

ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

B

(11) 192 451

A bejelentés napja: (22) 81.09.09.

(21) 3583/84

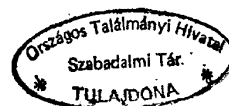
17460

A bejelentés elsőbbsége:

(33)
JP(32)
80.09.11.
/125 355/(31)
80.10.15.

A közzététel napja: (41) (42) 1983.09.28.

Megjelent: (45) 88. 11. 10.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,
C 07 C 43/30
C 07 C 43/303
C 07 C 43/307

Feltaláló(k): (72)

TSUCHIHASHI Genichi vegyész, Tokió, MITAMURA Shuichi
vegyész, KITAJIMA Kouji vegyész, Kanagawa-ken, JP

Szabadalmaz: (73)

Syntex Pharmaceuticals International Limited, Hamilton,
BM

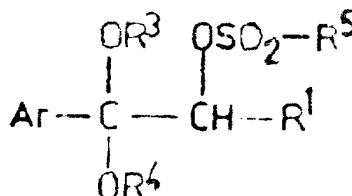
(54)

ELJÁRÁS α -SZULFONIL-OXI-KETON-ACETÁL-SZÁRMAZÉKOK
ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás a (II) általános
képletű α -szulfonil-oxi-keton-acetál-származékok előállítására — a képletben

- Ar jelentése klór- vagy fluoratommal, 1—4 szénatomos alkil-, fenil-, acetamidocsoporttal, 2 halogénnel adott esetben helyettesített 1—4 szénatomos alkoxicsoporttal vagy 1-oxo-2-izoiindolil-csoporttal adott esetben helyettesített fenilcsoport, továbbá 2-tienil- vagy 6-metoxi-2-naftil-csoport;
- R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1—4 szénatomos alkilcsoport; vagy
- Ar és R¹ együttesen 1,2,3,4-tetrahidronaftil-csoportot jelenthet;
- R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül 1—4 szénatomos alkilcsoport vagy együttesen 2—6 szénatomos alkilcsoport,
- R⁵ jelentése 1—4 szénatomos alkilcsoport, fenil-, (1—4 szénatomos alkil)-fenil-, halogén-fenil- vagy d- vagy 1—10-kamforil-csoport.



A találmány tárgya eljárás új, (II) általános képletű α -szulfonil-oxi-keton-acetál-származékok előállítására. E vegyületek kiindulási vegyületeként szolgálnak az (I) általános képletű α -helyzetben aromás csoportot tartalmazó alkánsavak, valamint észterek előállításához.

A (II) általános képletben:

- Ar jelentése klór- vagy fluoratommal, 1—4 szénatomos alkil-, fenil-, acetamidocsoporttal, 2 halogénnel adott esetben helyettesített 1—4 szénatomos alkoxi-csoporttal vagy 1-oxo-2-izoindolinil-csoporttal adott esetben helyettesített fenilcsoport, továbbá 2-tienil- vagy 6-metoxi-2-naftil-csoport;
- R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1—4 szénatomos alkilcsoport; vagy
- Ar és R¹ együttesen 1,2,3,4-tetrahidronaftil-csoportot jelenthet;
- R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül 1—4 szénatomos alkilcsoport vagy együttesen 2—6 szénatomos alkilencsoport;
- R⁵ jelentése 1—4 szénatomos alkilcsoport, fenil-, (1—4 szénatomos alkil)-fenil-, halogén-fenil- vagy d- vagy 1—10-kamforil-csoport.

Az (I) általános képletű vegyületek piretroid inszekticidekhez használhatók kiindulási anyagként, ezenkívül a gyógyászatban nyerek alkalmazást. Az (I) általános képletben Ar, R¹ és R² jelentése a fenti.

A (II) általános képletű vegyületeket oly módon állítjuk elő, hogy

- a) (V) általános képletű vegyületet — X jelentése halogénatom, Ar és R¹ jelentése a fenti — R³OM általános képletű alkálifém-alkoxiddal — R³ jelentése a fenti és M jelentése alkálifématom, R³OH általános képletű alkohol jelenlétében — R³ jelentése a fenti — reagáltatunk; vagy
- b) (V) általános képletű vegyületet — Ar, X és R¹ jelentése a fenti — R³OM általános képletű alkálifém-alkoxiddal — R³ és M jelentése a fenti — reagáltatunk, majd az így kapott (VII) általános képletű epoxi-vegyületet — Ar, R¹ és R³ jelentése a fenti — R⁴OH általános képletű alkohollal — R⁴ jelentése a fenti — R⁴OM alkálifém-alkoxid jelenlétében — R⁴ és M jelentése a fenti — reagáltatunk; vagy
- c) (V) általános képletű vegyületet — Ar, X és R¹ jelentése a fenti — alkilén-glikollal reagáltatunk, majd a kapott, (VI) általános képletű vegyületet — Ar, R¹, R³ és R⁴ jelentése a fenti — R⁵-SO₂-Hal vagy (R⁵-SO₂)₂O általános képletű vegyülettel — R⁵ jelentése a tárgyi körben megadottal azonos és Hal jelentése halogénatom, reagáltatunk.

A találmány szerinti megoldáshoz tartozik a (II) általános képletű α -szulfonil-oxi-keton-acetál hidrolizálása is.

- 5 Azt tapasztaltuk, hogy a (II) általános képletű vegyület hidrolizálása esetében speciális reakció játszódik le, amelynek során a 2-es helyzetben levő szulfonil-oxi-csoport leszakad, és az 1-es helyzetben levő aromás csoport 2-es helyzetbe megy át; így módon (I) általános képletű, α -helyzetben aromás csoporttal szubsztituált alkánsavhoz jutunk.

A hidrolizálást oldószer távollétében is elvégezhetjük, de célszerű a műveletet közömbös oldószerben végezni. Közömbös oldószerként használhatunk olyan protonmentes, poláros oldószert, mint a dimetil-formamid (DMF), dimetil-szulfoxid (DMSO), 1,3-dimetil-2-imidazolidinon (DMI), 1,4-dioxán, tetrahidrofuran (THF), dietilén-glikol-dimetil-éter (diglim), hexametil-foszforsavas-triamid (HMPA), 1,2-dimetoxi-etán és piridin; a poláros oldószerek közül megemlítjük a metanolt, etanolt, etilén-glikolt és ecetsavat. Az oldószereket önmagukban vagy egymással elegyítve használjuk.

A reakcióhőmérséklet nem játszik lényeges szerepet, a kiindulási anyag jellegétől függően széles tartományban változhat. Általában 0 és 250 °C között, célszerűen szobahőmérséklet és 200 °C között dolgozunk. A reakció elősegítésére célszerű magasabb hőmérsékletet választani, általában 40 °C és a forráspont között, kedvező megoldásként 50 °C és 180 °C között végezzük a műveletet. A reagáltatást atmoszféranyomáson vagy magasabb nyomáson vezethetjük.

A (II) általános képletű vegyületek hidrolizálásához szükséges vizet a művelet kezdetén az oldószerhez keverve visszük be, majd az oldószerhez adjuk a (II) általános képletű vegyületet. De megfordíthatjuk a műveletet oly módon is, hogy a (II) általános képletű vegyületet adjuk az oldószerhez, majd az így kapott oldathoz elegyítjük a szükséges mennyiségű vizet.

Másik megoldásként a (II) általános képletű vegyületet a vízmentes oldószer jelenlétében a kívánt hőmérsékletre felmelegítjük, majd ezt követően adjuk az elegyhez a szükséges mennyiségű vizet (31. és 35. példa).

A legegyszerűbb megoldás az, hogy a (II) általános képletű vegyületet a víz és a poláros oldószer elegyéhez adjuk.

A hidrolizáláshoz szükséges víz mennyisége nem döntő, és függ a (II) általános képletű vegyület jellegétől, a reakciókörülményektől stb. Általában legalább 1 mól vizet, célszerűen legalább 5 mól vizet használunk a (II) általános képletű vegyületre számítva. Amennyiben a felhasznált víz mennyisége túlságosan nagy, a (II) képletű vegyület oldékonysága csökken. Ezért célszerű a vízmennyiséget korlátok között tartani.

- 65 A (II) általános képletű vegyületen levő acetálcsoport sav által bekövetkező, nemki-

vánatos felszakításának megelőzésére, a hidrolízist általában semleges vagy lúgos körülmények között 7–14 pH-nál végezzük.

Mint hogy a 2-es helyzetben levő szulfonil-oxi-csoport ($-\text{OSO}_2\text{-R}^5$) szulfonsavként ($\text{R}^5\text{SO}_3\text{H}$) szakad le a hidrolízis során, előnyös, ha a műveletet lúg jelenlétében végezzük, és ily módon a reakcióelegy pH-ját semleges vagy lúgos tartományban tartjuk. A felhasználható lúgok közül megemlíti az alkálifém-hidroxidokat, így a kálium- vagy nátrium-hidroxidot; az alkáli-földfém-hidroxidokat, így a magnézium-hidroxidot és kalcium-hidroxidot; az alkálifém-karbonátokat, így a kálium-karbonátot és nátrium-karbonátot; az alkáli-földfém-karbonátokat, így a magnézium- és kalcium-karbonátot; az alkálifém-hidrogén-karbonátokat, így a kálium- és nátrium-hidrogén-karbonátot; az alkálifém-karboxilátokat, így a hangyasavas-nátriumot, nátrium-acetátot, kálium-acetátot, nátrium-propionátot; az alkálifém-foszfátokat, így a nátrium- és kálium-foszfát; a szerves tercier-aminokat, így a piridint, trietil-amint, tributil-amint. Ezeket a szervesetlen vagy szerves bázisokat célszerűen legalább egy ekvivalens mennyiségben, előnyösen 1–10 ekvivalens mennyiségben használjuk a (II) általános képletű vegyület móljaira számítva.

A hidrolízis általában 1–250 óra alatt megy végbe, de a reakcióidő nagymértékben függ a (II) általános képletű vegyületek jellegétől és a reakció körülményeitől.

A hidrolízis során a 2-es helyzetben levő szulfonil-oxi-csoport leszakad a (II) általános képletű vegyületről, ugyanakkor az 1-es helyzetben levő aromás csoport a 2-es helyzetbe megy át. Ugyanakkor az OR^3 és OR^4 acetálcsoport egyike leszakad, a megmaradó acetálcsoport a képződő (I) általános képletű vegyületben az OR^2 -csoportot fogja képezni (ahol R^2 jelentése alkilcsoport). A hidrolízis körülményeitől függően, különösen erősen lúgos körülmények között a képződő (I) általános képletű észtervegyület (R^2 jelentése alkil-csoport), tovább hidrolizálhat, ily módon kapjuk azokat a vegyületeket, amelyeknek (I) általános képletében R^2 jelentése hidrogénatom.

Abban az esetben, ha a (II) általános képletű vegyületben R^3 és R^4 együttesen egy alkilcsoportot képez, és e vegyületet hidrolizáljuk, olyan vegyülethez jutunk, amelynek (I) általános képletében R^2 jelentése hidroxil-alkil-csoport.

A találmány szerinti eljárás másik megoldása szerint a (II) általános képletű vegyületeket olyan szerrel kezeljük, amely oxigént képes megkötni. Azt tapasztaltuk, hogy ennél a megoldásnál a (II) általános képletű vegyület a 2-es helyzetében levő ($-\text{OSO}_2\text{-R}^5$)-csoport leszakad, és az 1-es helyzetben levő aromás csoport a 2-es helyzetbe tolódik el. A reakció eredményeként egy (I) általános képletű vegyületet kapunk. Az OR^3 - és OR^4 -cso-

portok közül az egyik fogja az (I) általános képletű vegyületben az OR^2 -csoportot képezni. Ha az (I) általános képletben R^2 jelentése alkilcsoport, a reakció terméke észter.

Az „oxigént megkötnő vegyület” kifejezés olyan származékot jelöl, amely képes az oxigénatom szabad elektronpárját megkötni. Az oxigén megkötésére képes vegyületek közül az alábbiakat említjük meg:

- (a) A (III) általános képletű jód-trialkil-szilánokat, ahol a képletben A^1 , A^2 és A^3 jelentése azonos vagy eltérő 1–4 szénatomos alkilcsoport, így például jód-trimetil-szilán vagy jód-trietil-szilán.
- (b) A (IV) általános képletű trialkil-szilil-perfluor-alkilszulfonátokat, ahol a képletben A^4 jelentése egy perfluor-(1–4 szénatomos alkil)-csoport, és A^1 , A^2 és A^3 jelentése a fenti; mint például trimetil-szilil-trifluor-metán-szulfonát, trimetil-szilil-pentafluor-etán-szulfonát.
- (c) A Lewis-féle savakat, mint például alumínium-klorid, alumínium-bromid, cink-klorid, ólom-klorid, titán-klorid, bór-fluorid és vas-klorid.

Ezek a vegyületek oxigént képesek megkötni, külön-külön vagy együttesen. Különösen kedvező a jód-trimetil-szilán, a trimetil-szilil-trifluor-metánszulfonát, a vas-klorid, az alumínium-klorid és az ónklorid.

Az oxigén megkötésére használt szer mennyisége nincs szigorúan meghatározva és változhat a (II) általános képletű vegyület típusa, és az oxigént megkötnő szer típusa szerint is. Általában legalább 0,1 mól, célszerűen 0,2–5,0 mól, még előnyösebben 1,0–2,0 mól mennyiséget használunk a (II) általános képletű vegyület móljaira számítva.

A (II) általános képletű vegyület kezelhető oxigénmegkötnő szerrel oldószer távollétében is. Általában azonban a műveletet oldószer, különösen protonmentes oldószer jelenlétében végezzük. Abban az esetben, amikor egy Lewis-féle savat vagy egy jód-trialkil-szilánt használunk oxigénmegkötnő anyagként, oldószerként halogénezett szénhidrogének, így metilén-klorid, kloroform, 1,2-difluor-etán alkalmazható jó eredménnyel.

Abban az esetben, ha oxigénmegkötnő szerként trialkil-szilil-perfluor-alkánszulfonátot használunk oldószerként, célszerű acetonitrilt vagy orto-hangyasavas-észtert alkalmazni.

A reakció enyhe körülmények között simán végbemegy. A kezelés hőmérséklete -40°C és 150°C , célszerűen -20°C és 100°C , előnyösen -10°C és 90°C között van.

A (II) általános képletű vegyületeket oxigénmegkötnő szerrel kezelve a fenti körülmények között, (I) általános képletű vegyületeket kapunk. Abban az esetben, ha az oxigénmegkötnő anyag Lewis-féle sav, ez és a termék egy komplexet képezhet. Ez esetben a terméket víz hozzáadásával leválaszthatjuk; ily módon a komplex elbomlik, és ezután a célvegyületet ismert módon elkülöníthetjük.

A találmány szerinti (II) általános képletű vegyületet ismert módon különítjük el a reakcióelegyből, így például extrahálással, kromatográfiával, desztillálással, kristályosítással.

A (II) általános képletű vegyületek közül igen kedvezőek az (I—1) általános képletű vegyületek, ahol Ar^2 jelentése egy tienilcsoport; R^1 jelentése hidrogénatom vagy rövidszénláncú alkilcsoport; R^3 és R^4 jelentése egymástól függetlenül rövidszénláncú alkilcsoport; R^3 és R^4 együttesen rövidszénláncú alkilcsoportot képezhet; R^5 jelentése rövidszénláncú alkilcsoport, rövidszénláncú halogén-alkil-csoport, d- vagy 1-10-kamforil-csoport vagy valamely (1) általános képletű csoport; R^1 , R^6 , R^7 és Ar^1 jelentése a fenti.

A (II) általános képletű vegyületekben Ar és R^1 a szomszédos szénatommal együtt egy kondenzált gyűrűt képezhetnek. Az Ar és R^1 helyében kondenzált gyűrűt tartalmazó (II) általános képletű vegyületekre példaként említjük meg a (II—1) és a (II—2) általános képletű vegyületeket.

E vegyületeket hidrolizálva vagy oxigénmegkötő vegyülettel kezelve a (3) és (4) képletű vegyületekhez jutunk.

A (II) általános képletű vegyületeket az (V) általános képletű α -halogén-ketonból kiindulva állíthatjuk elő; a képletben X jelentése halogénatom, Ar és R^1 jelentése a fenti. A reakciót az A reakcióvázlat mutatja be.

A reakcióvázlatban M jelentése alkálifém-atom, Hal jelentése halogénatom, célszerűen klóratom, Ar , R^1 , R^3 , R^4 , R^5 és X jelentése a fenti.

A (V) általános képletű vegyületeket oly módon állíthatjuk elő, hogy olyan (VIII) általános képletű vegyületet, amelynek képletében R^1 és X jelentése a fenti, (IX) általános képletű vegyület jelenlétében Friedel—Crafts-reakciónak vetjük alá; a (IX) általános képletben Ar jelentése a fenti; másik megoldásként olyan (X) általános képletű vegyületet, amelynek képletében Ar és R^1 jelentése a fenti, ismert módon halogénezünk.

A reakcióvázlatban ismertetett reakció lefutását az alábbiakban részletezzük.

Első lépés: (V) — (VI)

E műveleti lépésnél a (V) általános képletű vegyületeket R^3OM általános képletű alkálifém-alkoxiddal kezeljük. A műveletet a megfelelő R^3OH általános képletű alkohol jelenlétében végezzük; ily módon (VI) általános képletű α -hidroxi-keton-acetált kapunk. A kapott (VI) általános képletű vegyületben ez esetben R^4 jelentése R^3 jelentésével megegyezik. Alkálifém-alkoxidként célszerűen lítium-alkoxidot, nátrium-alkoxidot vagy kálium-alkoxidot használunk. Kedvező ára miatt célszerűen nátrium-alkoxid jön figyelembe. A (V) általános képletű vegyületek 1 móljára számítva általában legalább 1 mól alkálifém-alkoxidot használunk. A reakció gyorsabban végbemegy, ha az alkoxid mennyisége 1,5—3 mól között van. A szintén jelen

levő alkohol mennyisége a (V) általános képletű vegyületre számítva legalább 1 mólnyi. Célszerűen az alkoholt feleslegben venni, így egyúttal oldószerként is szerepelhet. Előnyös egy protonmentes oldószert is használni, amely a reakcióban nem vesz részt. Protonmentes oldószerként szerepelhet dietil-éter, tetrahydrofurán, DMF (dimetil-formamid) vagy 1,2-dimetoxi-etán. A reakció $-20^\circ C$ és $120^\circ C$ közötti hőmérsékleten simán megy végbe. A művelet egyszerűsítése érdekében a reakciót szobahőmérséklet és $60^\circ C$ között végezzük.

Másik megoldás szerint ezt a lépést úgy végezzük, hogy a (V) általános képletű vegyületet valamely R^3OM általános képletű alkálifém-alkoxiddal reagáltatjuk, protonmentes oldószerben; oldószerként szóba jöhet dietil-éter, tetrahydrofurán vagy 1,2-dimetoxi-etán; ily módon a (VII) általános képletű etoxi-vegyületekhez jutunk. A kapott vegyület katalitikus mennyiségű, R^4OM általános képletű alkálifém-alkoxid jelenlétében R^4OH általános képletű alkohollal kezeljük; ily módon (VI) általános képletű α -hidroxi-keton-acetál-származékot kapunk (lásd a 8. és 9. példát).

Ezzel az eljárással olyan (VI) általános képletű vegyületet kapunk, amelyben R^3 és R^4 jelentése eltérő.

A (V) általános képletű vegyületnek R^3OM alkálifém-alkoxiddal való reakcióját általában $0^\circ C$ és $60^\circ C$ közötti hőmérsékleten játszadjuk le; az alkálifém-alkoxidból 1—3 mól veszünk 1 mól (V) általános képletű vegyületre számítva. A (VII) általános képletű vegyület és az R^4OH általános képletű alkohol reakcióját általában $0^\circ C$ és $100^\circ C$ közötti hőmérsékleten játszadjuk le; 1 mól (VII) általános képletű vegyületre számítva legalább 1 mól alkoholt használunk. Célszerűen az alkoholt feleslegben vesszük, ily módon az oldószerként is szerepel.

A másik megoldás szerint a (V) általános képletű α -halogén-ketont kétértékű alkohol jelenlétében (például etilén-glikol, propilén-glikol vagy 1,3-propándiol) kétértékű alkohol mono-alkálifém-sójával reagáltatunk; ily módon (VI) általános képletű α -hidroxi-keton-acetálhoz jutunk. Ez az eljárás olyan (VI) általános képletű vegyületet eredményez, amelyben R^3 és R^4 együttesen alkilcsoportot, így például etilén-, propilén- vagy trimetilén-csoportot képez (lásd a 111. példát).

Ezt a reakciót általános $0^\circ C$ és $100^\circ C$ közötti hőmérsékleten vezetjük; legalább 1 mól, célszerűen 1,5—3 mól kétértékű alkohol-mono-alkálifém-sót használunk; a kétértékű alkoholtól 0,5 mól, célszerűen 2—10 mól veszünk. A reakcióelegyhez protonmentes oldószert is adunk, amely nem vesz részt a reakcióban. Oldószerként szerepelhet dietil-éter, tetrahydrofurán vagy 1,2-dimetoxi-etán. Azok a fenti reakcióban kapott (VI) általá-

nos képletű vegyületek, amelyek képletében Ar jelentése feniltől és 4-klór-feniltől eltérő és ahol R^1 jelentése hidrogénatomtól eltérő, új vegyületek, az irodalomban nem szerepelnek.

A (VI) általános képletű vegyületek közül megemlíjtük az alábbiakat: olyan (VI) általános képletű vegyületeket, ahol

Ar jelentése:

4-prenil-fenil-
N-metil-fenotiazinil-
1-metil-pirrolil-
2-fluor-4-bifenilil-
2-acetil-amino-4-bifenilil-
4-klór-fenil-
3-klór-4-(3-pirrolin-1-il)-fenil-

R^1 jelentése

metil-
hidrogén- vagy metil-
hidrogén- vagy metil-
metil-
metil-
izopropil- és
metil-

Második reakciólépés: (VI) — (II)

E műveleti lépésnél egy R^5-SO_2Hal vagy $(R^5SO_2)_2O$ általános képletű O-szulfonálószerezrel kezeljük a (VI) általános képletű α -hidroxiketon-acetál vegyületeket; ily módon (II) általános képletű vegyületekhez jutunk.

Az O-szulfonáló szerek közül az alábbiakat említjük meg: benzolszulfonil-klór, p-toluolszulfonil-klór, p-bróm-benzolszulfonil-klór, p-nitro-benzolszulfonil-klór és naptalinszulfonil-klór; továbbá alkánszulfonil halogenidek vagy alkénszulfonsav anhidrid, mint metánszulfonil-klór, butil-szulfonil-klór, metánszulfonsav anhidrid, trifluor-metánszulfonsav anhidrid, trifluor-metánszulfonil-klór, d-10-kámforszulfonil-klór és 1-10-kámforszulfonil-klór.

A reakciót célszerűen semleges vagy lúgos körülmények között vezetjük, 1 mól terciár-amint, így például trietil-amint, piridint vagy 4-dimetil-amino-piridint alkalmazunk a (VI) általános képletű vegyület 1 móljára számítva. Ily módon a reakció viszonylag alacsony hőmérsékleten, 0 °C és szobahőmérsék-

let között végbemegy. A műveletet végezhetjük protonmentes oldószer jelenlétében is, amely nem vesz részt a reakcióban. Oldószerként szerepelhet metilén-klór vagy dietil-éter.

A (II) általános képletű kiindulási vegyületet a (V) általános képletű α -halogén-ketontól kiindulva két lépésben állíthatjuk elő. E vegyületet egyéb eljárással is előállíthatjuk, így például a (XI) általános képletű az 1-es helyzetben aromás csoportot tartalmazó 1-alkoxi-1-alkén-származékból kiindulva. A képletben Ar, R^1 és R^3 jelentése a fenti. E vegyületet oxidálva (VII) általános képletű epoxi-vegyülethez jutunk, az epoxi-vegyületből állítjuk elő a (VI) általános képletű α -hidroxiketon-acetál vegyületet, majd a (VI) általános képletű vegyületet (II) általános képletű vegyületté alakítjuk. Egy másik megoldás szerint a megfelelő α -szulfonil-oxi-ketont acetilozással alakítjuk (II) általános képletű vegyületté. Másik megoldásként a (XII) általános képletű α -oxo-keton-acetált, ahol a képletben Ar, R^1 , R^3 és R^4 jelentése a fenti, redukáljuk; ily módon egy (VI) általános képletű vegyületet (II) általános képletű vegyületté alakítunk.

Tehát a (II) általános képletű α -szulfonil-oxi-keton-acetált különféle módon, könnyen előállíthatjuk.

A (I) általános képletű vegyületek kedvező gyógyászati hatásúak, ezen kívül a mezőgazdaságban nyernek alkalmazást. E vegyületek közül említjük meg az alábbiakat:

Ibuprofen, Naproxen és α -[4-(1-oxo-2-izindolinil)-fenil]-propionsav (gyulladásgátló szer, Indoprofen). Továbbá α -(2-tienil)-propionsav-metil-észter, α -[4-(terc-butyl)-fenil]-izovaleriánsav, α -(4-alkoxi-fenil)-izovaleriánsav-metil-észter, α -(4-bifenilil)-propionsav, α -(4-difluor-metoxi-fenil)-izovaleriánsav-metil-észter, α -(4-alkoxi-fenil)-propionsav-metil-észter.

E vegyületek gyulladásgátló szerek és inszekticidok előállításánál közbelső terméként használhatók.

A találmány szerinti megoldást az alább következő példák szemléltetik. A példák szerint előállított (II) általános képletű vegyületek szubsztituenseit az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

A példák szerint előállított (II) általános képletű vegyületek

A példa sorszáma	Ar	R^1	R^3	R^4	R^5
1	fenil-	metil-	metil-	metil-	p-metil-fenil-
5	p-izobutil-fenil-	metil-	metil-	metil-	metil-
8	p-metoxi-fenil-	metil-	metil-	metil-	p-metil-fenil-
10	p-t-butil-fenil-	izopropil-	metil-	metil-	metil-
12	fenil-	H-		etilén-	p-metil-fenil-
13	fenil-	H-		etilén-	p-bróm-fenil-

1. táblázat
(folytatás)

A példa sorszáma	Ar	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵
15	2-tienil-	metil-	metil-	metil-	metil-
16	p-izobutil-fenil-	metil-	metil-	metil-	fenil-
17	fenil-	metil-	etil-	etil-	p-metil-fenil-
19	p-metoxi-fenil-	metil-	metil-	metil-	metil-
20	2-tienil-	metil-	metil-	metil-	p-metil-fenil-
21	2-tienil-	metil-	metil-	metil-	fenil-
24	p-acetil-amino- -fenil-	metil-	metil-	metil-	metil-
26	p-fluor-fenil-	metil-	metil-	metil-	metil-
27	p-fluor-fenil-	metil-	metil-	metil-	p-metil-fenil-
29	6-metoxi-2-naftil-	metil-	metil-	metil-	metil-
30	6-metoxi-2-naftil-	metil-	metil-	metil-	d-10-kámforil-
32	p-klór-fenil-	metil-	metil-	metil-	p-metil-fenil-
34	p-(1-oxo-2- -izoindolinil)-fenil-	metil-	metil-	metil-	metil-
36	bifenil-	metil-	metil-	metil-	metil-
38	1,2,3,4- -tetrahidronaftol-		metil-	metil-	metil-
40	p-difluor-metoxi- -fenil-	metil-	metil-	metil-	metil-
42	p-difluor-metoxi- -fenil-	izopropil-	metil-	metil-	metil-
44	p-etoxi-fenil-	izopropil-	metil-	metil-	metil-
46	p-metoxi-fenil-	izopropil-	metil-	metil-	metil-
48	p-metoxi-fenil-	izopropil-		etilén-	metil-
49	6-metoxi-2-naftil-	metil-	metil-	metil-	1-10-kamforil-
50	6-metoxi-2-naftil-	metil-	metil-	metil-	p-metil-fenil-
51	6-metoxi-2-naftil-	metil-	metil-	metil-	fenil-

1. példa

9,81 g p-toluolszulfonil-kloridot oldunk fel 10 ml vízmentes piridinben, majd az elegyet szobahőmérsékleten keverjük. Az oldathoz 10 perc alatt 10 ml vízmentes piridinoldatot csepegtetünk, amely 6,65 g α -hidroxipropiofenon-dimetil-acetált tartalmaz feloldva. Az elegyet ezután 48 óra hosszat keverjük. A reakcióelegyet 200 ml jeges vízhez öntjük, majd 2 óra hosszat keverjük. A kapott csapadékot szűrjük, mossuk, kálium-hidroxid felett vákuumban szárítjuk. Ily módon 10,91 g α -(p-toluolszulfonil-oxi)-propiofenon-dimetil-acetált kapunk, szintelen kristályok formájában.

Hozam: 92%.

O. p.: 62–63 °C (ligroinból).

Infravörös spektrum: 1360, 1190, 1175, 1090, 1060, 1040, 910, 710 cm⁻¹.

MMR spektrum (CDCl₃): δ 1,07 (3H, d, J = 6 Hz), 2,73 (3H, s), 3,08 (3H, s), 3,15 (3H, s), 4,95 (1H, q, J = 6 Hz), 7,33 (7H, m), 7,77 (2H, d, J = 9 Hz).

Analízis a (C₁₈H₂₂O₅S) képletre [t%]:

Számított: C % = 61,70, H % = 6,33, S % = 9,15;

Talált: C % = 61,72, H % = 6,26, S % = 9,19.

2. példa

1,134 g nátrium-metoxidot 20 ml metanolban oldunk, az oldatot szobahőmérsékleten argongázban keverjük. Az oldathoz 30 perc alatt szobahőmérsékleten 2,692 g α -bróm-p-izobutil-propiofenonnak 20 ml vízmentes metanolal készült oldatát adjuk. A hozzáadás befejezése után a reakcióelegyhez 50 ml vizet adunk, az elegyet 20–20 ml dietil-éterrel háromszor kirázzuk. Az extraktumot 20 ml vízzel mossuk, majd vízmentes magnézium-szulfáttal és kálium-karbonáttal szárítjuk, csökkentett nyomás alatt kis mennyiségű kálium-karbonát jelenlétében betöményítjük; így módon 2,370 g α -hidroxip-izobutil-propiofenon-dimetil-acetált kapunk, szintelen, olajos termék formájában.

Hozam: 94%.

Az analízis céljaira a kapott terméket oszlop kromatográfiával tisztítjuk (Florisil; metilén-klorid).

Infravörös spektrum: 3500, 2950, 1460, 1100, 1050, 980, 850, 800, 740 cm⁻¹.

MMR spektrum (CDCl₃): δ 0,91 (6H, d, J = 7 Hz), 0,96 (3H, d, J = 7 Hz), 1,6–2,1 (1H, m), 2,43 (2H, d, J = 7 Hz), 2,57 (1H, széles s), 3,20 (3H, s), 3,30 (3H, s), 4,06 (1H, q, J = 7 Hz), 7,08 (2H, d, J = 9 Hz), 7,33 (2H, d, J = 9 Hz).

65

Analízis a ($C_{15}H_{24}O_3$) képletre [$t\%$]:
Számított: C $\%$ = 71,39; H $\%$ = 9,59;
Talált: C $\%$ = 71,39; H $\%$ = 9,48.

3. példa

0,979 g nátrium-metoxidot oldunk fel 10 ml vízmentes metanolban, majd az oldatot szobahőmérsékleten, argonatmoszférában keverjük. Az oldathoz 20 perc alatt 2,036 g α -klór-p-izobutil-propiofenonnak 10 ml vízmentes metanolos oldatát csepegtetjük, majd az elegyet szobahőmérsékleten 4 óra hosszat keverjük. A reakcióelegy szokásos feldolgozása után 2,158 g (95%-os hozam) α -hidroxip-izobutil-propiofenon-dimetil-acetált kapunk, halványsárga, olajos termék formájában.

4. példa

Az 1. példában leírtak szerint α -(p-toluolszulfoniloxi)-p-izobutil-propiofenon-dimetil-acetált állítunk elő, szintelen, kristályos termék formájában. Kiindulási anyagként α -hidroxip-izobutil-propiofenon-dimetil-acetált használunk.

Hozam: 89%.

O. p.: 64–65 °C (hexánból).

Infravörös spektrum: 2960, 1360, 1185, 1090, 1050, 930, 915, 780 cm^{-1} .

MMR spektrum ($CDCl_3$): δ 0,88 (6H, d, J = 7 Hz), 1,09 (3H, d, J = 7 Hz), 1,5–2,1 (1H, m), 2,40 (3H, s), 2,42 (2H, d, J = 7 Hz), 3,07 (3H, s), 3,15 (3H, s), 4,93 (1H, q, J = 7 Hz), 6,9–7,4 (6H, m), 7,72 (2H, d, J = 9 Hz).

Analízis a ($C_{22}H_{30}O_5S$) képletre [$t\%$]:

Számított: C: 64,99; H: 7,44; S: 7,89%.

Talált: C: 64,78; H: 7,26; S: 7,93%.

5. példa

2,94 g metánszulfonil-kloridot oldunk fel 5 ml vízmentes piridinben. Az oldatot jeges hűtés közben keverjük. Az oldathoz mintegy 15 perc alatt 3,23 g α -hidroxip-izobutil-propiofenon-dimetil-acetátnak 10 ml vízmentes piridinnel készült oldatát adjuk. Az elegyet jeges hűtés közben 1 óra hosszat, majd szobahőmérsékleten 30 percig keverjük. Az elegyhez 30 ml vizet adunk, majd 1 óra hosszat keverjük. 10–10 ml metilén-kloriddal az elegyet háromszor extraháljuk, az extraktumot 10–10 ml vízzel háromszor mossuk, majd vízmentes magnézium-szulfáttal szárítjuk. Kis mennyiségű, vízmentes kálium-karbonát jelenlétében a szerves fázist betöményítjük. Olajos terméket kapunk, amit oszlop kromatográfiával (Florisil; metilén-klorid) tisztítunk. Ily módon 3,347 g α -(metánszulfoniloxi)-p-izobutil-propiofenon-dimetil-acetált kapunk, szintelen, olajos termék formájában.

Hozam: 79%.

Infravörös spektrum: 2960, 1175, 1095, 1065, 1350, 1040, 915 cm^{-1} .

MMR spektrum ($CDCl_3$): α 0,88 (6H, d, J = 7 Hz), 1,16 (3H, d, J = 7 Hz), 1,6–2,1 (1H, m), 2,44 (2H, d, J = 7 Hz), 3,06 (3H, s), 3,18 (3H, s), 3,26 (3H, s), 4,95 (1H, q, J = 7 Hz), 7,10 (2H, d, J = 8 Hz), 7,32 (2H, d, J = 8 Hz).

Analízis a ($C_{16}H_{26}O_5S$) képletre [$t\%$]:

Számított: C: 58,16; H: 7,93; S: 9,69%.

Talált: C: 58,06; H: 7,80; S: 9,60%.

6. példa

9,20 g nátrium-metoxidot szuszpendálunk 10 ml vízmentes dietil-éterben és argonatmoszférában, az oldatot jeges hűtés közben keverjük. Azután az oldathoz 40 perc alatt 15,0 g α -bróm-p-metoxi-propiofenonnak 80 ml vízmentes dietil-éterrel készült oldatát csepegtetjük. A hozzáadás befejeztével az oldhatatlan részeket szűrővel elkülönítjük, a szűrést argongázban végezzük. A szűrletet csökkentett nyomáson betöményítve 7,88 g 1-(4-metoxi-fenil)-1-metoxi-1,2-epoxi-propánt kapunk, halványsárga olaj formájában.

Hozam: 68%.

MMR spektrum ($CDCl_3$): δ 1,00 (3H, d, J = 6 Hz), 3,23 (3H, s), 3,52 (1H, q, J = 6 Hz), 3,82 (3H, s), 6,92 (2H, d, J = 7 Hz), 7,38 (2H, d, J = 7 Hz).

7. példa

7,88 g 1-(4-metoxi-fenil)-1-metoxi-1,2-epoxi-propánt és 200 mg nátrium-metoxidot 30 ml vízmentes metanolban szobahőmérsékleten 15 óra hosszat keverünk. 50 ml vizet adunk a reakcióelegyhez, majd azt 20–20 ml dietil-éterrel háromszor kirázzuk. Az extraktumot vízmentes magnézium-szulfáttal és kálium-karbonáttal szárítjuk, majd csökkentett nyomáson kis mennyiségű vízmentes kálium-karbonát jelenlétében betöményítjük. Ily módon 8,26 g α -hidroxip-metoxi-propiofenon-dimetil-acetált kapunk, szintelen, olajos termék formájában. A kapott anyagot analízis céljára oszlop kromatográfiának vetjük alá (Florisil; metilén-klorid).

Hozam: 61%.

Infravörös spektrum: 3520, 1050 cm^{-1} .

MMR spektrum ($CDCl_3$): δ 0,94 (3H, d, J = 7 Hz), 2,35 (1H, d, J = 4 Hz), 3,20 (3H, s), 3,33 (3H, s), 3,78 (3H, s), 4,05 (1H, dq, J = 4 és 7 Hz), 6,18 (2H, d, J = 9 Hz), 7,35 (2H, d, J = 9 Hz).

Analízis a ($C_{12}H_{18}O_4$) képletre [$t\%$]:

Számított: C: 63,70; H: 8,02%.

Talált: C: 63,98; H: 8,08%.

8. példa

2,67 g p-toluolszulfonil-kloridot oldunk fel 5 ml vízmentes piridinben, majd az oldatot szobahőmérsékleten keverjük. Az oldathoz 10 perc alatt mintegy 1,58 g α -hidroxip-metoxi-propiofenon-dimetil-acetátnak 5 ml vízmentes piridinnel készült oldatát adjuk. Az ele-

gyet 72 óra hosszat keverjük, majd 20 g jeges vizet adva hozzá, 20—20 ml dietil-éterrel háromszor extraháljuk. Az extraktumot 20 ml vízzel mossuk, vízmentes magnézium-szulfáttal szárítjuk, majd csökkentett nyomáson kis mennyiségű vízmentes kálium-karbonát jelenlétében betöményítjük. Ily módon 2,12 g α -(p-toluolszulfonil-oxi)-p-metoxi-propiofenon-dimetil-acetált kapunk, halványsárga, olajos termék formájában.

Hozam: 80%.

Infravörös spektrum: 1600, 1510, 1350, 1245, 1170, 1090, 1055, 1035, 905 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 1,07 (3H, d, J = 7 Hz), 2,40 (3H, s), 3,07 (3H, s), 3,12 (3H, s), 3,75 (3H, s), 4,92 (1H, q, J = 7 Hz), 6,7—7,0 (2H, m), 7,1—7,4 (4H, m), 7,73 (2H, d, J = 8 Hz).

9. példa

1,62 g nátrium-metoxidot 20 ml vízmentes metanolban oldunk fel, az oldatot szobahőmérsékleten argonatmoszférában keverjük. 2,64 g α -bróm-p-(terc-butil)-izovalerofenonnak 20 ml vízmentes metanollal készült oldatát adjuk mintegy 15 perc alatt a fenti oldathoz, majd az elegyet szobahőmérsékleten 18 óra hosszat keverjük.

A reakcióelegy feldolgozását a 2. példa szerint végezve 2,44 g α -hidroxip-(terc-butil)-izovalerofenon-dimetil-acetált kapunk, halványsárga, olajos termék formájában.

Hozam: 98%.

Infravörös spektrum: 2950, 1110, 1040 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,70 (3H, d, J = 7 Hz), 0,90 (3H, d, J = 7 Hz), 1,32 (9H, s), 1,0—1,6 (1H, m), 2,45 (1H, széles s), 3,22 (3H, s), 3,25 (3H, s), 3,67 (1H, d, J = 6 Hz), 7,33 (4H, s).

10. példa

1,90 g metánszulfonil-kloridot 5 ml vízmentes piridinben oldunk, majd az oldatot szobahőmérsékleten keverjük; az oldathoz 10 perc alatt 2,34 g α -hidroxip-(terc-butil)-izovalerofenon-dimetil-acetálnak 5 ml vízmentes piridinnel készült oldatát csepegtetjük. Az elegyet ezen a hőmérsékleten keverjük tovább 24 óra hosszat. Az elegyet az 5. példában leírtak szerint dolgozzuk fel; így 1,63 g α -(metánszulfonil-oxi)-p-(terc-butil)-izovalerofenon-dimetil-acetált kapunk, szintelen, olajos termék formájában (az elegyet szobahőmérsékleten állni hagyva, a vegyület kikristályosodik).

Hozam: 55%.

O. p.: 80—86 °C.

Infravörös spektrum: 2960, 1357, 1176, 1060, 955 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,70 (3H, d, J = 7 Hz), 0,90 (3H, d, J = 7 Hz), 1,32 (9H, s), 1,4—1,9 (1H, m), 3,17 (3H, s), 3,20 (3H, s),

3,26 (3H, s), 4,76 (1H, d, J = 4 Hz), 7,37 (4H, s).

Analízis a ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_5$) képletre [t%]:

Számított: C: 60,30; H: 8,44; S: 8,95%.

5 Talált: C: 60,07; H: 8,23; S: 9,07%.

11. példa

10 7,12 g α -acetoxi-acetofenont 7,44 g etilén-glikol és 0,200 g p-toluolszulfonsav-monohidráttal elegyítve 100 ml benzolt adunk, majd az elegyet visszafolyatós hűtő alkalmazásával hőkezeljük. A keletkező vizet Dean—Stark-feltét segítségével eltávolítjuk. Az elegyet visszafolyatós hűtő alkalmazásával 21 óra hosszat forraljuk, majd 4,00 g etilén-glikolt adunk az elegyhez. Az elegyet visszafolyatós hűtő használatával további 6 óra hosszat forraljuk.

20 A keletkező vizet ledesztilláljuk. Hűtés után 30 ml telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldatot és 20 ml vizet adunk az elegyhez, majd 30—30 ml dietil-éterrel kétszer extraháljuk. Az egyesített extraktumot 10 ml vízzel mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk, majd csökkentett nyomáson betöményítjük. Így 7,874 g terméket kapunk. Az MMR spektrum és gázkromatográfiás vizsgálat alapján a termék α -acetoxi-acetofenon-etilén-acetál és α -hidroxip-acetofenon-etilén-acetál elegyének mutatkozott. Az elegyet 20 ml metanolban feloldjuk és 0,300 g kálium-karbonátot adunk hozzá, ezután szobahőmérsékleten 4 óra hosszat keverjük. 200 ml víz hozzáadása után, szintelen kristályok válnak le, ezt szűrjük, kálium-hidroxid felett vákuumban egy éjszakán át szárítjuk, így 4,79 g α -hidroxip-acetofenon-etilén-acetált kapunk.

Hozam: 67%.

40 MMR spektrum (CDCl_3): δ 2,10 (1H, széles s), 3,70 (2H, széles s), 3,7—4,0 (2H, m), 4,0—4,2 (2H, m), 7,2—7,6 (5H, m).

12. példa

0,900 g α -hidroxip-acetofenon-etilén-acetálhoz 5 ml piridint adunk. Az elegyet jéggel hűtve keverjük, majd ehhez 1,08 g p-toluolszulfonil-kloridot adunk. Az elegyet 2 óra hosszat jeges hűtésnek vetjük alá, majd 1 óra hosszat szobahőmérsékleten tartjuk. A reakcióelegyet ismét jéggel hűtjük. 10 ml víz hozzáadása után az elegyet 1 óra hosszat keverjük, 20—20 ml dietil-éterrel háromszor extraháljuk. Az egyesített extraktumokat 10—10 ml vízzel mossuk, vízmentes magnézium-szulfát felett szárítjuk, csökkentett nyomáson 1,584 g kristályos terméket kapunk. A maradékot kis mennyiségű hexánnal átmosva, 1,330 g α -(p-toluolszulfonil-oxi)-acetofenon-etilén-acetált kapunk, szintelen kristályok formájában.

Hozam: 80%.

65 MMR spektrum (CDCl_3): δ 2,40 (3H, s),

3,7—3,9 (2H, m), 3,9—4,1 (2H, m), 4,11 (2H, s),
7,1—7,5 (5H, m), 7,55 (2H, d, $J = 8$ Hz).

13. példa

A 12. példához hasonlóan α -(p-bróm-benzolszulfonil-oxi)-acetofenon-etilén-acetált állítunk elő, szintelen kristályok alakjában. Kiindulási anyagként α -hidrox-acetofenon-etilén-acetált használunk.

Hozam: 86%.

MMR spektrum (CDCl_3): δ 3,7—3,9 (2H, m), 3,9—4,1 (2H, m), 4,16 (2H, s), 7,2—7,5 (5H, m), 7,63 (4H, s).

14. példa

0,46 g fémnátriumot 10 ml vízmentes metanolban oldunk fel, az oldatot szobahőmérsékleten keverjük. Az oldatot 10 perc alatt 2,9 g 1-(2-tienil)-2-bróm-1-propanonnak 10 ml vízmentes metanollal készült oldatához csepegtetjük, majd az elegyet további 3,5 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük. A 3. példa szerint feldolgozva az elegyet 1,900 g 1-(2-tienil)-2-hidroxi-1-propán-dimetil-acetált kapunk, szintelen, olajos termék formájában.

Hozam: 94%.

Infravörös spektrum: 3450, 1110, 1055, 980, 855, 710 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 1,05 (3H, d, $J = 7$ Hz), 2,54 (1H, széles s), 3,26 (3H, s), 3,30 (3H, s), 4,16 (1H, széles q, $J = 7$ Hz), 6,9—7,2 (2H, m), 7,2—7,4 (1H, m).

15. példa

0,606 g 1-(2-tienil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált 5 ml piridinben oldunk fel, majd az oldatot jeges hűtés közben keverjük. Több mint 1 perc leforgása alatt az oldathoz 0,30 ml metánszulfonil-kloridot adunk, majd az elegyet jeges hűtés közben 5 percig, ezután szobahőmérsékleten 5 óra hosszat keverjük. 30 ml víz hozzáadása után az elegyet 30 percig szobahőmérsékleten keverjük, majd 30—30 ml dietil-éterrel háromszor kirázzuk. Az extraktumot 10—10 ml vízzel kétszer mosuk, vízmentes magnézium-szulfáttal és kálium-karbonáttal szárítjuk, csökkentett nyomáson betöményítjük. A maradékot oszlop kromatográfia segítségével tisztítjuk (Florisil; metilén-klorid). 0,788 g 1-(2-tienil)-2-(metánszulfonil-oxi)-1-propanon-dimetil-acetált kapunk, szintelen, olajos termék formájában.

Hozam: 94%.

Infravörös spektrum: 1360, 1180, 1120, 1055, 990, 975, 930, 905, 855, 810, 715, 540, 525 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 1,27 (3H, d, $J = 7$ Hz), 3,09 (3H, s), 3,27 (6H, s), 5,02 (1H, q, $J = 7$ Hz), 6,9—7,1 (2H, m), 7,2—7,4 (1H, m).

Analízis a ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}_2$) képletre [t^0_0]:

Számított: C: 42,8; H: 5,75; S: 22,87%.

Talált: C: 42,64; H: 5,64; S: 22,90%.

16. példa

2,01 g benzolszulfonil-kloridot 10 ml vízmentes piridinben oldunk, majd az oldatot szobahőmérsékleten keverjük. Az oldathoz 15 perc alatt 1,93 g α -hidroxipropiofenon-dimetil-acetálnak 10 ml vízmentes piridinnel készült oldatát csepegtetjük. Az elegyet 72 óra hosszat keverjük. Az 1. példa szerint feldolgozva az elegyet 2,62 g α -(benzolszulfonil-oxi)-p-izobutil-propiofenon-dimetil-acetált kapunk, szintelen kristályok formájában.

Hozam: 88%.

O. p.: 79—82 °C.

Infravörös spektrum: 2950, 1362, 1195, 1097, 1043, 990, 921, 813, 594 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,86 (6H, d, $J = 7$ Hz), 1,08 (3H, d, $J = 7$ Hz), 1,6—2,1 (1H, m), 2,41 (2H, d, $J = 7$ Hz), 3,02 (3H, s), 3,10 (3H, s), 4,94 (1H, q, $J = 7$ Hz), 7,04 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,19 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,36—7,70 (3H, m), 7,84—8,02 (2H, m).

17. példa

1,91 g p-toluolszulfonil-kloridot 10 ml vízmentes piridinben oldunk, majd az oldatot szobahőmérsékleten keverjük. Az oldathoz 1,13 g α -hidroxipropiofenon-dietil-acetálnak 10 ml vízmentes piridinnel készült elegyét csepegtetjük mintegy 10 perc alatt. Ezután az elegyet 72 óra hosszat keverjük. A szokásos feldolgozás és oszlop kromatográfias tisztítás után (Florisil; metilén-klorid) 1,16 g α -(p-toluolszulfonil-oxi)-propiofenon-dietil-acetált kapunk, szintelen, olajos termék formájában.

Hozam: 85%.

Infravörös spektrum: 2980, 1360, 1192, 1178, 1087, 1055, 1042, 920 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,8—1,3 (9H, m), 2,38 (3H, s), 3,1—3,6 (4H, m), 4,89 (1H, q, $J = 7$ Hz), 7,1—7,5 (7H, m), 7,80 (2H, d, $J = 9$ Hz).

Analízis a ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}$) képletre [t^0_0]:

Számított: C: 63,46; H: 6,93; S: 8,47%.

Talált: C: 63,54; H: 6,90; S: 8,35%.

18. példa

A 14. példában leírtak szerint 1-(4-metoxifenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő, halványsárga, olajos termék formájában. Kiindulási anyagként 1-(4-metoxifenil)-2-bróm-1-propanon alkalmazunk. Tisztítás nélkül használjuk fel a kapott nyers terméket a 19. példa szerint.

19. példa

Az 5. példában leírtak szerint 1-(4-metoxifenil)-2-metánszulfonil-oxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő halványsárga olaj formájában. Kiindulási anyagként 1-(4-metoxifenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-ace-

tált alkalmazva (amit a 18. példa szerint állítunk elő).

Hozam: 80,1% [1-(4-metoxi-fenil)-2-bróm-1-propanonra számítva].

Infravörös spektrum: 2935, 1615, 1517, 1358, 1257, 1176, 1100, 1065, 145, 915 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 1,18 (3H, d, $J = 6$ Hz), 3,09 (3H, s), 3,21 (3H, s), 3,28 (3H, s), 3,80 (3H, s), 4,97 (1H, q, $J = 6$ Hz), 6,87 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,37 (2H, d, $J = 9$ Hz).

20. példa

A 17. példában leírtak szerint 1-(2-tienil)-2-(p-toluolszulfonil-oxi)-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő, szintelen, olajos termék formájában. Kiindulási anyagként 1-(2-tienil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált használunk.

Hozam: 64%.

Infravörös spektrum: 1360, 1190, 1180, 1060, 985, 925, 905, 820, 790, 710, 665, 565 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 1,19 (3H, d, $J = 7$ Hz), 2,40 (3H, s), 3,08 (3H, s), 3,14 (3H, s), 4,98 (1H, q, $J = 7$ Hz), 6,94 (2H, d, $J = 3$ Hz), 7,2—7,4 (3H, m), 7,80 (2H, d, $J = 8$ Hz).

21. példa

A 17. példában leírtak szerint 1-(2-tienil)-2-(benzolszulfonil-oxi)-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő szintelen, olajos termék formájában. Hozam: 83%. Kiindulási anyagként 1-(2-tienil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált alkalmazunk.

Infravörös spektrum: 1360, 1190, 1060, 980, 925, 900, 590, 555 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 1,20 (3H, d, $J = 7$ Hz), 3,08 (3H, s), 3,14 (3H, s), 5,01 (1H, q, $J = 7$ Hz), 6,8—7,1 (2H, m), 7,2—7,4 (1H, m), 7,4—7,7 (3H, m), 7,9—8,1 (2H, m).

22. példa

1,30 g (56,5 mmól) fémnátriumot 30 ml vízmentes etanolban oldunk fel, majd az elegyet szobahőmérsékleten keverjük. Az oldathoz 15 perc alatt 20 ml vízmentes etanolban oldott 5,33 g (0,025 mól) α -bróm-propiofenon oldatát csepegtetjük. Az elegyet 40 percig szobahőmérsékleten keverjük. 100 ml vizet hozzáadva, az elegyet 60—60 ml dietil-éterrel kétszer extraháljuk. Az egyesített extraktumot vízzel mossuk, vízmentes magnézium-szulfáttal szárítjuk, majd csökkentett nyomáson bepároljuk. A maradékot 30 ml katalitikus mennyiségű fémnátriumot tartalmazó etanolban feloldjuk, majd az oldatot 2 napig szobahőmérsékleten keverjük. A 2. példában ismertetett feldolgozással 4,497 g 1-fenil-2-hidroxi-1-propanon-dietil-acetált kapunk szintelen, olajos termék formájában.

Hozam: 80,2%.

Infravörös spektrum: 2960, 1452, 1120, 1092, 1057, 1040, 772, 709 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,94 (3H, d, $J = 6$ Hz), 1,05—1,40 (6H, m), 2,61 (1H, széles s), 3,22—3,83 (4H, m), 4,05 (1H, q, $J = 6$ Hz), 7,1—7,7 (5H, m).

23. példa

A 14. példában leírtak szerint 1-(4-acetil-amino-fenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő üveges termék formájában. Kiindulási anyagként 1-(4-acetil-amino-fenil)-2-klór-1-propanont használunk. Tisztítás nélkül a nyers terméket a 24. példa szerint használjuk fel.

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,95 (3H, d, $J = 7$ Hz), 2,14 (3H, s), 2,94 (1H, széles s), 3,21 (3H, s), 3,33 (3H, s), 4,10 (1H, q, $J = 7$ Hz), 7,37 (2H, d, $J = 8$ Hz), 7,51 (2H, d, $J = 8$ Hz), 8,93 (1H, széles s).

24. példa

A 23. példa szerint kapott 1-(4-acetil-amino-fenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált 5 ml piridinben oldjuk fel, ehhez 0,60 ml (0,89 g) metánszulfonil-kloridot adunk. Az elegyet szobahőmérsékleten 5 óra hosszat keverjük. A reakcióelegyet jéggel hűtjük, majd 30 ml vizet adunk hozzá. A hőmérsékletet ezután hagyjuk szobahőmérsékletre felmelegedni, az elegyet ezután 10 percig keverjük, majd 20—20 ml etil-acetáttal négyszer kirázzuk. Az egyesített extraktumot megszáritjuk, vízmentes nátrium-szulfát, majd vízmentes magnézium-szulfát hozzáadásával, ezután a szerves oldatot csökkentett nyomáson betöményítjük. A maradékot oszlopkromatográfiával tisztítjuk (Florisil; metilén-klorid és dietil-éter); ily módon 1,537 g 1-(4-acetil-amino-fenil)-2-metánszulfonil-oxi-1-propanon-dimetil-acetált kapunk, szintelen, üveges termék formájában. Hozam: 93%. 1-(4-acetil-amino-fenil)-2-klór-1-propanonra számítva.

Infravörös spektrum: 1675, 1610, 1540, 1350, 1175, 915, 525 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 1,14 (3H, d), 2,52 (3H, s), 3,08 (3H, s), 3,18 (3H, s), 3,24 (3H, s), 4,94 (1H, q, $J = 7$ Hz), 7,36 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,54 (2H, d, $J = 9$ Hz), 8,52 (1H, széles s).

25. példa

A 14. példában leírtak szerint 1-(4-fluor-fenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő, halványsárga, olajos termék formájában. Kiindulási anyagként 1-(4-fluor-fenil)-2-bróm-1-propanont használunk fel. A kapott terméket további tisztítás nélkül használhatjuk fel a 22. és 27. példa szerint.

Infravörös spektrum: 2975, 2937, 1610, 1512, 1230, 1159, 1105, 1053, 982, 839 cm^{-1} .

MMA spektrum (CDCl_3): δ 0,93 (3H, d, $J = 6$ Hz), 2,53 (1, széles s), 3,23 (3H, s), 3,33 (3H,

s), 4,08 (1H, széles q, $J = 6$ Hz), 6,83—7,18 (2H, m), 7,32—7,60 (2H, m).

26. példa

Az 5. példában leírtak szerint 1-(4-fluor-fenil)-2-metánszulfonil-oxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő, szintelen, olajos termék alakjában. Kiindulási anyagként a 25. példa szerint előállított 1-(4-klór-fenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált használunk. Hozam: 82,3% 1-(4-fluor-fenil)-2-bróm-1-propanonra számítva.

Infravörös spektrum: 2940, 1610, 1512, 1359, 1228, 1180, 1160, 1098, 1067, 1045, 972, 918 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 1,15 (3H, d, $J = 6$ Hz), 3,06 (3H, s), 3,21 (3H, s), 3,24 (3H, s), 4,96 (1H, q, $J = 6$ Hz), 6,88—7,16 (2H, m), 7,32—7,58 (2H, m).

27. példa

A 17. példában leírtak szerint 1-(4-fluor-fenil)-2-(p-toluolszulfonil-oxi)-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő kristályok formájában. O. p.: 96—99 °C. Kiindulási anyagként a 25. példában előállított 1-(4-fluor-fenil)-2-hidroxi-propanon-dimetil-acetált használunk. Hozam: 76,2% 1-(4-fluor-fenil)-2-bróm-1-propanonra számítva.

O. p.: 101 °C (metanolból).

Infravörös spektrum: 2948, 1605, 1510, 1360, 1346, 1192, 1181, 1090, 1053, 932, 918, 820, 768, 670, 561 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 1,05 (3H, d, $J = 6$ Hz), 2,40 (3H, s), 3,08 (3H, s), 3,10 (3H, s), 4,93 (1H, q, $J = 6$ Hz), 6,82—7,08 (2H, m), 7,16—7,46 (4H, m), 7,73 (2H, d, $J = 8$ Hz).

Analízis a ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{FO}_3\text{S}$) képletre [t^0]:

Számított: C: 58,68; H: 5,75%.

Talált: C: 58,98; H: 5,96%.

28. példa

A 2. példában leírtak szerint 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő, szintelen, olajos termék formájában. Kiindulási anyagként 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-bróm-1-propanont használunk. Hozam: 100%. Oszlop-kromatográfiás tisztítás, és szobahőmérsékleten való állás után a termék kikristályosodik. (Florisil, metilén-klorid). Szintelen kristályokat kapunk.

O. p.: 56—59 °C.

Infravörös spektrum: 3500, 1637, 1610, 1488, 1276, 1215, 1175, 1118, 1106, 1040, 859 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,97 (3H, d, $J = 7$ Hz), 2,48 (1H, széles s), 3,20 (3H, 2), 3,36 (3H, s), 3,82 (3H, s), 4,14 (1H, q, $J = 7$ Hz), 7,00—7,24 (2H, m), 7,40—7,98 (4H, m).

Analízis a ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$) képletre [t^0]:

Számított: C: 69,54; H: 7,30%.

Talált: C: 69,25; H: 7,28%.

29. példa

Az 5. példában leírtak szerint 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-metánszulfonil-oxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő, szintelen, olajos termék formájában. Kiindulási anyagként 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált használunk. Hozam: 84%.

Infravörös spektrum: 1640, 1615, 1492, 1360, 1280, 1182, 901, 820 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 1,19 (3H, d, $J = 7$ Hz), 3,09 (3H, s), 3,22 (3H, s), 3,31 (3H, s), 3,87 (3H, s), 5,05 (1H, q, $J = 7$ Hz), 7,04—7,24 (2H, m), 7,42—7,94 (4H, m).

Analízis a ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}$) képletre [t^0]:

Számított: C: 57,61; H: 6,26; S: 9,05%.

Talált: C: 57,21; H: 6,02; S: 8,85%.

30. példa

40 ml vízmentes metanolban 350 mg fém-nátriumot oldunk fel, majd az oldatot szobahőmérsékleten keverjük. Ehhez az oldathoz 2,93 g 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-bróm-1-propanont adunk 24 órás keverés után. Az elegyhez 50 ml vizet adunk, majd 15—15 ml metilén-kloriddal négyszer extraháljuk. Az egyesített extraktumot vízmentes magnézium-szulfáttal, majd vízmentes kálium-karbonáttal szárítjuk, ezután csökkentett nyomáson betöményítve,

2,845 g nyers 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált kapunk. 1,11 nyersterméket 3 ml vízmentes piridinben oldunk, majd az oldatot szobahőmérsékleten keverjük. Az oldathoz 993 mg d-10-kamfor-szulfonil-kloridot adunk, majd az elegyet 40 percig keverjük. 20 ml víz hozzáadása után, az elegyet 10—10 ml metilén-kloriddal háromszor extraháljuk. Az egyesített extraktumot vízmentes magnézium-szulfát, majd vízmentes kálium-karbonát hozzáadásával szárítjuk. A szerves fázist csökkentett nyomáson betöményítjük, a maradékként kapott olajat oszlop kromatográfiával tisztítjuk (Florisil, metilén-klorid). 1,467 g 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-(d-10-kamforszulfonil-oxi)-1-propanon-dimetil-acetált kapunk, szintelen, üveges anyag formájában. Hozam: 76,8%. [1-(6-metoxi-2-naftil)-2-bróm-1-propanonra számítva.] Az

MMR spektrum és folyadék kromatográfiás vizsgálat eredménye szerint a termék a diasztereomerek 1:1 arányú elegyéből áll.

Az így kapott anyagból 1,067 g-ot 4 ml metanolban feloldunk, majd az oldatot 2 napig 2—4 °C hőmérsékleten állni hagyjuk. Így 355 mg szintelen kristályokat kapunk. O. p.: 908,5 °C. A kristályokat metanolból átkristályosítva 220 mg diasztereomert kapunk tiszta termék formájában. O. p.: 102—105 °C.

$[\alpha]_D^{25} + 32,5^\circ$ ($c = 1$, kloroform).
Infravörös spektrum: 2950, 1753, 1634, 1611, 1487, 1354, 1273, 1219, 1180, 1166, 1068, 1042, 990, 919, 899, 862, 840 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,87 (3H, s), 1,12 (3H, s), 1,23 (3H, d, $J = 6$ Hz), 1,3—2,7 (7H,

m), 3,04 (1H, d, $J = 15$ Hz), 3,24 (3H, s), 3,35 (3H, s), 3,86 (3H, s), 3,86 (1H, d, $J = 15$ Hz), 5,15 (1H, q, $J = 6$ Hz), 7,04–7,26 (2H, m), 7,46–7,98 (4H, m).

Analízis a $(C_{26}H_{33}O_7S)$ képletre $[t^0_0]$:

Számított: C: 63,78; H: 6,79; S: 6,55%.

Talált: C: 63,66; H: 7,06; S: 6,57%.

A másik diasztereomért folyadék kromatográfia segítségével különíthetjük el szintelen olaj formájában (oszlop: Microprasil, Waters Co. gyártmánya, az oszlop mérete: 7,8 mm $\times$ 30 mm; oldószer: hexán és etilacetát 9:1 arányú elegye).

$[\alpha]_D^{25} + 4,2^\circ$ ($c = 0,143$, kloroform).

Infravörös spektrum: 2950, 1750, 1631, 1515, 1608, 1485, 1352, 1271, 1216, 1172, 1062, 1040, 985, 914, 895, 855, 810 cm^{-1} .

MMR spektrum ($CDCl_3$): δ 0,91 (3H, s), 1,14 (3H, s), 1,26 (3H, d, $J = 6$ Hz), 1,3–2,7 (7H, m), 3,29 (1H, d, $J = 5$ Hz), 3,30 (3H, s), 3,42 (3H, s), 3,74 (1H, d, $J = 15$ Hz), 3,96 (3H, s), 5,20 (1H, q, $J = 6$ Hz), 7,10–7,30 (2H, m), 7,50–8,02 (4H, m).

31. példa

A 17. példában leírtak szerint 1-(4-klór-fenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő szintelen, olajos termék formájában; kiindulási anyagként 1-(4-klór-fenil)-2-brom-1-propanont használunk. További tisztítás nélkül e terméket használjuk fel a 83. példához.

Infravörös spektrum: 3450, 2975, 2930, 1600, 1492, 1398, 1108, 1095, 1052, 1016, 980, 829, 743 cm^{-1} .

32. példa

A 17. példában leírtak szerint 1-(4-klór-fenil)-2-(p-toluolszulfonil-oxi)-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő fehér kristályok formájában. O. p.: 76–77 $^\circ C$; kiindulási anyagként a 31. példa szerint előállított 1-(4-klór-fenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált használjuk. Hozam: 86%, 1-(4-klór-fenil)-2-brom-1-propanonra számítva.

O. p.: 78–78 $^\circ C$ (metanolból).

Infravörös spektrum: 2945, 1601, 1493, 1364, 1347, 1195, 1188, 1094, 1057, 1110, 936, 919, 822, 789, 669, 565 cm^{-1} .

MMR spektrum ($CDCl_3$): δ 1,05 (3H, d, $J = 6$ Hz), 2,40 (3H, s), 3,08 (3H, s), 3,10 (3H, s), 4,93 (1H, q, $J = 6$ Hz), 7,25 (4H, s), 7,27 (2H, d, $J = 8$ Hz), 7,76 (2H, d, $J = 8$ Hz).

Analízis a $(C_{18}H_{21}SO_3Cl)$ képletre $[t^0_0]$:

Számított: C: 56,17; H: 5,50; Cl: 9,21; S: 8,33%.

Talált: H: 56,22; H: 5,48; Cl: 9,13; S: 8,32%.

33. példa

A 14. példában leírtak szerint 1-[4-(1-oxo-2-izoidolinil)-fenil]-2-hidroxi-1-propanon-

-dimetil-acetált állítunk elő; kiindulási anyagként 1-[4-(1-oxo-2-izoidolinil)-fenil]-2-klór-1-propanont használunk. Hozam: 83%. A szintelen kristályok olvadáspontja: 130–135 $^\circ C$.

Infravörös spektrum: 3530, 1680, 1515, 1385, 1310, 1120, 1045, 740 cm^{-1} .

MMR spektrum ($CDCl_3$): δ 0,96 (3H, d, $J = 7$ Hz), 2,36 (1H, széles s), 3,20 (3H, s), 3,33 (3H, s), 4,10 (1H, széles q, $J = 7$ Hz), 4,80 (2H, s), 7,4–7,6 (5H, m), 7,8–8,0 (3H, m).

Analízis a $(C_{19}H_{21}NO_4)$ képletre $[t^0_0]$:

Számított: C: 69,70; H: 6,47; N: 4,28%.

Talált: C: 69,63; H: 6,49; N: 4,21%.

34. példa

A 24. példában leírtak szerint 1-[4-(1-oxo-2-izoidolinil)-fenil]-2-metánszulfonil-oxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő szintelen kristályok formájában. Kiindulási anyagként 1-[4-(1-oxo-2-izoidolinil)-fenil]-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált használunk; hozam: 95%.

Infravörös spektrum: 1695, 1520, 1390, 1350, 1340, 1175, 975, 910, 740 cm^{-1} .

MMR spektrum ($CDCl_3$): δ 1,20 (3H, d, $J = 7$ Hz), 3,11 (3H, s), 3,24 (3H, s), 3,30 (3H, s), 4,81 (2H, s), 5,00 (1H, q, $J = 7$ Hz), 7,4–7,6 (5H, m), 7,8–8,0 (3H, m).

35. példa

A 14. példában leírtak szerint 1-(4-bifenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő szintelen kristályok alakjában. Kiindulási anyagként 1-(4-bifenil)-2-brom-1-propanont használunk; o. p.: 78,5–80,0 $^\circ C$ (éter és n-hexán elegyből). Hozam: 95%.

MMR spektrum ($CDCl_3$): δ 1,00 (3H, d, $J = 7$ Hz), 2,44 (1H, d, $J = 3,1$ Hz), 3,23 (3H, s), 3,37 (3H, s), 4,14 (1H, q, $J = 7$ Hz), 7,2–7,7 és 7,55 (m és s, 9H).

Infravörös spektrum: 1118, 1102, 1045, 1007, 979, 838, 770, 735, 695 cm^{-1} .

Analízis a $(C_{17}H_{20}O_3)$ képletre $[t^0_0]$:

Számított: C: 74,97; H: 7,40%.

Talált: C: 74,88; H: 7,27%.

36. példa

Az 5. példában leírtak szerint 1-(4-bifenil)-2-metánszulfonil-oxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő szintelen, olajos termék formájában. Kiindulási anyagként 1-(4-bifenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált használunk. A kapott terméket tisztítás nélkül használjuk fel.

Infravörös spektrum: 1490, 1357, 1335, 1177, 1123, 1100, 1065, 1045, 971, 916, 847, 811, 773, 753, 740, 702, 538, 527 cm^{-1} .

MMR spektrum ($CDCl_3$): δ 1,21 (3H, d, $J = 7$ Hz), 3,03 (3H, s), 3,24 (3H, s), 3,31 (3H, s), 5,01 (1H, q, $J = 7$ Hz), 7,1–7,7 (m) — 7,56 (s) teljes 9H.

37. példa

A 14. példában leírtak szerint 1,1-dimetoxi-2-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-naftalint állítunk elő. Kiindulási anyagként 2-bróm-1-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-naftalint használunk. A kapott anyagot további tisztítás nélkül használjuk fel a 38. példa szerint.

Infravörös spektrum: 1138, 1080, 1058, 767 cm^{-1} .

38. példa

A 14. példában leírtak szerint 1,1-dimetoxi-2-metánszulfonil-oxi-1,2,3,4-tetrahidro-naftalint állítunk elő szintelen kristályok formájában; o. p.: 113–114,5 °C. Kiindulási anyagként a 37. példában előállított 1,1-dimetoxi-2-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-naftalint használjuk. Hozam: 46,5% (2-bróm-1-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-naftalin vegyületre számítva).

O. p.: 113–114,5 °C (metilén-klorid/dietil-éter/n-hexán elegyből átkristályosítva).

Infravörös spektrum: 1361, 1340, 1206, 1175, 1141, 1033, 1060, 1050, 981, 959, 949, 917, 847, 781, 768, 625, 546, 530, 510 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 2,37 (2H, m), 2,9 (2H, m), 2,94 (3H, s), 2,98 (3H, s), 3,43 (3H, s), 5,27 (1H, t, $J = 3$ Hz), 7,17 (3H, m), 7,63 (1H, m).

Analízis a $(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S})$ képletre számítva $[\text{t}^\circ/\text{o}]$:

Számított: C: 54,53; H: 6,34; S: 11,20%.

Talált: C: 54,73; H: 6,36; S: 11,10%.

39. példa

A 14. példában leírtak szerint 1-(4-/difluor-metoxi/-fenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő szintelen, olajos termék formájában. Kiindulási anyagként 2-bróm-1-(4-/difluor-metoxi/-fenil)-propanont használunk.

Infravörös spektrum: 3600, 3200, 1515, 1385, 1230, 1130, 1050, 840 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,95 (3H, d, $J = 7$ Hz), 2,37 (1H, d, $J = 3$ Hz), 3,23 (3H, s), 3,33 (3H, s), 4,10 (1H, dq, $J = 3$ és 7 Hz), 6,52 (1H, t, $J = 74$ Hz), 7,10 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,49 (2H, d, $J = 9$ Hz).

40. példa

Az 5. példában leírtak szerint 1-(4-/difluor-metoxi/-fenil)-2-metánszulfonil-oxi-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő szintelen, olajos termék formájában; kiindulási anyagként a 39. példában előállított 1-(4-/difluor-metoxi/-fenil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetált használjuk. Hozam: 55% [1-(4-/difluor-metoxi/-fenil)-1-propanonból kiindulva].

Infravörös spektrum: 1515, 1360, 1235,

1180, 1130, 1100, 1070, 1045, 975, 920, 540, 530 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 1,18 (3H, d, $J = 7$ Hz), 3,09 (3H, s), 3,15 (3H, s), 3,18 (3H, s), 4,98 (1H, q, $J = 7$ Hz), 6,53 (1H, t, $J = 74$ Hz), 7,10 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,45 (2H, d, $J = 9$ Hz).

41. példa

A 14. példában leírtak szerint járunk el, így 1-(4-/difluor-metoxi/-fenil)-2-hidroxi-3-metil-1-butanon-dimetil-acetált állíthatunk elő szintelen, olajos termék formájában; kiindulási anyagként 2-bróm-1-(4-/difluor-metoxi/-fenil)-3-metil-1-butanon szerepel.

Infravörös spektrum: 3600–3300, 1515, 1390, 1230, 1130, 1050 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,69 (3H, d, $J = 6$ Hz), 0,88 (3H, d, $J = 6$ Hz), 1,2–1,7 (1H, m), 2,50 (1H, d, $J = 3$ Hz), 3,22 (3H, s), 3,24 (3H, s), 3,70 (1H, dq, $J = 3$ és 6 Hz), 6,50 (1H, t, $J = 74$ Hz), 7,07 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,52 (2H, d, $J = 9$ Hz).

42. példa

A 10. példában leírtak szerint járunk el, 1-(4-/difluor-metoxi/-fenil)-2-metánszulfonil-oxi-3-metil-1-butanon-dimetil-acetált állíthatunk elő szintelen, olajos termék formájában. Kiindulási anyagként 1-(4-/difluor-metoxi/-fenil)-2-hidroxi-3-metil-1-butanon-dimetil-acetál szerepel. Hozam: 76% [1-(4-/difluor-metoxi/-fenil)-3-metil-1-butanonból előállítva]. A kapott anyagot alacsony hőmérsékleten állni hagyva, a termék kikristályosodik. O. p.: 60–61 °C.

Infravörös spektrum: 1515, 1350, 1230, 1180, 1145, 1080, 1055, 1035, 975 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,67 (3H, d, $J = 6$ Hz), 0,91 (3H, d, $J = 6$ Hz), 1,4–1,9 (1H, m), 3,17 (3H, s), 3,19 (3H, s), 3,22 (3H, s), 4,75 (1H, d, $J = 4$ Hz), 6,50 (1H, t, $J = 74$ Hz), 7,08 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,50 (2H, d, $J = 9$ Hz).

43. példa

230 mg fémnátriumot 3 ml vízmentes metanolban oldunk fel. Az oldathoz 1,43 g 2-bróm-1-(4-etoxi-fenil)-3-metil-1-butanonnak 2 ml vízmentes metanollal készült oldatát adjuk. Az elegyet szobahőmérsékleten 1,5 óra hosszát, majd 50 °C hőmérsékleten 45 percig keverjük. Szokásos módon feldolgozva 1,344 g nyers 1-(4-etoxi-fenil)-2-hidroxi-3-metil-1-butanon-dimetil-acetált kapunk szintelen termék formájában. A terméket további tisztítás nélkül használhatjuk fel a 44. példához.

Infravörös spektrum: 3600–3300, 1610, 1515, 1485, 1400, 1250, 1175, 1115, 1050, 990, 925, 840, 810 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,68 (3H, t, $J = 6$ Hz), 0,87 (3H, d, $J = 6$ Hz), 1,39 (3H, t, $J = 7$ Hz), 1,2–1,7 (1H, m), 2,50 (1H, d, $J = 3$ Hz), 3,22 (3H, s), 3,24 (3H,

s), 3,68 (1H, dd, $J = 3$ és 5 Hz), 4,01 (2H, q, $J = 7$ Hz), 6,82 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,37 (2H, d, $J = 9$ Hz).

44. példa

A 10. példában leírtak szerint 1-(4-etoxi-fenil)-2-metánszulfonil-oxi-3-metil-1-butanon-dimetil-acetált állíthatunk elő szintelen kristályok formájában. Kiindulási anyagként 1-(4-etoxi-fenil)-2-hidroxi-3-metil-1-butanon-dimetil-acetált használunk. Hozam: 62% [2-bróm-1-(4-etoxi-fenil)-3-metil-1-butanon vegyületre számítva.]

O. p.: 83–87 °C.

Infravörös spektrum: 1610, 1335, 1260, 1245, 1175, 955, 850, 840 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,71 (3H, d, $J = 6$ Hz), 0,94 (3H, d, $J = 6$ Hz), 1,40 (3H, t, $J = 7$ Hz), 1,5–1,9 (1H, m), 3,18 (3H, s), 3,20 (3H, s), 3,24 (3H, s), 4,02 (2H, q, $J = 7$ Hz), 4,57 (1H, d, $J = 3$ Hz), 6,85 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,37 (2H, d, $J = 9$ Hz).

45. példa

A 43. példában leírtak szerint 2,58 g 1-(4-metoxi-fenil)-2-hidroxi-3-metil-1-butanon-dimetil-acetált állítunk elő szintelen, olajos termék formájában. Kiindulási anyagként 2,71 g 2-bróm-1-(4-metoxi-fenil)-3-metil-1-butanon használunk; a kapott anyagot további tisztítás nélkül használjuk fel a 46. példában.

Infravörös spektrum: 3600–3300, 1615, 1515, 1255, 1175, 1115, 1045, 840 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,70 (3H, d, $J = 6$ Hz), 0,87 (3H, d, $J = 6$ Hz), 1,2–1,7 (1H, m), 2,53 (1H, széles s), 3,33 (3H, s), 3,34 (3H, s), 3,69 (1H, d, $J = 5$ Hz), 3,78 (3H, s), 6,83 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,40 (2H, d, $J = 9$ Hz).

46. példa

2,58 g, a 45. példában kapott 1-(4-metoxi-fenil)-2-hidroxi-3-metil-1-butanon-dimetil-acetált 5 ml vízmentes piridinben feloldunk, majd az oldatot jeges hűtés közben keverjük. Az oldathoz 2,00 g metánszulfonsav-anhidridet adunk, majd az elegyet jeges hűtés közben 4 óra hosszat, ezután szobahőmérsékleten 2 óra hosszat keverjük. Az elegyhez 20 ml vizet adunk; az elegyet 1 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük, majd 20–20 ml dietil-éterrel háromszor extrahálunk. Az egyesített extraktumot 5–5 ml vízzel kétszer mossuk, vízmentes magnézium-szulfáttal szárítjuk, majd csökkentett nyomáson betöményítjük. Az olajos terméket oszlop kromatográfiával tisztítjuk (Florisil, metilén-klorid); így módon 3,10 g 1-(4-metoxi-fenil)-2-metánszulfonil-oxi-3-metil-1-butanon-dimetil-acetált kapunk szintelen, olajos termék formájában. A kapott anyagot szobahőmérsékleten állni hagyva, a termék kikristályosodik. Hozam: 65

93% [2-bróm-1-(4-metoxi-fenil)-3-metil-1-butanonra számítva].

O. p.: 71,5–73 °C.

Infravörös spektrum: 1620, 1525, 1355, 1260, 1180, 1105, 1055, 980, 970, 960, 945, 865, 850 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,69 (3H, d, $J = 6$ Hz), 0,89 (3H, d, $J = 6$ Hz), 1,5–1,9 (1H, m), 3,14 (3H, s), 3,16 (3H, s), 3,21 (3H, s), 3,76 (3H, s), 4,72 (1H, d, $J = 4$ Hz), 6,82 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,36 (2H, d, $J = 9$ Hz).

47. példa

0,65 g nátrium-hidridnek (55 t%-os, ásványolajjal készült oldat) 10 ml vízmentes tetrahydrofuránnal készült szuszpenziójához keverés közben 2,7 ml etilénlikolt adunk jeges hűtés közben. 40 percig szobahőmérsékleten keverjük az elegyet, majd 2,71 g 2-bróm-1-(4-metoxi-fenil)-3-metil-1-butanont adunk hozzá, és a keverést 60 °C hőmérsékleten 12 óra hosszat folytatjuk. 50 ml víz hozzáadása után a reakcióelegyet 30–30 ml metilén-kloriddal háromszor extraháljuk. Az egyesített extraktumot 10 ml vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal szárítjuk, majd vákuumban betöményítjük. Az olajos maradékot oszlop kromatográfiás módszerrel tisztítjuk (Florisil, metilén-klorid). Így módon 719 mg 2-hidroxi-1-(4-metoxi-fenil)-3-metil-1-butanon-etilén-acetált kapunk szintelen, olajos termék formájában. Hozam: 29%.

Infravörös spektrum: 3600–3400, 1620, 1520, 1255, 1175, 1040, 845 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,88 (3H, d, $J = 6$ Hz), 0,90 (3H, d, $J = 6$ Hz), 1,2–1,7 (1H, m), 2,55 (1H, széles d, $J = 5$ Hz), 3,5–4,2 (5H, m), 3,77 (3H, s), 6,83 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,36 (2H, d, $J = 9$ Hz).

48. példa

A 10. példában leírtak szerint 1-(4-metoxi-fenil)-2-metánszulfonil-oxi-3-metil-1-butanon-etilén-acetált állítunk elő szintelen kristályok formájában. Kiindulási anyagként 2-hidroxi-1-(4-metoxi-fenil)-3-metil-1-butanon-etilén-acetált alkalmazunk. Hozam: 78%.

O. p.: 82–83 °C.

Infravörös spektrum: 1610, 1510, 1335, 1250, 1170, 1050, 970, 940, 930, 815 cm^{-1} .

MMR spektrum (CDCl_3): δ 0,91 (6H, d, $J = 7$ Hz), 1,5–1,9 (1H, m), 2,99 (3H, s), 3,6–4,2 (4H, m), 3,75 (3H, s), 4,67 (1H, d, $J = 4$ Hz), 6,83 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7,34 (2H, d, $J = 9$ Hz).

49. példa

A 30. példában leírt eljárással 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetát és 1-10-kámforszulfonil-klorid kölcsönhatásával 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-(1-10-kámforszulfonil-oxi)-1-propanon-dimetil-acetált állítunk elő két diasztereomér elegyként. Ezt az

elegyet egymás után kétszer metanolból átkristályosítjuk, és így lapformájú, színtelen kristályok alakjában az egyik diasztereomérhez jutunk, op.: 93–96 °C, $[\alpha]_D^{23} -32,2^\circ$ ($c = 0,801$, kloroform). E termék IR és MMR szinképi adatai mindenben megegyeznek a 30. példa szerint előállított 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-(d-10-kámforszulfonil-oxi)-1-propanon-dimetil-acetát diasztereomérjeinek egyikével, melynek forgatóképessége $[\alpha]_D^{25} +32,5^\circ$ ($c = 1$, kloroform).

A kiindulóanyagként felhasznált 1-10-kámfor-szulfonil-kloridot a kereskedelmi forgalomból beszerezhető 1-10-kámforszulfonsav-ammónium-sóból $[\alpha]_D^{22} -18,4^\circ$ ($c = 5,3$, víz) állítjuk elő tionil-klorid segítségével, a következő helyen leírt módon: H. Sutherland és R. L. Shriner: J. Am. Chem. Soc. 58, 62 (1936), $[\alpha]_D^{26} -32,3^\circ$ ($c = 1,36$, kloroform), op.: 58–64 °C.

50. példa

799 mg 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetát és 3 ml vízmentes piridin oldathoz keverés közben, szobahőmérsékleten 833 mg p-toluolszulfonil-kloridot adunk, majd az elegyet szobahőmérsékleten keverjük 3 napon át. Ezután 30 ml vizet adunk hozzá, és háromszor egymás után, egyenként 10 ml diklór-metánnal extraháljuk. A kivonatokat egyesítjük, vízmentes magnézium-szulfáton megszáritjuk, és az oldatot vákuumban bepároljuk. Az olajszerű maradékot szilikagéllal töltött oszlopon kromatografáljuk, az eluálást diklór-metánnal végezzük. Így 1,019 g (81,9%) hozammal kapunk 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-(p-toluolszulfonil-oxi)-1-propanon-dimetil-acetát, színtelen olaj formájában.

IR szinkép (tisztán): 1612, 1489, 1360, 1278, 1192, 1178, 899, 560 cm^{-1} .

MMR szinkép (CDCl_3 , δ ppm): 1,13 (3H, d, $J = 7$ Hz), 2,40 (3H, s), 3,13 (3H, s), 3,21 (3H, s), 3,88 (3H, s), 5,04 (1H, q, $J = 7$ Hz), 7,0–7,9 (10H, m).

(A betűjelzések jelentése: s = szingulett; d = dublett; q = kvadruplett; m = multiplett.)

51. példa

132 mg fémnátriumból és 5 ml vízmentes metanolból készített oldathoz 879 mg 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-bróm-1-propanont adunk, és az oldatot szobahőmérsékleten 7 órán át keverjük. Ezután 20 ml vizet adunk hozzá, és egymás után háromszor, egyenként 10 ml diklór-metánnal extraháljuk. A kivonatokat egyesítjük, 2 csepp piridint adunk hozzá, és vízmentes magnézium-szulfáton megszáritjuk, majd vákuumban bepároljuk. Az így kapott, nyers 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-hidroxi-1-propanon-dimetil-acetát tisztítás nélkül feloldjuk 2 ml vízmentes piridinben, ehhez az

oldathoz szobahőmérsékleten, keverés közben 0,60 ml benzolszulfonil-kloridot adunk, és az elegyet 20 órán át keverjük. Ezután 10 ml vizet adunk hozzá, és egymás után háromszor, egyenként 10 ml diklór-metánnal extraháljuk. A kivonatokat egyesítjük, 10 ml vízzel mossuk, a szerves fázist vízmentes magnézium-szulfáton megszáritjuk, és vákuumban bepároljuk. Az olajszerű maradékot szilikagéllal töltött oszlopon kromatografáljuk, az eluálást diklór-metánnal végezzük. Így 1,24 g [82,0% a kiindulóanyagként használt 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-bróm-1-propanonra számítva], hozammal kapunk 1-(6-metoxi-2-naftil)-2-(benzolszulfonil-oxi)-1-propanon-dimetil-acetát, színtelen olaj formájában.

IR szinkép (tisztán): 1637, 1612, 1488, 1456, 1365, 1278, 1190, 925, 900, 761, 598 cm^{-1} .

MMR szinkép (CDCl_3 , δ ppm): 1,15 (3H, d, $J = 7$ Hz), 3,10 (3H, s), 3,18 (3H, s), 5,08 (1H, q, $J = 7$ Hz), 7,0–8,1 (11H, m).

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás olyan α -szulfonil-oxi-keton-acetát-származékok előállítására, amelyeknek (II) általános képletében:

- | | | |
|----|------------------------------------|--|
| 30 | — Ar | jelentése klór- vagy fluoratommal, 1–4 szénatomos alkil-, fenil-, acetamidocsoporttal, 2 halogénnel adott esetben helyettesített 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal vagy 1-oxo-2-izoindolil-csoporttal adott esetben helyettesített fenilcsoport, továbbá 2-tienil- vagy 6-metoxi-2-naftil-csoport; |
| 40 | — R ¹ | jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport; vagy |
| | — Ar és R ¹ | jelentése együttesen 1,2,3,4-tetrahidronaftil-csoport; |
| 45 | — R ³ és R ⁴ | jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy együttesen 2–6 szénatomos alkilcsoport; |
| 50 | — R ⁵ | jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, fenil-, (1–4 szénatomos alkil)-fenil-, halogén-fenil- vagy d- vagy 1-10-kamforil-csoport; |

azzal jellemezve, hogy

- | | |
|----|---|
| 55 | a) (V) általános képletű vegyületet — X jelentése halogénatom, Ar és R ¹ jelentése a fenti — R ³ OM általános képletű alkálifém-alkoxiddal — a képletben R ³ jelentése a fenti és M jelentése egy alkálifématom — R ³ OH általános képletű alkohol jelenlétében — R ³ jelentése a fenti — reagáltatunk; vagy |
| 60 | b) (V) általános képletű vegyületet — Ar, X és R ¹ jelentése a fenti — R ³ OM általános képletű alkálifém-alkoxiddal — R ³ és M |

jelentése a fenti — reagáltatunk, majd az így kapott (VII) általános képletű epoxi-vegyületet — Ar, R¹ és R³ jelentése a fenti — R⁴OH általános képletű alkohollal — R⁴ jelentése a fenti — R⁴OM alkálifém-alkoxid jelenlétében — R⁴ és M jelentése a fenti — reagáltatunk; vagy

- c) (V) általános képletű vegyületet — Ar, X és R¹ jelentése a fenti — alkálifém-glikollal reagáltatunk, majd a kapott, (VI) általános képletű vegyületet — Ar, R¹, R³ és R⁴ jelentése a fenti — R⁵-SO₂-Hal vagy (R⁵-SO₂)₂O általános képletű vegyülettel — R⁵ jelentése a tárgyi körben megadottal azonos és Hal jelentése halogénatom — reagáltatunk. (Elsőbbsége: 1981. 09. 09.)

2. Eljárás olyan α-szulfonil-oxi-keton-acetál-származékok előállítására, amelyeknek (II) általános képletében:

- Ar jelentése 1—4 szénatomos alkil- vagy 1—4 szénatomos alkoxi-csoporttal adott esetben helyettesített fenilcsoport;
 — R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1—4 szénatomos alkilcsoport; vagy
 — Ar és R¹ együttesen 1,2,3,4-tetrahidro-naftil-csoportot jelent;
 — R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül 1—4 szénatomos alkilcsoport vagy együttesen 2—6 szénatomos alkilcsoport;
 — R⁵ jelentése 1—4 szénatomos alkil-csoport, fenil-, (1—4 szénatomos alkil)-fenil-, halogén-fenil- vagy d- vagy 1-10-kamforil-csoport;
 azzal jellemezve, hogy

- a) (V) általános képletű vegyületet — X jelentése halogénatom, Ar és R¹ jelentése a fenti — R³OM általános képletű alkálifém-alkoxiddal — a képletben R³ jelentése a fenti és M jelentése egy alkálifématom — R³OH általános képletű alkohol jelenlétében — R³ jelentése a fenti — reagáltatunk; vagy

- b) (V) általános képletű vegyületet — Ar, X és R¹ jelentése a fenti — R³OM általános képletű alkálifém-alkoxiddal — R³ és M jelentése a fenti — reagáltatunk, majd az így kapott (VII) általános képletű epoxi-vegyületet — Ar, R¹ és R³ jelentése a fenti — R⁴OH általános képletű alkohollal — R⁴ jelentése a fenti — R⁴OM alkálifém-alkoxid jelenlétében — R⁴ és M jelentése a fenti — reagáltatunk; vagy

- c) (V) általános képletű vegyületet — Ar, X és R¹ jelentése a fenti — alkálifém-glikollal reagáltatunk, majd a kapott (VI) általános képletű vegyületet — Ar, R¹, R³ és R⁴ jelentése a fenti — R⁵-SO₂-Hal vagy

(R⁵-SO₂)₂O általános képletű vegyülettel — R⁵ jelentése a tárgyi körben megadottal azonos és Hal jelentése halogénatom — reagáltatunk.

5 (Elsőbbsége: 1980. 09. 11.)

3. Eljárás olyan α-szulfonil-oxi-keton-acetál-származékok előállítására, amelyeknek (II) általános képletében:

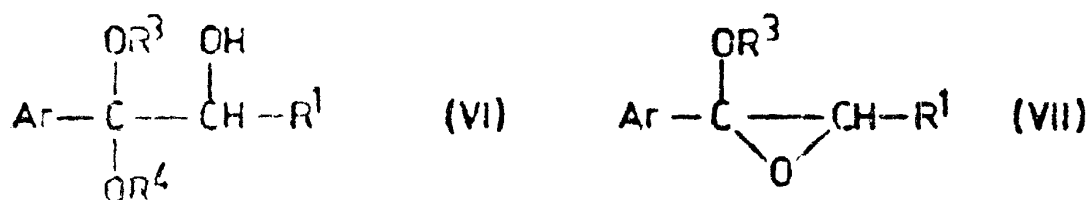
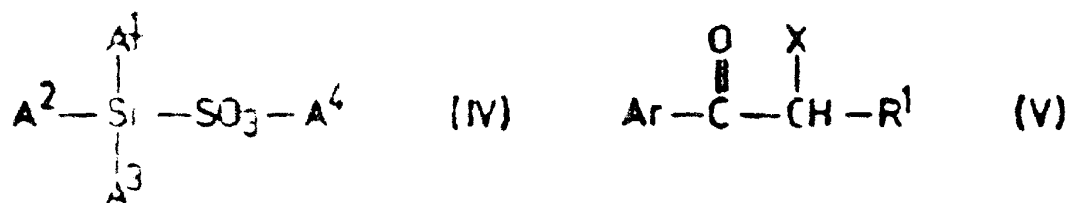
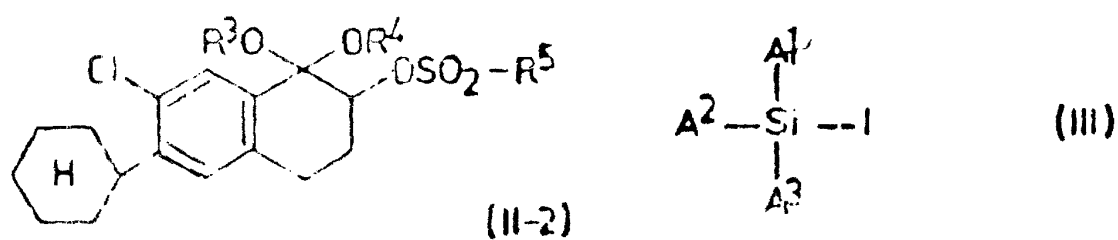
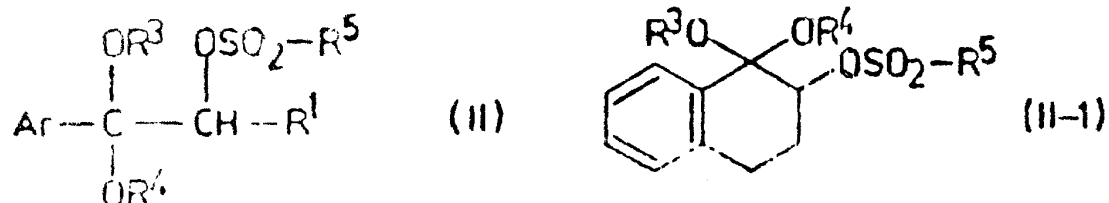
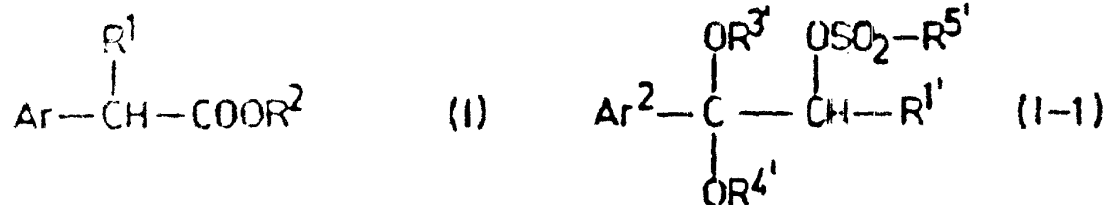
- 10 — Ar jelentése klór- vagy fluoratom-mal, fenil-, acetamido-, 2 halogénnel adott esetben helyettesített 1—4 szénatomos alkoxi-csoporttal vagy 1-oxo-2-izoidolinil-csoporttal helyettesített fenilcsoport, továbbá 2-tienil- vagy 6-metoxi-2-naftil-csoport;
 15 — R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1—4 szénatomos alkilcsoport; vagy
 20 — Ar és R¹ együttesen 1,2,3,4-tetrahidro-naftil-csoportot jelenthet;
 — R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül 1—4 szénatomos alkilcsoport, vagy együttesen 2—6 szénatomos alkilcsoport;
 25 — R⁵ jelentése 1—4 szénatomos alkil-csoport, fenil-, (1—4 szénatomos alkil)-fenil-, halogén-fenil- vagy d- vagy 1-10-kamforil-csoport;
 30 azzal jellemezve, hogy

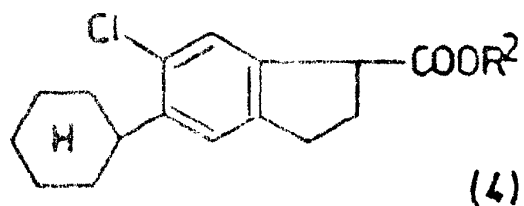
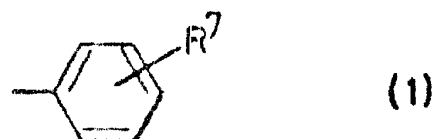
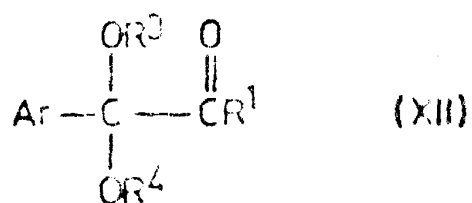
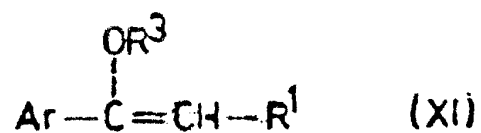
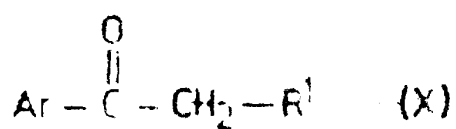
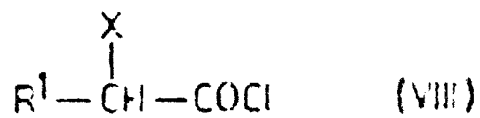
- 35 a) (V) általános képletű vegyületet — X jelentése halogénatom, Ar és R¹ jelentése a fenti — R³OM általános képletű alkálifém-alkoxiddal — a képletben R³ jelentése a fenti és M jelentése egy alkálifématom — R³OH általános képletű alkohol jelenlétében — R³ jelentése a fenti — reagáltatunk; vagy

- b) (V) általános képletű vegyületet — Ar, X és R¹ jelentése a fenti — R³OM általános képletű alkálifém-alkoxiddal — R³ és M jelentése a fenti — reagáltatunk, majd az így kapott (VII) általános képletű epoxi-vegyületet — Ar, R¹ és R³ jelentése a fenti — R⁴OH általános képletű alkohollal — R⁴ jelentése a fenti — R⁴OM alkálifém-alkoxid jelenlétében — R⁴ és M jelentése a fenti — reagáltatunk; vagy

- c) (V) általános képletű vegyületet — Ar, X és R¹ jelentése a fenti — alkálifém-glikollal reagáltatunk, majd a kapott (VI) általános képletű vegyületet — Ar, R¹, R³ és R⁴ jelentése a fenti — R⁵-SO₂-Hal vagy (R⁵-SO₂)₂O általános képletű vegyülettel — R⁵ jelentése a tárgyi körben megadottal azonos és Hal jelentése halogénatom, reagáltatunk.

(Elsőbbsége: 1980. 10. 15.)





A reakcióvázlalt

