

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65 977

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,16

Zgłoszono: 22.IV.1967 (P 120 172)

Pierwszeństwo: 17.VIII.1966 dla zastrz. 2
06.V.1966 dla zastrz. 1
Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 153/05

Opublikowano: 30.IX.1972

Współtwórcy wynalazku: Jürgen Kurz, Heinrich Kölling, Manfred Federmann

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkus (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania anilidów kwasu tionosalicylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania anilidów kwasu tionosalicylowego. Znane są niektóre anilidy kwasu tionosalicylowego z podstawnikami w pierścieniu aromatycznym składnika kwasowego (por. H. Rivier, S. Kunz, Helv. Chim. Acta 15 (1932) 376 E. Schraufstätter, W. Meiser, F. Gönnert, Z. Naturforsch. 16b (1961), 95; G. Wagner, D. Singer, Z. Chemie 3 (1963) 148; niemiecki opis patentowy nr 1 045 717).

Te znane związki nie wykazują jednak działania przeciwko przywrom, a zwłaszcza przeciwko motylicy wątrobowej (Fasciola hepatica).

Stwierdzono, że cenne właściwości chemoterapeutyczne i biologiczne mają anilidy kwasu tionosalicylowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę acylową, R₁ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy lub niższą grupę alkoksylową, R₂ oznacza atom wodoru, chlorowca niższy rodnik alkilowy lub niższą grupę alkoksylową, R₃, R₄ i R₅ mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, niższe rodniki alkilowe, grupy wodorotlenowe, niższe grupy alkoksylowe, atomy chlorowca, grupy nitrowe, chlorowcowane grupy alkilowe, grupy alkilomerkapto i acyloksylowe, X i Y mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, chlorowca albo grupy nitrowe, przy czym X i Y nie mogą jednocześnie oznaczać atomu wodoru i w przypadku, gdy X oznacza atom wodoru, Y może oznaczać tylko atom chloru lub bromu, a każdy z pod-

2

stawników R₃, R₄ i R₅ ma inne znaczenie, otrzymane sposobem według wynalazku.

Nowe związki otrzymane sposobem według wynalazku, same albo w postaci soli z nietoksycznymi nieorganicznymi albo organicznymi zasadami zwalczają wewnętrzne pasożyty, takie jak tasienice lub przywry, a z tych ostatnich zwłaszcza motylicę wątrobową. Prócz tego nowe związki i ich sole wykazują bardzo dobre działanie przeciwko mięczakom, bakteriom i nicieniom. Nowe związki wykazują również dobre działanie przeciwko fitopatogenным grzybom oraz przeciwko grzybom pasożytniczym wywołującym choroby u ludzi jak np. Trichophyton mentagrophytes, Microsporium felineum, Aspergillus niger, Penicilium commune itp.

Odpowiednimi zasadami do tworzenia soli są np. ług sodowy, ług potasowy, etanoloamina, dwuetanoloamina, piperazyna itp.

Sposobem według wynalazku nowe związki o wzorze 1 wytwarza się drogą reakcji podstawionych fenoli o ogólnym wzorze 2, w którym R, R₁, R₂, X i Y mają znaczenie wyżej podane z podstawionymi aromatycznymi olejkami gorczycznymi o ogólnym wzorze 3, w którym R₃, R₄ i R₅ mają znaczenie wyżej podane, w obecności katalizatorów Friedela-Craftsa.

Związki o wzorze 1 otrzymuje się także, jeżeli nieznane dotychczas 2-keto-4-tiono-dwuwodoroben-zoksazyny-1,3 i/ albo 2,4-dwutionodwuwodoben-zoksazyny-1,3 o ogólnym wzorze 4, w którym R₁,

R_2 , R_3 , R_4 i R_5 mają znaczenie wyżej podane, a Z oznacza atom tlenu lub siarki, hydrolizuje się w znany sposób i produkty hydrolizy ewentualnie acyluje za pomocą kwasu o ogólnym wzorze ROH, w którym R oznacza grupę acylową.

Prócz tego nowe związki o wzorze 1 wytwarza się, jeżeli imidochlorki kwasu N-fenylosalicylowego o wzorze ogólnym 5, w którym R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X i Y mają wyżej podane znaczenie, poddaje się w środowisku rozpuszczalnika, takiego jak aceton, czterowodorofuran albo dioksan reakcji z tiozwiązkami albo ich solami metali alkalicznych albo metali ziem alkalicznych o ogólnym wzorze $HS-R_6$, w którym R_6 oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego albo metalu ziem alkalicznych albo grupę dającą się łatwo odszczepiać drogą hydrolitycznego rozszczepiania wiązania $S-R_6$, taką jak grupa o wzorze 6, 7, 8 lub grupa $-SO_3H$, przy czym we wzorach tych R_7 oznacza niższy rodnik alkilowy, po czym produkty reakcji hydrolizuje się. Reakcję tę ilustruje przedstawiony na rysunku schemat, w którym podstawniki mają znaczenie wyżej podane.

Imidochlorki kwasu N-fenylosalicylowego o ogólnym wzorze 5, o ile nie są jeszcze znane, dają się otrzymać znany sposóbem przez reakcję odpowiednio podstawionych anilidów kwasu salicylowego z chlorkiem tionylu, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika takiego jak benzen, toluen, ksylen itp. ewentualnie w obecności dwumetyloformamidu jako katalizatora (por. R. Gönnert, J. Johannis, E. Schraftstätter, R. Strufe, Medizin und Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (Bergstrasse 1963, 26; opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 210 422).

Dotychczas nieznanne związki o ogólnym wzorze 4, w którym podstawniki mają znaczenie wyżej podane wykazują dobre działanie przeciwko ślimakom i robakom, a zwłaszcza przeciwko tasiemcom i przywrom, zwłaszcza przeciwko motylicy wątrobowej. Prócz tego wymienione związki wykazują działanie przeciw bakteriom, grzybom i pierwotniakom (kokecydia).

Związki o wzorze 4 są pochodnymi 3-fenilo-2-keto-4-tiono i 3-fenilo-2,4-dwutionodwuwodorobenzoksazyny-1,3 i wytwarza się je przez reakcję anilidów kwasu tionosalicylowego o ogólnym wzorze 9, w którym X , Y oraz R_1-R_5 mają wyżej podane znaczenie, ze związkami o ogólnym wzorze 10 w którym Z oznacza atom tlenu lub siarki a R_6 i R_7 mogą być takie same albo różne i oznaczają atomy chlorowca, niższe grupy alkosylowe lub alkilomerkapto, albo z chlorkiem oksalilu, z wydzielaniem 1 mola tlenu węgla i 2 moli kwasu solnego, w obojętnym rozpuszczalniku, np. benzenie, toluenie, ksylenie itp. w temperaturze od 0°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, albo też przez tionowanie związków o ogólnym wzorze 11, w którym X , Y oraz R_1-R_5 mają wyżej podane znaczenie, za pomocą pięciosiarczku fosforu.

Podane poniżej przykłady bliżej wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Anilid kwasu 3,5,4'-trójchlorotionosalicylowego.

14,7 g (0,045 mola) imidochlorku kwasu N-/4'-

-chlorofenilo-3,5-dwuchlorosalicylowego rozpuszcza się w możliwie małej ilości dioksanu. Do tego dodaje się mieszając energicznie, nasycony roztwór 15,8 g (0,65 mola) krystalicznego siarczku sodowego w wodzie. Całość miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej, potem wlewa do podwójnej ilości wody i zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym. Osad odsąca się, przemycza wodą, suszy i przekrystalizowuje z ligroiny. Temperatura topnienia produktu wynosi 142°C .

Przykład II. Postępując analogicznie do przykładu I, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/2'-chloro-4'-nitrofenilo-/5-chlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 5,2'-dwuchloro-4'-nitrothionosalicylowego o temperaturze topnienia 148°C .

Przykład III. Postępując analogicznie do przykładu I, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/2'-metylo-4'-nitro-5'-chlorofenilo-/5-chlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 5,5'-dwuchloro-2'-metylo-4'-nitrothionosalicylowego o temperaturze topnienia 169°C .

Przykład IV. Anilid kwasu 3,5,2',4',5'-pięciochlorotionosalicylowego.

Roztwór 26 g (0,065 mola) imidochlorku kwasu N-/2',4',5'-trójchlorofenilo-/3,5-dwuchlorosalicylowego i 13,6 g (0,085 mola) etyloksantogenianu potasowego w 500 ml bezwodnego acetonu ogrzewa się w ciągu 4 godzin do wrzenia. Następnie mieszaninę reakcyjną odsąca się na gorąco i z przesączu usuwa rozpuszczalnik pod próżnią. Pozostałość ogrzewa się z 500 ml 10 procentowego roztworu sody w ciągu godziny na łaźni wodnej. Potem odsąca się i przesącz zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym. Otrzymany osad odsąca się, przemycza wodą, suszy i przekrystalizowuje z czterochloru węgla. Temperatura topnienia produktu wynosi 183°C .

Przykład V. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/2'-chloro-4'-nitrofenilo-/3,5-dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5,2'-trójchloro-4'-nitrothionosalicylowego o temperaturze topnienia 160°C .

Przykład VI. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/2',6'-dwuchloro-4'-nitrofenilo-/3,5-dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5,2',6'-czterochloro-4'-nitrothionosalicylowego o temperaturze topnienia 182°C .

Przykład VII. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/2',3'-dwuchlorofenilo-/3,5-dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5,2',3'-czterochlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 196°C .

Przykład VIII. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek N-/3',5'-dwuchlorofenilo-/3,5-dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5,3',5'-czterochlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 131°C .

Przykład IX. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/2',5'-dwuchlorofenilo-/

-3,5-dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5,2',5'-czterochlorotiosalicylowego o temperaturze topnienia 196°C.

Przykład X. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/2',3'-dwuchlorofenyl-/ -3,5-dwubromosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5-dwubromo-2',3'-dwuchlorotiosalicylowego o temperaturze topnienia 150°C.

Przykład XI. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/3',5'-dwuchlorofenyl-/ -3,5-dwubromosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5-dwubromo-3',5'-dwuchlorotiosalicylowego o temperaturze topnienia 161°C.

Przykład XII. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/4'-chlorofenyl-/5-nitrosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 5-nitro-4'-chlorotiosalicylowego o temperaturze topnienia 204°C.

Przykład XIII. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/4'-chlorofenyl-/3-nitrosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3-nitro-4'-chlorotiosalicylowego o temperaturze topnienia 148°C.

Przykład XIV. Anilid kwasu 3,5,2'-trójchlorotiosalicylowego.

30 g N-/2'-chlorofenyl-/6,8-dwuchloro-2,4-dwuketodwuodorobenzoksazyny-1,3 wytworzonej z podstawionego anilidu kwasu salicylowego analogicznie do sposobu znanego podanego w Z. Chemie 3 (1963), 148 i w belkijskim opisie patentowym nr 604 159, miesza się z 19 g pięciosiarczku fosforu i podgrzewa w ciągu 30 minut do temperatury 200°C. Powstającą przy tym mieszaninę składającą się z N-/2'-chlorofenyl-/6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuodorobenzoksazyny-1,3 i N-/2'-chlorofenyl-/6,8-dwuchloro-2,4-dwutionodwuodorobenzoksazyny-1,3 rozpuszcza się w 400 ml wrzącego dioksanu i do roztworu tego dodaje się w temperaturze 80°C 400 ml normalnego roztworu ługu potasowego. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w ciągu godziny na łaźni wodnej. Po ochłodzeniu odsącza się i przesącza zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym. Otrzymany osad odsącza się, przemywa wodą, suszy i przekrystalizowuje z czterochloru węgla. Temperatura topnienia produktu wynosi 117°C.

Przykład XV. Postępując analogicznie do przykładu XIV, lecz stosując jako związek wyjściowy N-/2',4'-dwuchlorofenyl-/6,8-dwuchloro-2,4-dwuketodwuodorobenzoksazynę otrzymuje się anilid kwasu 3,5,2',4'-czterochlorotiosalicylowego o temperaturze topnienia 172°C.

Przykład XVI. Postępując analogicznie do przykładu XIV, lecz stosując jako związek wyjściowy N-/4'-metoksyfenyl-/6,8-dwuchloro-2,4-dwuketodwuodorobenzoksazynę otrzymuje się anilid kwasu 3,5-dwuchloro-4'-metoksytiosalicylowego o temperaturze topnienia 140°C.

Przykład XVII. Postępując analogicznie do przykładu XIV, lecz stosując jako związek wyjściowy N-/4'-etoksyfenyl-/6,8-dwuchloro-2,4-dwu-

ketodwuodorobenzoksazynę otrzymuje się anilid kwasu 3,5-dwuchloro-4'-etoksytiosalicylowego o temperaturze topnienia 148°C.

Przykład XVIII. Anilid kwasu 3,5,3'-trójchlorotiosalicylowego.

Miesza się 16,3 g (0,1 mola) 2,4-dwuchlorofenolu i 16,9 g olejku gorczycznego podstawionego rodnikiem 3-chlorofenylowym i dodaje 25 g drobno sproszkowanego chlorku glinowego, po czym ogrzewa w ciągu 24 godzin do temperatury 60°C. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną rozkłada się lodem i kwasem solnym, wodę dekantuje się i pozostałość przerabia raz jeszcze z rozcieńczonym ługiem sodowym, odsącza i przesącza zakwasza kwasem octowym. Otrzymany osad odsącza się, przemywa wodą i przekrystalizowuje z 80 procentowego alkoholu. Temperatura topnienia produktu wynosi 134°C.

Przykład XIX. Postępując analogicznie do przykładu XVIII, lecz stosując jako związki wyjściowe 2,4-dwuchlorofenol i olejek gorczyczny podstawiony rodnikiem 3,4-dwuchlorofenylowym otrzymuje się anilid kwasu 3,5,3',4'-czterochlorotiosalicylowego o temperaturze topnienia 136°C.

Przykład XX. Postępując analogicznie do przykładu XVIII i stosując jako związki wyjściowe 3,5-dwubromofenol i olejek gorczyczny podstawiony rodnikiem 4-bromofenylowym otrzymuje się anilid kwasu 3,5,4'-trójbromotiosalicylowego o temperaturze topnienia 132°C.

Przykład XXI. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/3'-chloro-4-metylofenyl-/3,5-dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5,3'-trójchloro-4-metylotiosalicylowego o temperaturze topnienia 138°C.

Przykład XXII. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/3',4'-dwumetylofenyl-/3,5-dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid 3,5,4'-trójchloro-3'-metylotiosalicylowego o temperaturze topnienia 127°C.

Przykład XXIII. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/3',4'-dwumetylofenyl-/3,5-dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5-dwuchloro-3',4'-dwumetylotiosalicylowego o temperaturze topnienia 140°C.

Przykład XXIV. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/3',5'-bis-trójfluorometylofenyl-/3,5-dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5-dwuchloro-3',5'-bis-trójfluorometylotiosalicylowego o temperaturze topnienia 164°C.

Przykład XXV. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-fenyl-/3,5-dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5-dwuchlorotiosalicylowego o temperaturze topnienia 136°C.

Przykład XXVI. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/4'-chlorofenyl-/3,5-dwubromosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu

Przykład XLV. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/3',4'-dwuchlorofenyl/-3-nitrosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu

3-nitro-3',4'-dwuchlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 149°C.

Przykład XLVI. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/2',4',5'-trójchlorofenyl-3-nitrosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3-nitro-2',4',5'-trójchlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 191°C.

Przykład XLVII. Postępując analogicznie do przykładu IV, lecz stosując jako związek wyjściowy imidochlorek kwasu N-/2'-metylo-4'-chlorofenyl-3-nitrosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3-nitro-2'-metylo-4'-chlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 174°C.

Przykład XLVIII. Analogicznie jak w przykładzie XXXIII z anilidu kwasu 3,5-dwuchloro-3',5'-bis-trójfluorometylotionosalicylowego i z chlorku acetylu otrzymuje się 2-acetoksy-3,5-dwuchloro- N-/3',5'-bis-trójfluorometylofenyl- /-tionobenzamid o temperaturze topnienia 129°C.

Przykład XLIX. Analogicznie jak w przykładzie XXXIII z anilidu kwasu 3',4'-dwubromo-5-chlorotionosalicylowego i z chlorku acetylu otrzymuje się 2-acetoksy-3-bromo-5-chloro-N/4'-bromofenyl- /-tionobenzamid o temperaturze topnienia 181°C.

Przykład L. Analogicznie do przykładu XXXIII z anilidu kwasu 3,5-dwubromo-3',5'-trójfluorometylotionosalicylowego i z chlorku acetylu otrzymuje się 2-acetoksy-3,5-dwubromo-N-/3',5'-bis-trójfluorometylofenyl- /-tionobenzamid o temperaturze topnienia 139°C.

Przykład LI. Anilid kwasu 3,5-dwuchloro-4'-bromotionosalicylowego.

95 g (0,25 mola) imidochlorku kwasu N-/4'-bromofenyl-3,5-dwuchlorosalicylowego i 30 g (0,3 mola) tiooctanu sodowego w 250 ml bezwodnego acetonu ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając, w ciągu 12 godzin. Mieszaninę reakcyjną filtruje się, rozpuszczalnik usuwa pod próżnią i pozostałość ogrzewa na łaźni parowej z 1200 ml n roztworu wodnego KOH w ciągu pół godziny. Po ochłodzeniu całość filtruje się, klarowny przesącz nastawia się za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego do odczynu kwaśnego wobec wskaźnika Kongo i wytrącony produkt reakcji przekształca z toluenu. Temperatura topnienia 164–165°C.

Przykład LII. Anilid kwasu 3,5,4'-trójchloro-3'-hydroksytionosalicylowego.

98 g (0,25 mola) imidochlorku kwasu N-3'-acetoksy-4'-chlorofenyl-3,5-dwuchlorosalicylowego i 48 g (0,3 mola) etyloksantogenianu potasowego w 1000 ml bezwodnego acetonu ogrzewa się, mieszając, do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 15 godzin. Mieszaninę reakcyjną filtruje się, rozpuszczalnik usuwa pod próżnią, roztwór pozostałości w 500 ml dioksanu ogrzewa się do temperatury 80°C z 1000 ml n wodnego roztworu KOH i utrzymuje jeszcze pół godziny w tej temperaturze. Po odsączeniu roztworu reakcyjnego i po dodaniu rozcieńczonego kwasu solnego do odczynu kwaśnego wobec wskaźnika Kongo wydziela się produkt reakcji zazwyczaj jako ciemnobrunatny olej, który zaraz rozpuszcza się w eterze.

Po odparowaniu roztworu eterowego przez wy-

gotowanie pozostałości z nadmiaru 10 procentowego wodnego roztworu sody można produkt reakcji tak dalece oddzielić od oleistych zanieczyszczeń, że przy zakwaszaniu sklarowanego węglem roztworu sody oczekiwany produkt wydziela się w postaci krystalicznej. Produkt ten przekształcony z toluenu o żółto zabarwionych kryształach posiada temperaturę topnienia 168°C.

Przykład LIII. Analogicznie jak w przykładzie LII z imidochlorku kwasu N-2'-chloro-4'-acetoksyfenyl-3,5-dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5,2'-trójchloro-4'-hydroksytionosalicylowego o temperaturze topnienia 160°C.

Przykład LIV. Analogicznie jak w przykładzie XXXIII z anilidu kwasu 3,5,4'-trójchloro-2'-metylotionosalicylowego i z chlorku acetylu otrzymuje się 2-acetoksy-3,5-dwuchloro-N-2'-metylo-4'-chlorofenyl- /-tionobenzamid o temperaturze topnienia 180°C.

Przykład LV. Postępując analogicznie do przykładu XXXIII, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,4'-dwubromo-5-chlorotionosalicylowego i chlorek β-fenylpropionylu otrzymuje się z 2-β-fenylpropionylloksy-3-bromo-5-chloro-N-/4'-bromofenyl- /-tionobenzamid o temperaturze topnienia 146°C.

Przykład LVI. Postępując analogicznie do przykładu XXXIII, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,4'-dwubromo-5-chlorotionosalicylowego i chlorek lauroilu otrzymuje się 2-lauroiloksy-3-bromo-5-chloro-N-/4'-bromofenyl- /-tionobenzamid o temperaturze topnienia 100°C.

Przykład LVII. Postępując analogicznie do przykładu XXXIII, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,4'-dwubromo-5-chlorotionosalicylowego i chlorek piwaloilu otrzymuje się 2-piwaloiloksy-3-bromo-5-chloro-N-/4'-bromofenyl- /-tionobenzamid o temperaturze topnienia 180°C.

Przykład LVIII. Postępując analogicznie do przykładu XXXIII, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,4'-dwubromo-5-chlorotionosalicylowego i chlorek kwasu metanosulfonowego otrzymuje się 2-metanosulfonyloksy-3-bromo-5-chloro-N-/4'-bromofenyl- /-tionobenzamid o temperaturze topnienia 206°C.

Przykład LIX. Do zawiesiny składającej się z 33,2 g (0,1 mola) anilidu kwasu 3,5,4'-trójchlorotionosalicylowego i z 1 g metanolu sodowego w 200 ml suchego toluenu wkrapla się, mieszając, w temperaturze pokojowej 7,1 g (0,1 mola) izocyjanianu etylu rozcieńczonego małą ilością suchego toluenu i całość ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 8 godzin. Po ochłodzeniu produkt reakcji odessa się i otrzymany 2-/N'-etylokarbaminoiloksy-3,5-dwuchloro-N-/4'-chlorofenyl- /-tionobenzamid przekształca z toluenu, otrzymując produkt o temperaturze topnienia 163°C z rozkładem.

Przykład LX. Analogicznie jak w przykładzie LIX z anilidu kwasu 3,4'-dwubromo-5-chlorotionosalicylowego i izocyjanianu etylu otrzymuje się 2-/N'-etylokarbaminoiloksy-3-bromo-5-chloro-N-/4'-bromofenyl- /-tionobenzamid o temperaturze topnienia 165°C z rozkładem.

Przykład LXI. Anilid kwasu 3,5,2'-trójchlorotionosalicylowego.

30 g N-/2'-chlorofenyl- /-6,8-dwuchloro-2-keto-4-

-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3 rozpuszcza się w 400 ml wrzącego dioksanu. Wrzący roztwór rozprowadza się w 400 ml ciepłego normalnego ługu potasowego o temperaturze około 80°C, po czym ogrzewa się jeszcze w ciągu 1 godziny na łaźni wodnej. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną odsącza się i przesącz zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym. Otrzymany osad odsącza się, przemywa wodą, suszy i przekrystalizowuje z czterochlorku węgla. Temperatura topnienia produktu wynosi 117°C.

Analogicznie wytwarza się następujące związki:
Z N-2',4'-dwuchlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5,2',4'-czterochlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 172°C.

Z N-/4'-metoksyfenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5-dwuchloro-4-metoksytionosalicylowego o temperaturze topnienia 140°C.

Z N-4'-etoksyfenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5-dwuchloro-4'-etoksytionosalicylowego o temperaturze topnienia 148°C;

Z N-/2',5'-dwuchlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5,2',5'-czterochlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 196°C;

Z N-/4'-chlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5,4'-trójchlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 142°C.

Z N-/2',4',5'-trójchlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5,2',4',5'-pięciochlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 183°C.

Z N-/3',4'-dwuchlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5,3',4'-czterochlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 136°C.

Z N-3',5'-bis-trójfluorometylofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5-dwuchloro-3',5'-bis-trójfluorometylotionosalicylowego o temperaturze topnienia 164°C.

Z N-/2'-metylo-4'-chlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5,4'-trójchloro-2'-metylotionosalicylowego o temperaturze topnienia 180°C.

Z N-/3',5'-bis-fluorometylofenylo/-6,8-dwubromo-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5-dwubromo-3',5'-bis-trójfluorometylotionosalicylowego o temperaturze topnienia 155°C.

Z N-/4'-chlorofenylo/-6,8-dwubromo-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5-dwubromo-4'-chlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 157°C.

Z N-4'-bromofenylo/-6-chloro-8-bromo-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,4'-dwubromo-5-chlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 154°C.

Z N-/4'-bromofenylo/-6,8-dwubromo-7-metylo-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5,4'-trójbromo-4-metylo-tionosalicylowego o temperaturze topnienia 144°C.

Z N-/3',4'-dwuchlorofenylo/-6,8-dwubromo-7-mety-

lo-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5-dwubromo-4-metylo-3',4'-dwuchlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 173°C.
Z N-/3'-trójfluorometylofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5-dwuchloro-3'-trójfluorometylotionosalicylowego o temperaturze topnienia 121°C.

Z N-/2'-trójfluorometylofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5-dwuchloro-2'-trójfluorometylotionosalicylowego o temperaturze topnienia 115°C.

Z N-/4'-bromofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5-dwuwodoro-4'-bromotionosalicylowego o temperaturze topnienia 164—165°C.

Z N-/4'-chlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2,4-dwutionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5,4'-trójchlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 142°C.

Z N-/2'-metylo-4'-chlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2,4-dwutionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5,4'-trójchloro-2'-metylotionosalicylowego o temperaturze topnienia 180°C.

Z N-/3',4'-dwuchlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2,4-dwutionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5,3',4'-czterochlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 136°C.

Z N-/4'-bromofenylo/-6-chloro-8-bromo-2,4-dwutionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,4'-dwubromo-5-chlorotionosalicylowego o temperaturze topnienia 154°C.

Z N-/3',5'-bis-trójfluorometylofenylo/-6,8-dwuchloro-2,4-dwutionodwuwodorobenzoksazyny-1,3: anilid kwasu 3,5-dwuchloro-3',5'-bis-trójfluorometylotionosalicylowego o temperaturze topnienia 164°C.

Przykład LXII. 3-/4'-chlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyny-1,3.

Do zawiesiny 66,4 g (0,2 mola) anilidu kwasu 3,5,4'-trójchlorotionosalicylowego w 200 ml suchego toluenu wkrapla się, mieszając, w temperaturze 60—70°C 20 g (0,22 mola) chlorku oksalilu, otrzymany roztwór miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia, a po ochłodzeniu wydzielony osad odsysa się i przekrystalizowuje z dwumetyloformamidu. Temperatura topnienia produktu wynosi 277°C.

Przykład LXIII. Postępując analogicznie do przykładu LXII, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,5,2',5'-czterochlorotionosalicylowego i chlorek aksalilu otrzymuje się /2',5'-dwuchlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazynę-1,3 o temperaturze topnienia 211°C.

Przykład LXIV. Postępując analogicznie do przykładu LXII, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,5,3',4'-czterochlorotionosalicylowego i chlorek oksalilu otrzymuje się /3',4'-dwuchlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazynę-1,3 o temperaturze topnienia 239°C.

Przykład LXV. Postępując analogicznie do przykładu LXII, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,5,2',4',5'-pięciochlorotionosalicylowego i chlorek oksalilu otrzymuje się /2',4',5'-trójchlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-

-tionodwuwodorobenzoksazyne, 1,3 o temperaturze topnienia 203°C.

Przykład LXVI. 3-/3',5'-bis-trójfлуorometylofenylo/ -6,8-dwuchloro -2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyne-1,3

Do roztworu 43 g (0,1 mola) anilidu kwasu 3,5-dwuchloro- 3',5'-bis-trójfлуorometylo-tionosalicylowego w 250 ml toluenu i 7,9 g (0,1 mola) pirydyny wkrapla się powoli mieszając 10,8 g (0,1 mola) chloromrówczan etylu w temperaturze pokojowej, po czym roztwór miesza się dalej w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia. Następnie rozpuszczalnik oddestylowuje się pod próżnią, pozostałość ekstrahuje wodą i przekrystalizowuje z alkoholu. Temperatura topnienia produktu wynosi 190°C.

Przykład LXVII. Postępując analogicznie do przykładu LXVI, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,5-dwubromo-3',5'-bis-trójfлуorometylo-tionosalicylowego i chloromrówczan etylu otrzymuje się 3-/3',5'-bis-trójfлуorometylofenylo/ -6,8-dwubromo-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyne-1,3 o temperaturze topnienia 210°C.

Przykład LXVIII. Postępując analogicznie do przykładu LXVI, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,5,4'-trójlchloro-2'-metylotionosalicylowego i chloromrówczan etylu otrzymuje się 3-/2'-metylo-4'-chlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyne-1,3, o temperaturze topnienia 240°C.

Przykład LXIX. Postępując analogicznie do przykładu LXVI, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,5-dwubromo-4'-chlorotionosalicylowego i chloromrówczan etylu otrzymuje się 3-/4'-chlorofenylo/ -6,8-dwubromo- 2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyne-1,3 o temperaturze topnienia 314°C.

Przykład LXX. Postępując analogicznie do przykładu LXVI, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,4'-dwubromo-5-chlorotionosalicylowego i chloromrówczan etylu otrzymuje się 3-/4'-bromofenylo/-6-chloro-8-bromo-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyne-1,3 o temperaturze topnienia 299°C.

Przykład LXXI. Postępując analogicznie do przykładu LXVI, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,5,4'-trójbromo-4-metylotionosalicylowego i chloromrówczan etylu otrzymuje się 3-/4'-bromofenylo/6,8-dwubromo-7-metylo-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyne-1,3 o temperaturze topnienia 281°C.

Przykład LXXII. Postępując analogicznie do przykładu LXVI, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,5-dwubromo-4-metylo-3',4'-dwuchlorotionosalicylowego i chloromrówczan etylu otrzymuje się 3-/3',4'-dwuchlorofenylo/-6,8-dwubromo-7-metylo-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyne-1,3 o temperaturze topnienia 284°C.

Przykład LXXIII. Postępując analogicznie do przykładu LXVI, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,5-dwuchloro-3'-trójfлуorometylo-tionosalicylowego i chloromrówczan etylu otrzymuje się 3-/3'-trójfлуorometylofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyne-1,3 o temperaturze topnienia 215°C.

Przykład LXXIV. Postępując analogicznie

do przykładu LXVI, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,5-dwuchloro-2'-trójfлуorometylo-tionosalicylowego i chloromrówczan etylu otrzymuje się 3-/2'-trójfлуorometylofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuwodorobenzoksazyne-1,3 o temperaturze topnienia 175°C.

Przykład LXXV. Postępując analogicznie do przykładu LXVI, lecz stosując jako związki wyjściowe anilid kwasu 3,5-dwuchloro-4'-bromotionosalicylowego i chloromrówczan etylu otrzymuje się 3-/4'-bromofenylo/- 6,8-dwuchloro-2-keto- 4-tionodwuwodorobenzoksazyne, 1,3 o temperaturze topnienia 286—287°C.

Przykład LXXVI. 3-/4'-chlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2,4-dwutionodwuwodorobenzoksazyne-1,3.

Do zawiesiny 33,2 g (0,1 mola) anilidu kwasu 3,5,4'-trójlchlorotionosalicylowego w 250 ml suchego toluenu dodaje się 20,2 g (0,2 mola) trójetylaminy i gdy przejściowo powstaje klarowny roztwór, po wytrąceniu się soli trójetylaminy wkrapla się w temperaturze pokojowej powoli 11,5 g (0,1 mola) tiofosgeny rozcieńczonego małą ilością suchego toluenu. Całość miesza się jeszcze w ciągu 20 godzin w temperaturze pokojowej, następnie ogrzewa krótko do wrzenia, odsysa na gorąco od części nierozpuszczalnych, przesącz ochładza i wytrącony osad przekrystalizowuje z chlorobenzenu. Temperatura topnienia produktu wynosi 184°C.

Przykład LXXVII. Analogicznie jak w przykładzie LXXVI z anilidu kwasu 3,5,4'-trójlchloro-2'-metylotionosalicylowego i tiofosgeny otrzymuje się 3-/2'-metylo-4'-chlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2,4-dwutionodwuwodorobenzoksazyne-1,3. Po 20-godzinnym mieszanu w temperaturze pokojowej mieszaninę reakcyjną korzystnie odsysa się na zimno i przesącz zagęszcza do połowy objętości pod próżnią. Produkt przekrystalizowany z toluenu posiada temperaturę topnienia 190°C.

Przykład LXXVIII. Analogicznie jak w przykładzie LXXVII z anilidu kwasu 3,5,3',4'-czterochlorotionosalicylowego i tionofosgeny otrzymuje się 3-/3',4'-dwuchlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2,4-dwutionodwuwodorobenzoksazyne-1,3. Dla uzyskania lepszej wydajności wskazane jest pozostałość na nuczny wymieszać z wodą i połączyć część nierozpuszczalną z ilością otrzymaną z przesączu. Produkt przekrystalizowany z toluenu topnieje w temperaturze 180°C.

Przykład LXXIX. Analogicznie jak w przykładzie LXXVI z anilidu kwasu 3,4'-dwubromo-5-chlorotionosalicylowego i tiofosgeny otrzymuje się 3-/4'-bromofenylo/-6-chloro-8-bromo- 2,4-dwutionodwuhydrobenzoksazyne-1,3. Jeżeli po ochłodzeniu przesączu nie tworzy się osad w dostatecznej ilości, należy analogicznie jak w przykładzie LXXVII zagęścić objętość przesączu pod próżnią. Produkt przekrystalizowany z toluenu topnieje w temperaturze 191°C.

Przykład LXXX. Analogicznie jak w przykładzie LXXVI 43,4 g (0,1 mola) anilidu kwasu 3,5-dwuchloro- 3',5'-bis-trójfлуorometylo-tionosalicylowego zawiesza się w 300 ml suchego toluenu i mieszając, po dodaniu 0,2 mola trójetylaminy i 0,1 mola tiofosgeny ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 godzin. Potem mie-

szaninę reakcyjną odsysa się na gorąco, przesącz odparowuje pod próżnią do suchości i pozostałość przekrystalizowuje z cykloheksanu. Otrzymuje się 3-/3',5'-bis-trój-fluorometylofenylo/- 6,8-dwuchloro-2,4-dwutionodwuodorobenzoksazyne-1,3 o temperaturze topnienia 152°C.

Przykład LXXXI. 3-/4'-bromofenylo/-6-chloro- 8-bromo-2-keto- 4-tionodwuodorobenzoksazyne-1,3.

Do zawiesiny 42,1 g (0,1 mola) anilidu kwasu 3,4'-dwubromo-5-chlorotiosalicylowego w 300 ml suchego toluenu dodaje się w temperaturze pokojowej 20,2 g (0,2 mola) trójetyloaminy i po wytrąceniu się soli trójetyloaminy z uprzednio klarownego roztworu wkrapla się 10 g (0,1 mola) fosgeny rozpuszczonego w 50 ml suchego toluenu. Po 20-godzinny mieszaniu w temperaturze pokojowej mieszaninę reakcyjną ogrzewa się krótko do wrzenia, odsysa na gorąco części nierozpuszczalne i po ochłodzeniu przesącza wydzielony osad przekrystalizowuje z chlorobenzenu. Temperatura topnienia produktu wynosi 299°C.

Przykład LXXXII. Analogicznie jak w przykładzie LXXXI z anilidu kwasu 3,5,4'-trójchlorotiosalicylowego i fosgeny w obecności trójetyloaminy otrzymuje się 3-/4'-chlorofenylo/-6,8-dwuchloro-2-keto-4-tionodwuodorobenzoksazyne-1,3 o temperaturze topnienia 277°C.

Zastrzeżenia patentowe

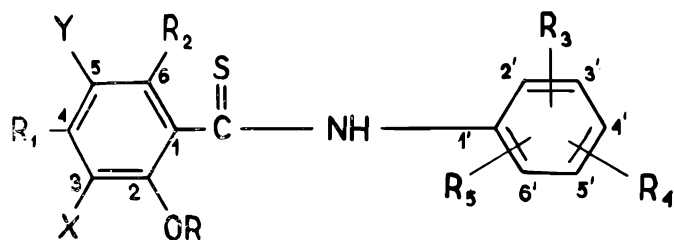
1. Sposób wytwarzania anilidów kwasu tionosalicylowego o wzorze 1, w którym R oznacza atom lub grupę acylową, R₁ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy lub niższą grupę alkoksylową, R₂ oznacza atom wodoru, chlorowca, niższy rodnik alkilowy lub niższą grupę alkoksylową, R₃, R₄ i R₅ mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, niższe rodniki alkilowe, grupy hydroksylowe, niższe grupy alkoksylowe, atomy chlorowca, grupy nitrowe, chlorowcowane grupy alkilowe, grupy alkilomerkapto lub acyloksylowe, X i Y mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, chlorowca lub grupy nitrowe, przy czym

X i Y nie mogą równocześnie oznaczać atomu wodoru i w przypadku gdy X oznacza atom wodoru, Y może oznaczać tylko atom chloru lub bromu, a każdy z podstawników R₃, R₄ i R₅ ma inne znaczenie, **znamienny tym**, że podstawione fenole o ogólnym wzorze 2 w którym R, R₁, R₂, X i Y mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z podstawionymi aromatycznymi olejkami gorczycznymi o ogólnym wzorze 3, w którym R₃, R₄ i R₅ mają wyżej podane znaczenie, w obecności katalizatorów Friedela-Craftsa, albo 2-keto-4-tionodwuodorobenzoksazyne-1,3 i/ albo 2,4-dwutionodwuodorobenzoksazyne-1,3 o ogólnym wzorze 4 w którym R₁, R₂, R₃, R₄ i R₅, X i Y mają znaczenie wyżej podane, a Z oznacza atom tlenu lub siarki, hydrolizuje się w znany sposób i produkty hydrolizy ewentualnie acyluje za pomocą kwasu o ogólnym wzorze ROH, w którym R oznacza grupę acylową, albo imidochlorki kwasu N-fenylosalicylowego o ogólnym wzorze 5, w którym R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X i Y mają znaczenie wyżej podane, poddaje się w środowisku rozpuszczalnika reakcji z tiozwiązkami albo ich solami metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych o ogólnym wzorze HSR₆, w którym R₆ oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, albo grupę dającą się łatwo odszczepiać drogą hydrolitycznego rozszczepiania wiązania S-R₆ i produkty reakcji poddaje hydrolizie.

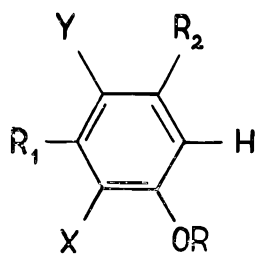
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrolizuje się pochodne 3-fenylo-2-keto-4-tiono- i 3-fenylo-2,4-dwutionodwuodorobenzoksazyne-1,3 o wzorze 4, w którym podstawniki mają znaczenie podane w 1 zastrz., otrzymane przez reakcję anilidu kwasu tionosalicylowego o ogólnym wzorze 9, w którym R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X i Y mają znaczenie w 1 zastrz., w objętym rozpuszczalniku ze związkiem o ogólnym wzorze 10, w którym Z oznacza atom tlenu lub siarki, a R₆ i R₇ mogą być takie same albo różne i oznaczają atomy chlorowca, niższe grupy alkoksylowe lub alkilomerkapto, albo z chlorkiem oksalilu albo przez tionowanie związków o ogólnym wzorze 11, w którym podstawniki X i Y oraz R₁-R₅ mają znaczenie podane w 1 zastrz., za pomocą pięciosiarczku fosforu.

Errata

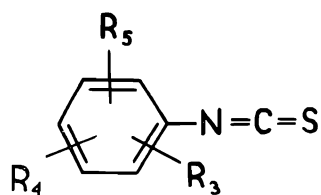
łam	wiersz	jest	powinno być
2	29	2,4-dwutionodwuodobenze	2,4-dwutionodwuodorobenzo-
5	36	i podgrzewa	i podgrzewa
6	39	N-/3',4'-dwumetylofenylo-	N-3'-metylo-4'-chlorofenylo/
6	41	3,5,4'-trójchloro-	kwasu 3,5,4'-trójchloro-
8	6	-chloro-5'-metylofeno/-3,5-dwu-chlorosalicylowego	-chloro-5'-metylofenylo/-3,5 dwuchlorosalicylowego otrzymuje się anilid kwasu 3,5,4'-trójchloro-2-metylomerkapto-5'-metylotiosalicylowego
10	24	otrzymuje się z 2-β-fenylo...	otrzymuje się 2-β-fenylo...
12	14	-dwuwodoro-4-	-dwuchloro-4-
13	1	-tionodwuodorobenzoksazyne,	-4-tionodwuodorobenzoksazyne
15	35	lub grupę acylową,	wodoru lub grupę acylową,
16	37	znaczenie w 1 zastrz., w objętym rozpuszczalniku	znaczenie podane w 1 zastrz., w obojętnym rozpuszczalniku



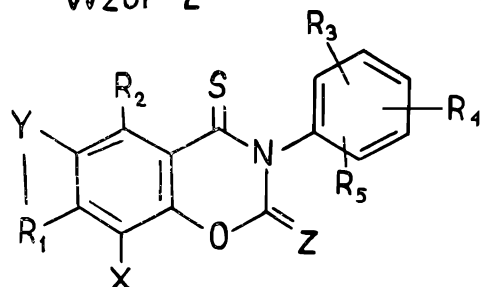
Wzór 1



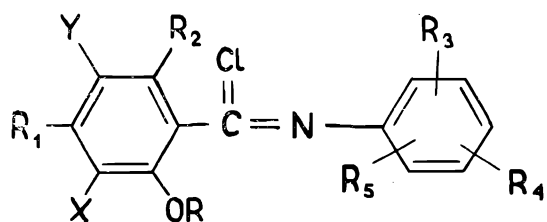
Wzór 2



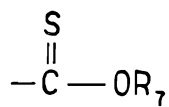
Wzór 3



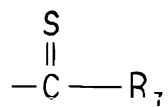
Wzór 4



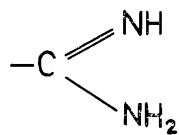
Wzór 5



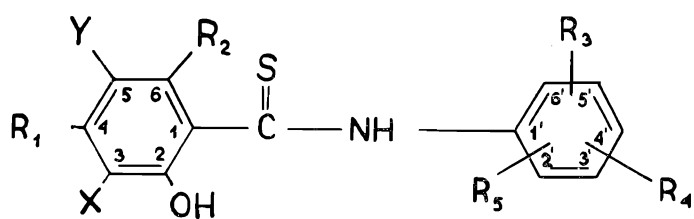
Wzór 6



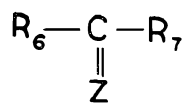
Wzór 7



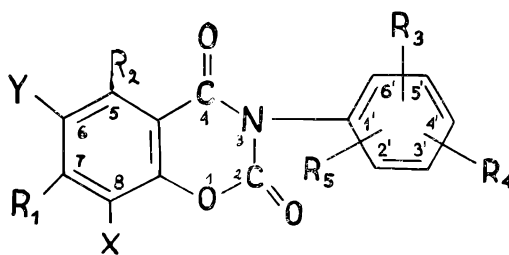
Wzór 8



Wzór 9



Wzór 10



Wzór 11