képviselőit a 35–42. példákban soroljuk fel.

A (III) általános képletű vegyületek jelentős mértékben pusztítják a mezőgazdaságban, az erdőszelvényben valamint a háztartásban előforduló káros rovarokat, és az eddig ismert legnagyobb ilyen hatású anyaggal, a karbofuránnal is összehasonlítható ez a hatásuk. Ezek a vegyületek a kártékony rovarok, atkák és fonálférgek számos fajtája ellen hatásosak, így a Hemiptera, Lepidoptera, Coleoptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Isopoda, Acarina, Tylenchida, melyek a zöldségeket, a fákat, egyéb növényeket és az embert károsítják.

A (III) általános képletű vegyületek melegvérű állatokon mért toxicitása a karbofurán toxicitásának 1/5 és 1/100-a közötti. Ezen vegyületek a fentiekben

említett szervezetek bármely életszakaszában, vagy növekedésük egy meghatározott szakaszában hatásosak és ennél fogva eredményesen alkalmazhatóak a mezőgazdaság, az erdőszelvény és az egészségügy területén.

A továbbiakban az 1–34. példák részletesen bemutatják az (I) általános képletű vegyületek előállítását.

1. példa

Bisz(etoxil-karbonil-metil)-amino-szulfenil-klorid előállítása

2,1 g (0,02 mól) kén-diklorid 35 ml szén-tetrakloriddal készített oldatához 1,6 g (0,02 mól) piridint csepegtetünk $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten. Ezután 3,8 g (0,02 mól) etil-iminodiacetátot csepegtetünk be $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten és ugyanebben a hőfok-tartományban keverjük a reakcióelegyet további egy óráig keresztül. A reakció befejeződése után a kristályokat kiszűrjük, az anyalúgot csökkentett nyomáson bepároljuk, olajat kapunk. Hozam: 5,0 g (98%).

A CDCl_3 -ban felvett NMR adatok a következők:

δ 1,28 ppm (t, 6H), δ 4,18 ppm (q, 4H),

δ 4,28 ppm (s, 4H).

Az IR abszorpciós spektrum jellemző értékei:

1750 cm^{-1} (-C=O) és 765 cm^{-1} (-S-Cl), amellyel az (I) képletű vegyület szerkezete bizonyított.

2. példa

Bisz(etoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil-klorid előállítása

2,7 g (0,02 mól) dikén-dikloridot feloldunk 35 ml diklór-metánban, majd hozzácsepegtetünk 1,6 g (0,02 mól) piridint $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten. Ezután 3,8 g (0,02 mól) etil-imino-diacetátot csepegtetünk a reakcióelegyhez $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten, majd ugyanezen a hőmérsékleten egy óráig át keverjük. Miután a reakció befejeződött, a kristályokat kiszűrjük és az anyalúgot csökkentett nyomáson bepároljuk. Olajat kapunk. A hozam: 4,9 g (96%). Az olaj azonos az 1. példában nyert anyaggal.

3. példa

Bisz(izopropoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil-klorid előállítása

2,1 g (0,02 mól) kén-dikloridot feloldunk 35 ml szén-tetrakloridban és 1,6 g (0,02 mól) piridint csepegtetünk hozzá $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten. Ezután 4,3 g (0,02 mól) izopropil-imino-diacetátot csepegtetünk a reakcióelegyhez $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten, majd ugyanezen a hőmérsékleten egy óráig át keverjük. A reakció befejeződése után a kristályokat kiszűrjük és az anyalúgot csökkentett nyomáson bepároljuk, így módon olajat kapunk. Hozam: 5,5 g (97%). Az olajos termék NMR(CDCl_3) adatai az alábbiak:

δ 1,26 ppm (d, 12H), δ 4,20 (s, 4H),

δ 5,09 ppm (m, 2H).

IR abszorpciós spektrum: 1745 cm^{-1} (-C=O) és 770 cm^{-1} (-S-Cl).

Ily módon a (2) képletű termék szerkezete bizonyított.

4. példa

Bisz(metoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil-klorid előállítása

Az 1. példa szerinti eljárással – azzal a különbséggel, hogy etil-imino-diacetát helyett metil-imino-diacetátot használunk – állítjuk elő a cím szerinti vegyületet és olajos formában kapjuk.

NMR(CDCl₃) adatok:

δ 3,78 ppm (s, 6H), δ 4,29 ppm (s, 4H).

5. példa

Bisz(ciklohexil-oxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil-klorid előállítása

Az 1. példa szerinti eljárást alkalmazzuk azzal a különbséggel, hogy etil-imino-diacetát helyett ciklohexil-imino-diacetátot alkalmazunk. Így módon a cím szerinti vegyületet olajos formában nyerjük.

NMR(CDCl₃) adatok:

δ 1,0 – 2,2 ppm (m, 20H), δ 4,25 ppm (s, 4H),
δ 4,6 – 5,2 ppm (m, 2H).

6. példa

N-Acetil-N-(etoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil-klorid előállítása

2,7 g (0,02 mól) dikén-diklorid és 50 ml széntetraklorid oldatához 2,9 g (0,02 mól) N-acetil-glicin-etilésztert csepegtetünk 0 °C és 5 °C közötti hőmérsékleten. Ezután 2,4 g (0,024 mól) trietil-amint csepegtetünk be ugyanezen a hőmérsékleten és a reakcióelegyet ugyanezen a hőmérsékleten egy órán át keverjük. A reakció befejeződése után a kristályokat kiszűrjük és az anyalugot csökkentett nyomáson bepároljuk, olajat kapunk.

Hozam: 3,8 g (90,5 %)

NMR(CDCl₃) adatok:

δ 1,24 ppm (t, 3H), δ 2,52 ppm (s, 3H),
δ 4,14 ppm (q, 4H), δ 4,38 ppm (s, 2H).

A kapott olaj a (3) képletű vegyületnek felel meg.

7. példa

N-(Metoxi-karbonil)-N-(etoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil-klorid előállítása

2,1 g (0,02 mól) kén-diklorid és 50 ml széntetraklorid oldatához 1,6 g (0,02 mól) piridint csepegtetünk 0 °C és 5 °C közötti hőmérsékleten. Ezután 3,2 g (0,02 mól) N-metoxi-karbonil-glicin-etilésztert csepegtetünk 10 °C és 20 °C közötti hőmérsékleten, majd a reakcióelegyet ugyanezen a hőmérsékleten egy órán át keverjük. A reakció befejeződése után a kristályokat kiszűrjük, az anyalugot csökkentett nyomáson bepároljuk, olajat kapunk. Hozam: 4,2 g (93,3 %).

NMR(CDCl₃) adatok:

δ 1,27 ppm (t, 3H), δ 3,79 ppm (s, 3H),
δ 4,16 ppm (q, 2H), δ 4,35 ppm (s, 2H).

Bár az NMR analízis szerint az olaj kis mennyiségű kiindulási anyagot és bisz-amino-szulfidot tartalma-

zott, mégis bizonyítható, hogy szerkezete: a (4) képletű vegyületnek felel meg.

8. példa

N-n-Butil-N-(etoxi-karbonil-etil)-amino-szulfenil-klorid előállítása

1,4 g (0,01 mól) dikén-dikloridot 50 ml széntetrakloridban feloldunk és 3,5 g (0,02 mól) etil-N-butil-amino-propionátot és 2 g (0,02 mól) trietil-amint csepegtetünk hozzá 0 °C és 5 °C közötti hőmérsékleten. Azután a reakcióelegyet egy óráig keverjük, majd 50 ml vízzel háromszor mossuk. A széntetrakloridos réteget nátrium-szulfát felett szárítjuk, majd szűrjük és a széntetrakloridos oldatot keverés közben 0 °C-ra hűtjük. Ezen a hőmérsékleten 1,4 g (0,01 mól) szulfuril-kloridot csepegtetünk hozzá hűtés közben és ugyanezen a hőmérsékleten egy órán át keverjük. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároljuk, olajat kapunk.

Hozam: 4,5 g (93,8 %).

NMR(CDCl₃) adatok:

δ 0,7 – 2,0 ppm (m, 7H), δ 1,26 ppm (t, 3H),
δ 2,7 ppm (t, 2H), δ 3,25 ppm (t, 2H),
δ 4,43 ppm (t, 2H), δ 4,8 ppm (q, 2H).

A NMR analízis szerint az olaj kis mennyiségű bisz-amino-diszulfidot tartalmaz, de mégis bizonyítja a termék (5) képletű szerkezetét.

9. példa

N-Izopropil-N-(etoxi-karbonil-etil)-amino-szulfenil-klorid előállítása

3,2 g (0,02 mól) N-izopropil-amino-propionát 30 ml n-hexánnal készített oldatához 50 ml 5 %-os nátrium-hidroxid oldatot adunk. Miután az elegyet 5 °C-ra hűtöttük, 1,4 g (0,01 mól) dikén-diklorid 50 ml n-hexánnal készített oldatát csepegtetjük hozzá és a reakcióelegyet egy óráig keverjük ugyanezen a hőmérsékleten. Miután a reakció befejeződött, a n-hexános réteget elkülönítjük, vízzel mossuk, majd szárítjuk. A n-hexános réteget megint keverjük, hűtés közben és 1,4 g (0,01 mól) szulfuril-kloridot csepegtetünk hozzá, majd még egy órán át keverjük. A n-hexános oldatot csökkentett nyomáson bepároljuk, így módon olajat kapunk.

Hozam: 4,1 g (91 %).

NMR(CDCl₃) adatok:

δ 1,23 ppm (t, 3H), δ 1,26 ppm (d, 6H),
δ 2,77 ppm (t, 2H), δ 3,0 – 3,8 ppm (m, 3H),
δ 4,06 ppm (q, 2H).

A NMR analízis kimutatta, hogy a termék kis mennyiségű bisz-amino-diszulfidot tartalmaz, mégis a termék a (6) képletű vegyületnek felel meg.

10–34. példák

Az I. táblázatban felsorolt vegyületeket a 6–9. példákban ismertetett eljárással állítjuk elő. A NMR(CDCl₃) adatokat szintén az I. táblázatban ismertetjük.

I táblázat

A példa száma:	Képlet száma:	NMR(CDCl ₃) ppm	
10	(7)	δ 0,7–2,0 (m, 7H), δ 3,31 (t, 2H),	δ 1,29 (t, 3H), δ 4,05 (s, 2H),

A példa száma:	Képlet száma:	NMR(CDCl ₃) ppm	
11	(8)	δ 4,16 (q, 2H) δ 1,26 (t, 3H), δ 4,13 (q, 2H), δ 6,9–7,5 (m, 4H),	δ 2,34 (s, 3H), δ 4,59 (s, 2H),
12	(9)	δ 1,18 (t, 3H), δ 4,08 (q, 2H), δ 6,9–7,5 (m, 4H)	δ 3,67 (s, 3H), δ 4,46 (s, 2H),
13	(10)	δ 1,19 (t, 3H), δ 2,96 (t, 2H) δ 4,39 (s, 2H)	δ 1,29 (t, 3H), δ 4,23 (q, 2H),
14	(11)	δ 1,29 (t, 3H), δ 4,53 (s, 2H),	δ 4,19 (q, 2H), δ 7,1–7,8 (m, 5H)
15	(12)	δ 1,26 (t, 3H), δ 4,16 (q, 2H), δ 7,2–8,0 (m, 4H)	δ 2,45 (s, 3H), δ 4,38 (s, 2H),
16	(13)	δ 1,28 (t, 3H), δ 4,17 (q, 2H),	δ 3,81 (s, 3H), δ 4,36 (s, 2H),
17	(14)	δ 1,27 (t, 3H), δ 4,16 (q, 2H), δ 4,39 (s, 2H),	δ 1,33 (t, 3H), δ 4,25 (q, 2H),
18	(15)	δ 1,30 (t, 3H), δ 4,48 (s, 2H), δ 6,9–7,6 (m, 5H)	δ 4,15 (q, 2H),
19	(16)	δ 1,30 (t, 3H), δ 3,65 (t, 2H), δ 4,26 (q, 2H),	δ 2,89 (t, 2H), δ 4,20 (s, 2H),
20	(17)	δ 1,33 (d, 6H), δ 4,32 (s, 2H),	δ 3,3–3,9 (m, 1H),
21	(18)	δ 0,7–2,0 (m, 7H), δ 3,22 (t, 2H),	δ 4,05 (s, 2H),
22	(19)	δ 0,93 (t, 3H), δ 1,4–2,2 (m, 2H) δ 2,68 (t, 2H), δ 3,43 (t, 2H), δ 1,23 (t, 3H), δ 2,77 (t, 2H), δ 3,0–3,8 (m, 3H), δ 4,06 (q, 2H),	δ 1,24 (t, 3H), δ 3,20 (t, 2H), δ 4,06 (q, 2H), δ 1,26 (d, 6H),
23	(20)	δ 0,7–2,0 (m, 7H), δ 2,62 (t, 2H), δ 3,36 (t, 2H), δ 0,87 (d, 6H), δ 1,6–2,2 (m, 1H), δ 2,74 (t, 2H), δ 2,95–3,6 (m, 4H)	δ 3,17 (t, 2H), δ 3,58 (s, 3H), δ 1,34 (t, 3H),
24	(21)	δ 1,26 (t, 3H), δ 2,76 (t, 2H), δ 4,14 (q, 2H)	δ 4,13 (q, 2H),
25	(22)	δ 0,6–2,0 (m, 14H), δ 2,62 (t, 2H), δ 3,39 (t, 2H),	δ 1,39 (s, 9H), δ 3,53 (t, 2H),
26	(23)	δ 0,8–2,2 (m, 10H), δ 1,24 (t, 3H), δ 2,8–3,5 (m, 3H), δ 4,06 (q, 2H) δ 0,91 (d, 6H), δ 1,7–2,5 (m, 1H), δ 2,5–3,2 (m, 4H), δ 3,39 (t, 2H),	δ 3,10 (t, 2H), δ 4,02 (q, 2H)
27	(24)	δ 1,35 (s, 9H), δ 3,57 (t, 2H)	δ 2,65 (t, 2H),
28	(25)	δ 2,94 (t, 4H),	δ 3,68 (t, 4H),
29	(26)		
30	(27)		
31	(28)		

A példa száma:	Képlet száma:	NMR(CDCl ₃) ppm	
32	(29)	δ 1,26 (t, 3H), δ 3,35 (t, 2H), δ 4,16 (q, 2H), δ 6,9–7,5 (m, 5H)	δ 2,75 (t, 2H), δ 3,94 (s, 2H),
33	(30)	δ 1,24 (t, 3H), δ 3,33 (t, 2H), δ 4,14 (q, 2H), δ 7,0–7,8 (m, 4H)	δ 2,74 (t, 2H), δ 4,01 (s, 2H),
34	(31)	δ 1,24 (t, 3H), δ 3,35 (t, 2H), δ 7,0–7,5 (m, 5H).	δ 2,73 (t, 2H), δ 4,11 (q, 2H),

A további példák a következőkben nagyobb részletességgel mutatják be a (III) általános képletű vegyületek előállítását.

35. példa

2,3-Dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-[N,N-bisz-(etoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil]-N-metil-karbamát előállítása

4,4 g (0,02 mól) 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-metil-karbamátot és az 1. példa szerint előállított 5,1 g (0,02 mól) bisz(etoxi-karbonil-metil)amino-szulfenil-kloridot és 4,7 g (0,06 mól) piridint feloldunk 35 ml diklór-metánban és a kapott oldatot keverjük 30 órán át 30 °C és 35 °C közötti hőmérsékleten. Miután a reakció befejeződött, a reakcióelegyet többször mossuk vízzel, majd hígított sósavval és megint vízzel. A diklór-metános réteget nátrium-szulfát fölött szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk. Hozam: 7,5 g (85,1 %).

A termék azonosítása végett annak egy részét szilikagéllal töltött oszlopon kromatografáljuk, eluensként benzol/etilacetát 4:1 arányú elegyét használjuk, így olajos terméket nyerünk.

NMR(CDCl₃) adatok:

δ 1,24 ppm (t, 6H), δ 1,48 ppm (s, 6H),
 δ 3,02 ppm (s, 2H), δ 3,42 ppm (s, 3H),
 δ 4,20 ppm (q, 4H), δ 4,28 ppm (s, 4H)
 δ 6,6–7,2 ppm (m, 3H),

Elemanalízis:

	C	H	N
Talált (%)	54,49	6,47	6,40
Számított:			
C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₇ S-ra			
(molekulatömeg: 440,53)	54,53	6,41	6,36

A termék a (32) képletű vegyületnek felel meg.

36. példa

2,3-Dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-[N,N-bisz(izopropoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil]-N-metil-karbamát előállítása

4,4 g (0,02 mól) 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-metil-karbamátot, 5,7 g (0,02 mól) bisz(izopropoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil-kloridot (a 3. példa szerint állítottuk elő) és 4,7 g (0,06 mól) piridint feloldunk 30 ml kloroformban és a kapott oldatot 30 órán át 30 °C-on keverjük. Miután a reakció lezajlott, a reakcióelegyet egymás után mossuk vízzel, hígított sósavval és megint vízzel. A kloro-

formos réteget nátrium-szulfát fölött szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk, olajos terméket nyerünk, amely közel teljes mértékben a kívánt terméket tartalmazza, kis mennyiségű kiindulási anyaggal szennyezve. Hozam: 7,9 g (84,0 %).

A termék azonosítása végett annak egy részét szilikagéllal töltött oszlopon kromatografáljuk, benzol/etil-acetát 4:1 arányú elegyét használva eluensként, olajos terméket nyerünk.

NMR(CDCl₃) adatok:

δ 1,23 ppm (d, 6H), δ 1,46 ppm (s, 6H),
 δ 3,03 ppm (s, 2H), δ 3,42 ppm (s, 3H),
 δ 4,26 ppm (s, 4H), δ 5,08 ppm (m, 1H),
 δ 6,6–7,2 ppm (m, 3H)

Elemanalízis:

	C	H	N
Talált (%):	56,35	6,91	5,86
Számított a C ₂₂ H ₃₂ N ₂ O ₇ S-ra:			
(molekulatömeg: 468,49)	56,40	6,89	5,98

A kapott termék szerkezete a (33) képletű vegyületnek felel meg.

37. példa

2,3-Dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-[N,N-bisz(metoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil]-N-metil-karbamát előállítása

A 35. példa szerinti eljárással állítjuk elő, azzal az eltéréssel, hogy a 4. példa szerinti eljárással kapott bisz(metoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil-kloridot alkalmazzuk a bisz(etoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil-klorid helyett. Olajos terméket nyerünk.

NMR(CDCl₃):

δ 1,47 ppm (s, 6H), δ 3,02 ppm (s, 2H),
 δ 3,41 ppm (s, 3H), δ 3,73 ppm (s, 6H),
 δ 4,30 ppm (s, 4H), δ 6,7–7,2 ppm (m, 3H)

Elemanalízis:

	C	H	N
Talált (%):	52,11	5,91	6,63
Számított C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₇ S-re:			
(molekulatömeg: 412,47)	52,42	5,87	6,79

A termék szerkezete: a (34) képletű vegyületnek felel meg.

38. példa

2,3-Dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-[N,N-bisz(ciklohexil-oxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil]-N-metil-karbamát előállítása

A 35. példa szerinti eljárással állítjuk elő, azzal a különbséggel, hogy az 5. példa szerint előállított bisz-(ciklohexil-oxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil-kloridot használjuk bisz(etoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil-klorid helyett. Olajos terméket nyerünk.

NMR(CDCl₃):

δ 1,0–2,2 ppm (m, 20H), δ 1,47 ppm (s, 6H),
δ 3,02 ppm (s, 2H), δ 3,43 ppm (s, 3H),
δ 4,28 ppm (s, 4H), δ 4,5–5,1 ppm (m, 2H),
δ 6,7–7,2 ppm (m, 3H)

Elemenálízis:

	C	H	N
Talált (%):	61,32	7,39	4,95
Számított C ₂₈ H ₄₀ N ₂ O ₇ S-re (molekulatömeg 548,71)	61,29	7,35	5,11

A termék szerkezete a (35) képletű vegyületnek felel meg.

39. példa

2,3-Dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-[(N-bisz(ciano-etil)-amino-szulfenil-N-metil-karbamát) előállítása

4,4 g (0,02 mól) 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-metil-karbamátot, 3,8 g (0,02 mól) bisz-(ciano-etil)-amino-szulfenil-kloridot (a 31. példa szerinti előállított) és 4,7 g (0,06 mól) piridint feloldunk 35 ml diklór-metánban és a kapott oldatot 20 órán keresztül 25 °C és 30 °C közötti hőmérsékleten keverjük. A reakció befejeződése után a reakcióelegyet egymás után mossuk vízzel, hígított sósavval és ismét vízzel. A diklór-metános réteget nátrium-szulfát felett szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk. Így olyan olajos terméket nyerünk, amely közel teljes mértékben a kívánt terméket tartalmazza, bár kis mennyiségű kiindulási anyagot is tartalmaz. Hozam: 6,2 g (82,7 %).

A termék azonosítása végett annak egy részét szilikagéllal töltött oszlopon kromatografáljuk, benzol/etil-acetát 4:1 arányú elegyét használva eluensként, így olajos terméket nyerünk.

NMR(CDCl₃):

δ 1,43 ppm (s, 6H), δ 2,73 ppm (t, 4H),
δ 2,97 ppm (s, 2H), δ 3,27 ppm (s, 3H),
δ 3,43 ppm (t, 4H), δ 6,5–7,2 ppm (m, 3H),

Elemenálízis:

	C	H	N
Talált (%):	57,84	5,81	15,06
Számított C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₃ S-ra (molekulatömeg: 374,472)	57,73	5,92	14,96

A termék szerkezete a (36) képletű vegyületnek felel meg.

40. példa

2,3-Dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-(N-n-butil)-N-[(etoxi-karbonil-etil)-amino-szulfenil-N-metil-karbamát) előállítása

2,2 g (0,01 mól) 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-metil-karbamátot és a 8. példa szerint előállított 2,4 g (0,01 mól) N-n-butil-N-etoxi-karbonil-etil-amino-szulfenil-kloridot 30 ml diklór-metánban feloldunk és az oldatot 0 °C-ra hűtjük. 1,2 g (0,012 mól) trietil-amint csepegtetünk az oldathoz keverés közben és ugyanezen a hőmérsékleten tartjuk két

órán keresztül. Miután a reakció befejeződött, a reakcióelegyet egymás után mossuk vízzel hígított sósavval és megint vízzel. A diklór-metános réteget szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk olajos terméket kapunk, amely teljes egészében a cím szerinti terméket tartalmazza, kis mennyiségű kiindulási anyag mellett.

A termék azonosítása végett annak egy részét szilikagéllal töltött oszlopon kromatografáljuk benzol/etil-acetát 10:1 arányú elegyét használva eluensként, így olajos terméket nyerünk.

NMR(CDCl₃):

δ 0,7–1,8 ppm (m, 10H), δ 1,41 ppm (s, 6H),
δ 2,45–2,8 ppm (m, 2H), δ 2,95 ppm (s, 2H),
δ 3,33 ppm (m, 3H), δ 3,1–3,4 ppm (m, 4H)
δ 3,97 ppm (q, 2H), δ 6,6–7,2 ppm (m, 3H).

Elemenálízis:

	C	H	N
Talált (%):	59,01	7,38	6,79
Számított C ₂₁ H ₃₂ N ₂ O ₅ S-re (molekulatömeg : 424,569)	59,42	7,60	6,60

A termék szerkezete a (37) képletű vegyületnek felel meg.

41. példa

2,3-Dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-[(N-izopropil)-N-(ciano-etil)-amino-szulfenil]-N-metil-karbamát előállítása

2,2 g (0,01 mól) 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-metil-karbamátot és 1,8 g (0,01 mól) N-izopropil-N-cianoetil -amino-szulfenil-kloridot feloldunk 30 ml diklórmetánban, és az oldatot 0 °C-ra hűtjük. 1,2 g (0,012 mól) trietil-amint csepegtetünk hozzá keverés közben és ugyanezen a hőmérsékleten 2 órán át keverjük a reakcióelegyet. A reakció befejeződése után a reakcióelegyet egymás után mossuk vízzel, hígított sósavval és megint vízzel. A diklór-metános réteget szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk, olajos terméket kapunk, amely majdnem teljes egészében a cím szerinti terméket tartalmazza a kiindulási anyag kis mennyisége mellett. A termék azonosítása végett annak egy részét szilikagéllal töltött oszlopon kromatografáljuk benzol/etil-acetát 10:1 arányú elegyét használva eluensként, egy olajos terméket nyerünk.

NMR(CDCl₃):

δ 1,21 ppm (d, 6H), δ 1,43 ppm (s, 6H),
δ 2,72 ppm (t, 2H), δ 3,00 ppm (s, 2H),
δ 3,0–3,8 ppm (m, 3H), δ 3,32 ppm (s, 3H),
δ 6,6–7,2 ppm (m, 3H),

Elemenálízis:

	C	H	N
Talált (%):	59,55	6,74	11,84
Számított C ₁₈ H ₂₅ N ₃ O ₃ S-re (molekulatömeg: 363,488)	59,49	6,93	11,56

A termék szerkezete a (38) képletű vegyületnek felel meg.

42. példa

2,3-Dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-[(N-etoxi-karbonil)-N-(etoxi-karbonil-metil)-amino-szulfenil]-N-metil-karbamát előállítása

2,2 g (0,01 mól) 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofu-

rán-7-il-N-metil-karbonátot és a 17. példa szerint előállított 2,4 g (0,01 mól) N-etoxi-karbonil-N-etoxi-karbonil-metil-amino-szulfenil-kloridot- és 3,2 g (0,04 mól) piridint feloldunk 30 ml kloroformba és az oldatot 24 óráig keverjük 20 °C és 30 °C közötti hőmérsékleten. Miután a reakció lezajlott, a reakcióelegyet egymás után mossuk vízzel hígított sósavval és megint vízzel. A kloroformos réteget szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk, olajos terméket nyerünk, amely majdnem teljes mértékben a cím szerinti terméket tartalmazza, kis mennyiségű kiindulási anyaggal szennyezve.

A termék azonosítása végett annak egy részét szilikagéllal töltött oszlopon kromatografáljuk, benzol/etil acetát 4:1 arányú elegyét használva eluensként, így olajos terméket kapunk.

NMR(CDCl₃):

δ 1,17 ppm (t, 6H), δ 1,44 ppm (s, 6H),

δ 2,94 ppm (s, 2H), δ 3,41 ppm (s, 3H),

δ 4,05 ppm (q, 2H), δ 4,15 ppm (q, 2H),
δ 4,41 ppm (s, 2H), δ 6,5–7,0 ppm (m, 3H).

Elemenálízis:

Talált (%): C 53,46 H 6,31 N 6,39

Számított C₁₉H₂₆N₂O₇S-re
(molekulatömeg: 426,499) 53,51 6,14 6,57

A termék szerkezete a (39) képletű vegyületnek felel meg.

Mivel a találmány szerinti eljárást az eddigiekben részletesen leírtuk, különös tekintettel annak egyéni vonásaira, így a szakmában járatos szakember számára nem jelent nehézséget a legkülönbözőbb változtatások végrehajtása anélkül, hogy a találmány szellemétől és oltalmi körétől eltérne.

A következő táblázatban bemutatott vegyületeket a 40. vagy 41. példa szerinti eljárással állítjuk elő.

Táblázat

R ¹	R ²	H-NMR (delta értéke, ppm, CDCl ₃ -ban)	Elemenálízis Empirikus képlet Talált érték (számított érték)		
			C (%)	H (%)	N (%)
-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH- CH ₃ CH ₃	δ1,21 (t, 3H), δ1,23 (d, 6H), δ1,47 (s, 6H), δ2,78 (t, 2H), δ3,04 (s, 2H), δ3,40 (s, 3H), δ3,2–3,8 (m, 3H), δ4,12 (q, 2H), δ6,6–7,2 (m, 3H)	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₅ S		
			58,43 (58,52)	7,29 (7,37)	6,65 (6,83)
-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH- CH ₃ CH ₃	δ1,18 (d, 6H), δ1,43 (s, 6H), δ2,68 (t, 2H), δ2,99 (s, 2H), δ3,0–3,5 (m, 3H), δ3,31 (s, 3H), δ3,51 (s, 3H), δ6,5–7,1 (m, 3H)	C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₅ S		
			58,01 (57,56)	7,32 (7,12)	7,11 (7,07)
-CH ₂ CH ₂ COOC ₄ H ₉	-CH- CH ₃ CH ₃	δ0,6–1,8 (m, 7H), δ1,17 (d, 6H), δ1,42 (s, 6H), δ2,65 (t, 2H), δ2,94 (s, 2H), δ3,31 (s, 3H), δ3,0–3,6 (m, 3H), δ3,7–4,1 (m, 2H), δ6,5–7,0 (m, 3H)	C ₂₂ H ₃₄ N ₂ O ₅ S		
			60,48 (60,25)	7,69 (7,82)	6,13 (6,39)
-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-n-C ₄ H ₉	δ0,6–2,0 (m, 7H), δ1,45 (s, 6H), δ2,66 (t, 2H), δ2,97 (s, 2H), δ2,9–3,7 (m, 4H), δ3,35 (s, 3H), δ3,54 (s, 3H), δ6,5–7,0 (m, 3H)	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₅ S		
			58,79 (58,52)	7,14 (7,37)	6,66 (6,83)

R ¹	R ²	H-NMR (delta értéke, ppm, CDCl ₃ -ban)	Elemenalfízis Empirikus képlet Talált érték (számított érték)		
			C (%)	H (%)	N (%)
-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-sec-C ₄ H ₉	δ0,6–1,8 (m, 11H) δ1,42 (s, 6H), δ2,66 (t, 2H), δ2,96 (s, 2H), δ3,0–3,7 (m, 3H), δ3,31 (s, 3H), δ3,95 (q, 2H), δ6,6–7,0 (m, 3H)	C ₂₁ H ₃₂ N ₂ O ₅ S 59,62 7,71 6,53 (59,42) (7,60) (6,60)		
-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-i-C ₄ H ₉	δ0,84 (d, 6H), δ1,18 (t, 3H), δ1,42 (s, 6H), δ1,6–2,2 (m, 1H), δ2,70 (t, 2H), δ2,97 (s, 2H), δ3,1–3,6 (m, 4H), δ3,37 (s, 3H), δ4,04 (q, 2H), δ6,5–7,1 (m, 3H)	C ₂₁ H ₃₂ N ₂ O ₅ S 59,71 7,54 6,63 (59,42) (7,60) (6,60)		
-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-n-C ₆ H ₁₃	δ0,7–2,0 (m, 14H), δ1,46 (s, 6H), δ2,63 (t, 2H), δ2,98 (s, 2H), δ2,9–3,6 (m, 4H), δ3,35 (s, 3H), δ3,97 (q, 2H), δ6,5–7,0 (m, 3H)	C ₂₃ H ₃₆ N ₂ O ₅ S 60,85 8,11 6,32 (61,04) (8,02) (6,19)		
-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₃	δ1,46 (s, 6H), δ2,5–2,9 (m, 2H), δ3,00 (s, 2H), δ3,17 (s, 3H), δ3,0–3,5 (m, 2H), δ3,46 (s, 3H), δ6,5–7,1 (m, 3H)	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₃ S 57,59 6,17 12,74 (57,30) (6,31) (12,53)		
-CH ₂ CH ₂ CN	-n-C ₄ H ₉	δ0,7–2,0 (m, 7H), δ1,44 (s, 6H), δ2,5–2,9 (m, 2H), δ2,98 (s, 2H), δ2,9–3,5 (m, 4H), δ3,37 (s, 3H), δ6,5–7,0 (m, 3H)	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ O ₃ S 60,64 7,41 1,25 (60,46) (7,21) (11,13)		
-CH ₂ CH ₂ CN	-i-C ₄ H ₉	δ0,90 (d, 6H), δ1,43 (s, 6H), δ1,7–2,2 (m, 1H), δ2,69 (t, 2H), δ2,96 (s, 2H), δ3,0–3,5 (m, 4H), δ3,33 (s, 3H), δ6,5–7,0 (n, 3H)	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ O ₃ S 60,25 7,39 11,01 (60,46) (7,21) (11,13)		
-CH ₂ CH ₂ CN	-n-C ₈ H ₁₇	δ0,7–2,0 (m, 15H), δ1,47 (s, 6H), δ2,6–2,9 (m, 2H), δ3,01 (s, 2H), δ3,0–3,5 (m, 4H), δ3,40 (s, 3H), δ6,5–7,0 (m, 3H)	C ₂₃ H ₃₅ N ₃ O ₃ S 63,59 8,31 9,54 (63,72) (8,14) (9,69)		

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (III) általános képletű 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-(N,N-kétszeresen helyettesített)-N-metil-karbamát-származékok előállítására – a képletben
 R^1 és R^2 jelentése
 $-X-COOR^3$ általános képletű csoport – ahol
 X jelentése 1–6 szénatomos alkilén-csoport és
 R^3 jelentése 1–8 szénatomszámú alkil-csoport vagy 3–6 szénatomszámú cikloalkil-csoport; vagy
 $-Y-CN$ általános képletű csoport, ahol
 Y jelentése 1–6 szénatomszámú alkilén-csoport; vagy
 R^1 és R^2 közül az egyik jelentése a fenti $-X-COOR^3$ vagy $-Y-CN$ csoport, a másik pedig 1–8 szénatomos alkil-csoport; vagy
 $-Z-R^4$ általános képletű csoport, ahol:
 Z jelentése karbonil-csoport és
 R^4 jelentése 1–6 szénatomszámú alkil-csoport –, azzal jellemezve, hogy
 valamely (I) általános képletű amino-szulfenil-kloridot – a képletben R^1 és R^2 jelentése a tárgyi kör szerinti – kívánt esetben egy szerves oldószer és/vagy egy bázis jelenlétében, előnyösen $-20\text{ }^\circ\text{C}$ és $50\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten valamely (II) képletű 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-metil-karbamáttal reagáltatunk.
 (Elsőbbsége: 1981. 11. 05.)
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy
 az (I) általános képletű amino-szulfenil-klorid-származékból 1–2 mólt használunk a (II) képletű vegyület minden móljára vonatkozóan. (Elsőbbsége: 1981. 11. 05.)
3. Eljárás (III) általános képletű 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-(N,N-kétszeresen helyettesített)-N-metil-karbamát-származékok előállítására – a képletben
 R^1 és R^2 jelentése
 $-X-COOR^3$ általános képletű csoport – ahol
 X jelentése metilén-csoport és

R^3 jelentése 1–8 szénatomszámú alkil-csoport vagy 3–6 szénatomszámú cikloalkil-csoport –, azzal jellemezve, hogy

valamely (I) általános képletű amino-szulfenil-kloridot – a képletben R^1 és R^2 jelentése a tárgyi kör szerinti – kívánt esetben egy szerves oldószer és/vagy egy bázis jelenlétében, előnyösen $-20\text{ }^\circ\text{C}$ és $50\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten valamely (II) képletű 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-metil-karbamáttal reagáltatunk. (Elsőbbsége: 1981. 05. 22.)

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy

az (I) általános képletű amino-szulfenil-klorid-származékból 1–2 mólt használunk a (II) képletű vegyület minden móljára vonatkozóan. (Elsőbbsége: 1981. 05. 22.)

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás (III) általános képletű 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-(N,N-kétszeresen helyettesített)-N-metil-karbamát-származékok előállítására – a képletben

R^1 jelentése

$-X-COOR^3$ általános képletű csoport – ahol

X jelentése 1–4 szénatomos alkilén-csoport és

R^3 jelentése 1–4 szénatomszámú alkil-csoport vagy

$-Y-CN$ általános képletű csoport, ahol:

Y jelentése 1–4 szénatomszámú alkilén-csoport; és

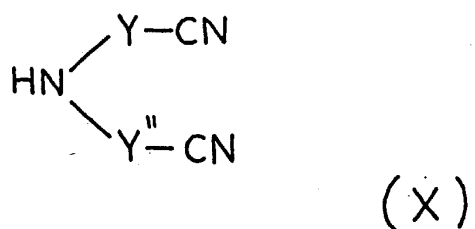
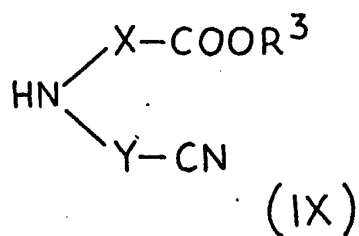
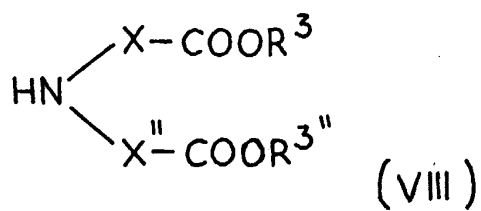
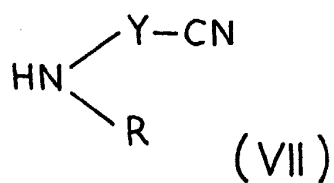
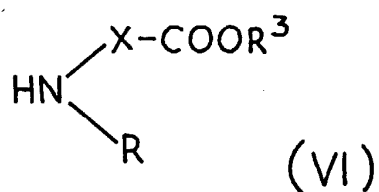
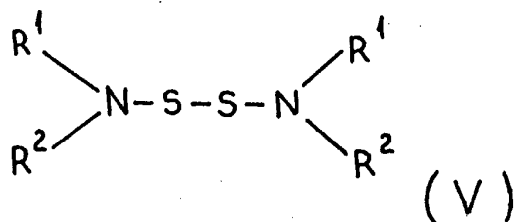
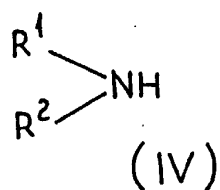
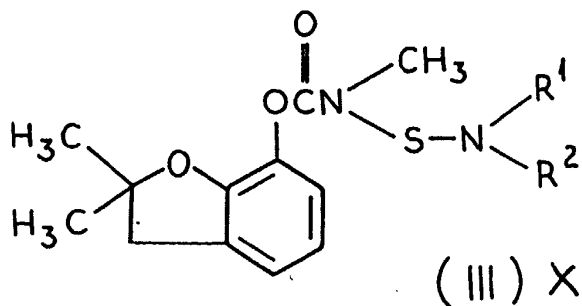
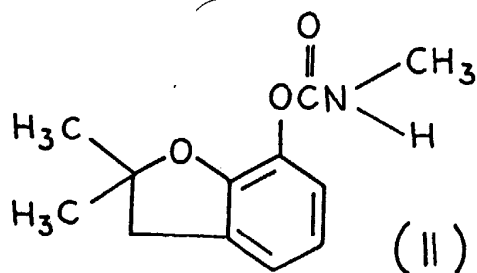
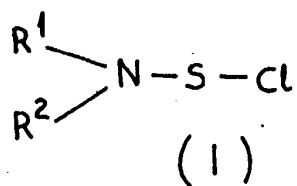
R^2 jelentése 1–8 szénatomszámú alkil-csoport –, azzal jellemezve, hogy

valamely (I) általános képletű amino-szulfenil-kloridot – a képletben R^1 és R^2 jelentése a tárgyi kör szerinti – kívánt esetben egy szerves oldószer és/vagy egy bázis jelenlétében, előnyösen $-20\text{ }^\circ\text{C}$ és $50\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten valamely (II) képletű 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-metil-karbamáttal reagáltatunk. (Elsőbbsége: 1981. 11. 05.)

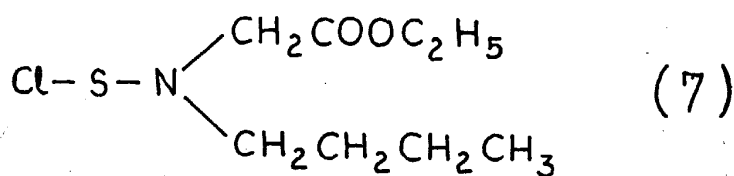
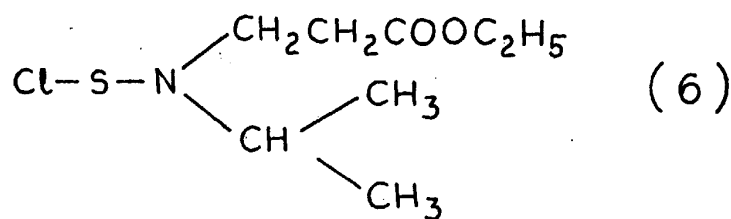
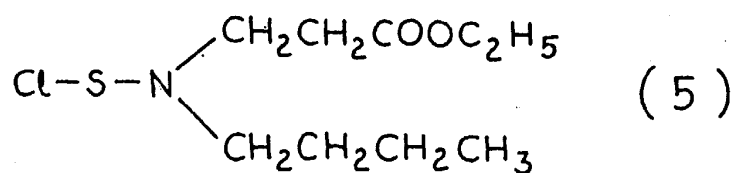
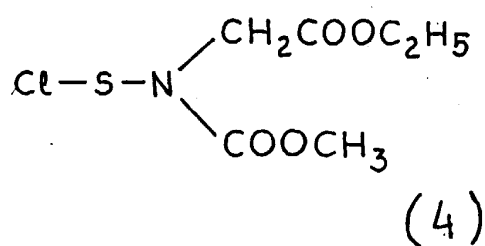
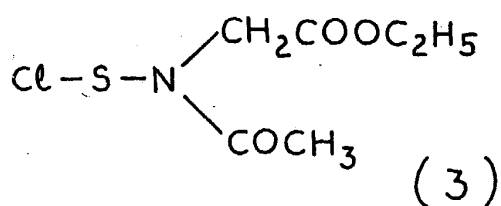
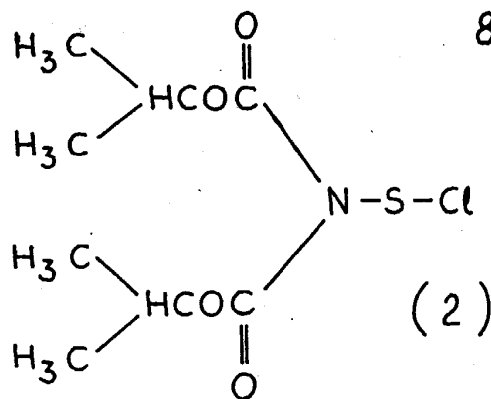
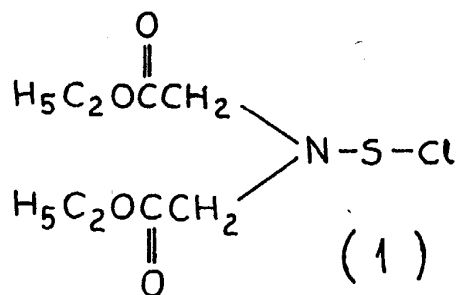
6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy

az (I) általános képletű amino-szulfenil-klorid-származékból 1–2 mólt használunk a (II) képletű vegyület 1 móljára számítva. (Elsőbbsége: 1981. 11. 05.)

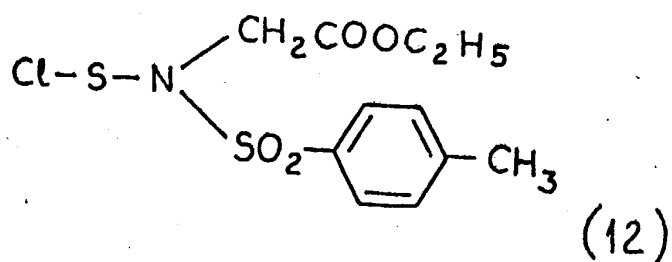
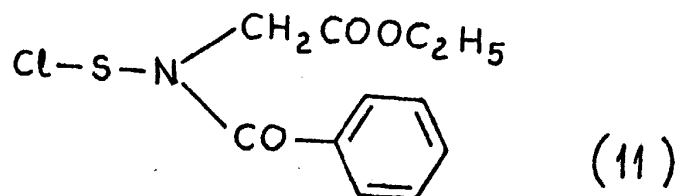
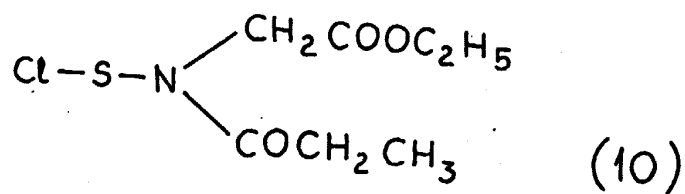
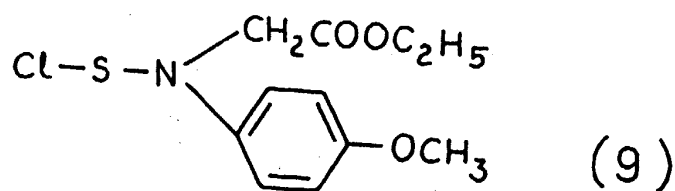
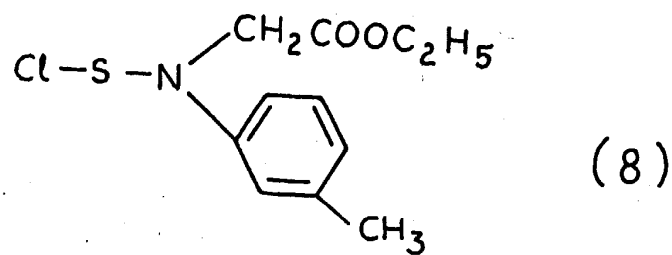
8/1

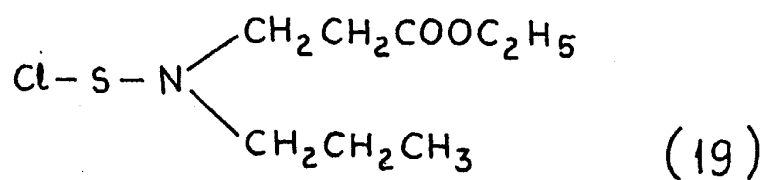
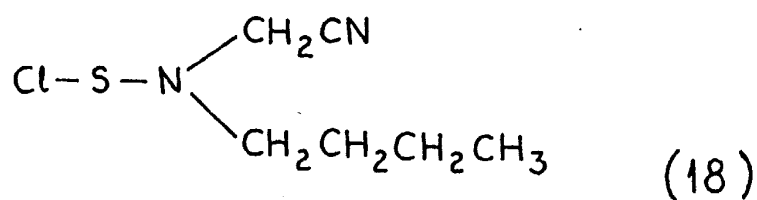
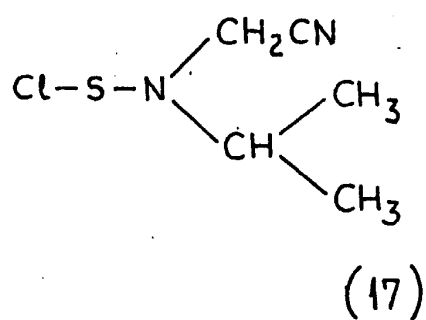
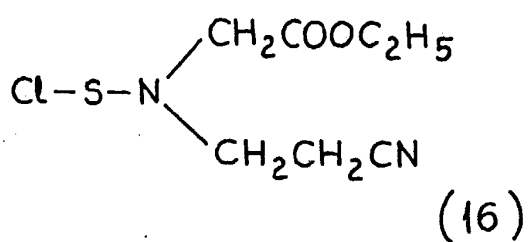
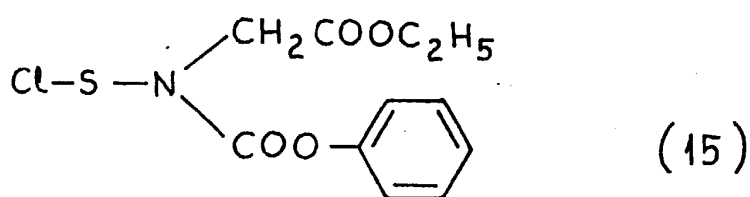
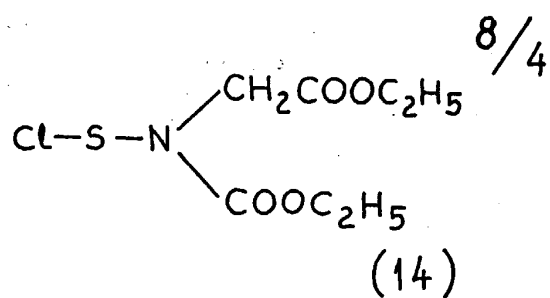
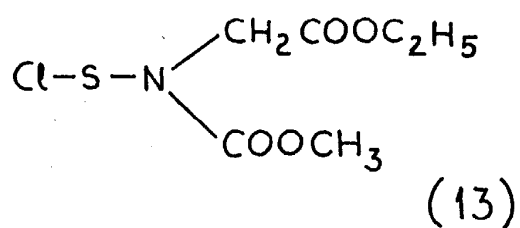


8/2

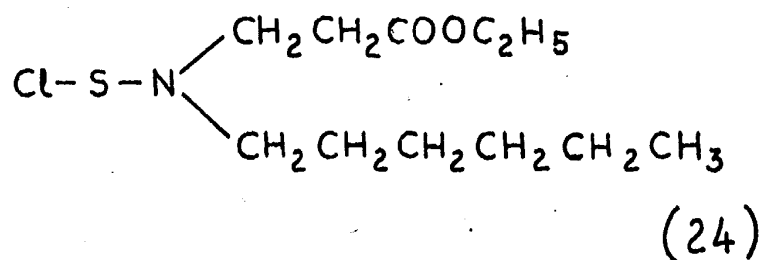
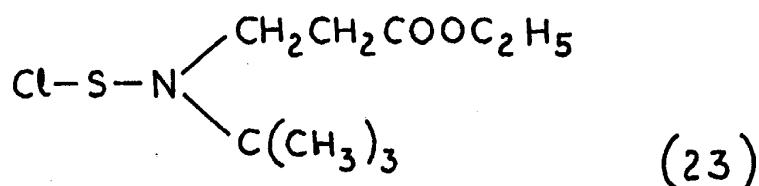
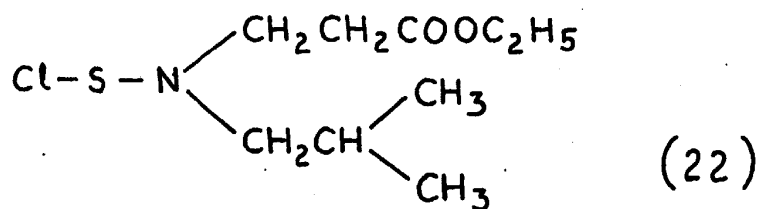
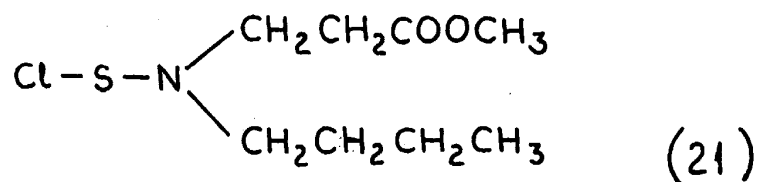
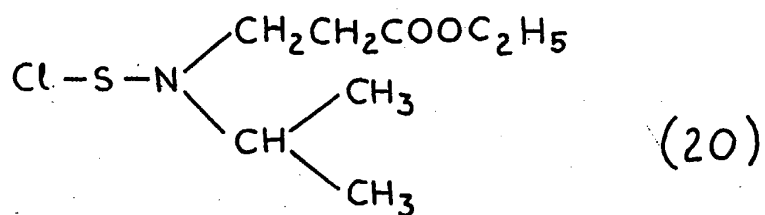


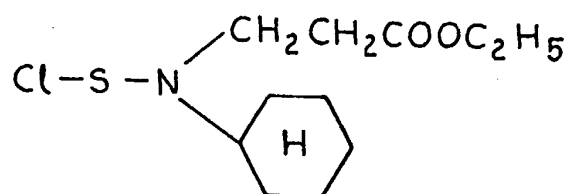
8/3



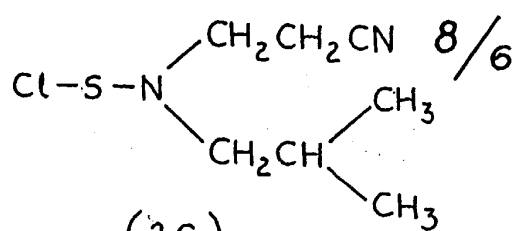


8/5

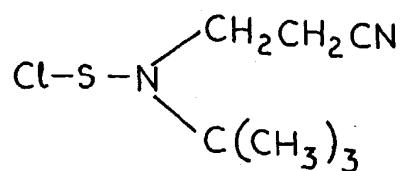




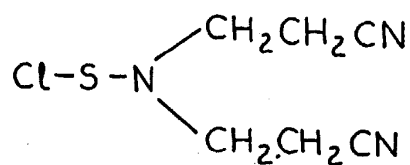
(25)



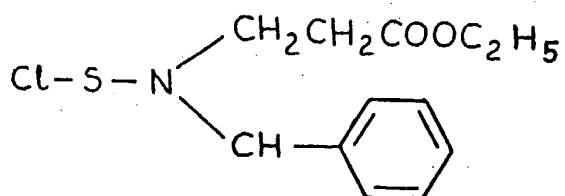
(26)



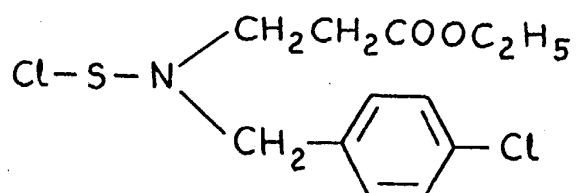
(27)



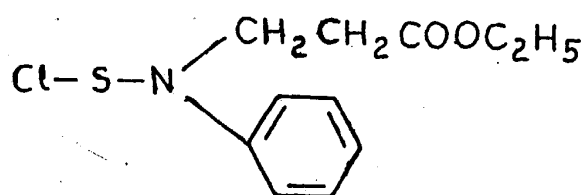
(28)



(29)

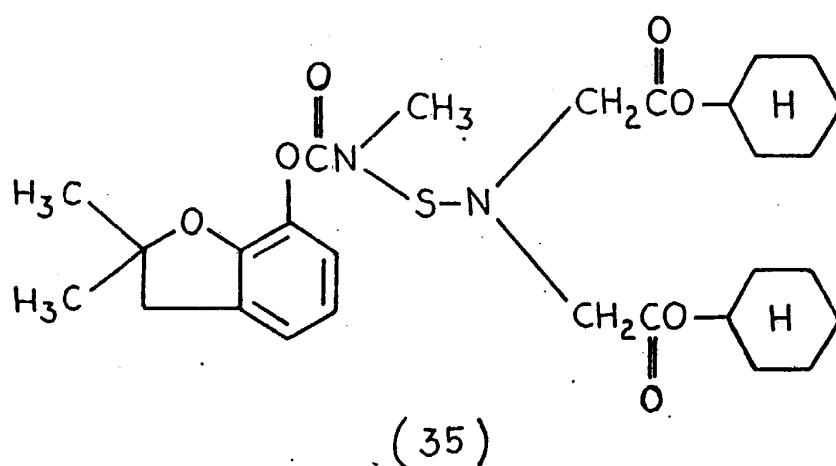
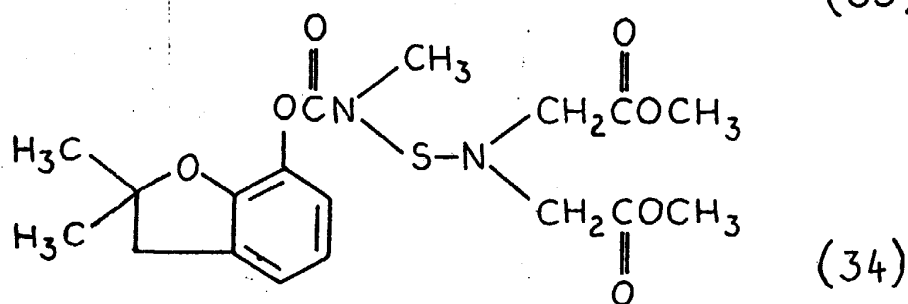
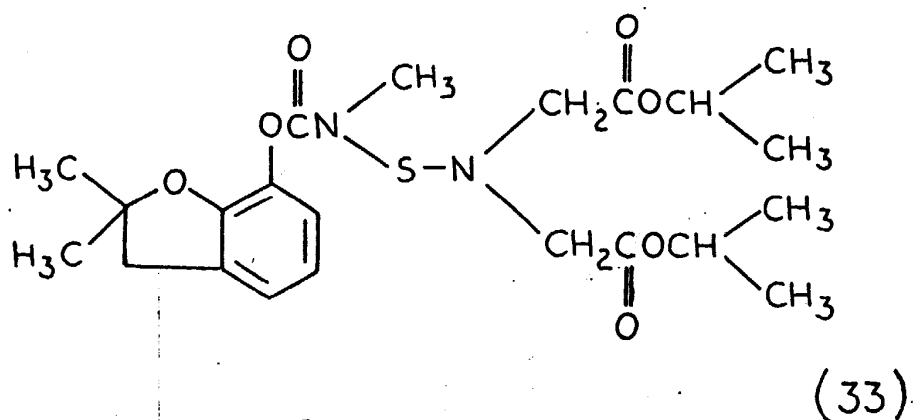
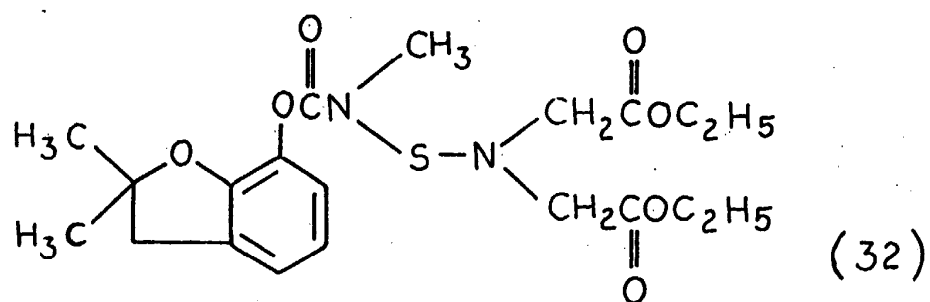


(30)



(31)

8/7



8/8

