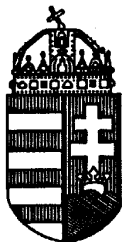


(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés száma: 4607/88

(22) A bejelentés napja: 1988. 09. 07.

(30) Elsőbbségi adatok:

8721706 1987. 09. 15. GB

8801485 1988. 01. 22. GB

8806317 1988. 03. 17. GB

8814734 1988. 06. 21. GB

(40) A közzététel napja: 1989. 03. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1991. 04. 28. SZKV 91/4.

(11) Lajstromszám:

202 820 B

(51) Int. Cl⁵

C 07 C 69/734

C 07 D 521/00

A 01 N 31/14

A 01 N 43/00

(72) Feltalálók:

ANTHONY, Vivienne Margaret, HEANEY, Stephen Paul,
BEAUTEMEN, Kevin, CLOUGH, John Martin, CROWLEY,
Patrick Jelf, GODFREY, Christopher Richard Ayles, DE FRAINE,
Paul John, Bracknell-Berkshire, BUCKLEY, Alan John,
HUTCHINGS, Michael Gordon, FERGUSON, Ian, Blackley-
Manchester (GB)

(73) Szabadalmaz:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC,
London (GB)

(54) **Hatóanyagként propénkarbonsav-származékokat tartalmazó fungicid
készítmények és eljárás a hatóanyagok előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti fungicid kompozíciók hatóanya-
gokként 0,0005–60 tömeg% (I) általános képletű pro-
pénkarbonsav-származékot tartalmaznak – a képletben
A hidrogénatomot, halogénatomot vagy 1–4 szén-
atomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, hidroxil-,
fenoxi- vagy (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-cso-
portot jelent,

B és E hidrogénatomot jelent,

K oxigénatomot vagy kénatomot jelent,

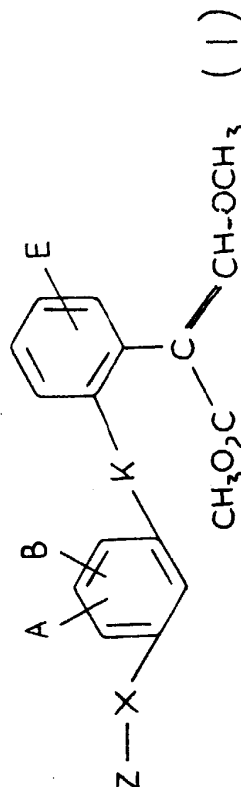
X jelentése O, S(O)_m, NH, NR¹, CH₂, CHR², CO,
CH₂CH₂, CH=CH, OCH₂, (CH₂)_mO, CHR¹O,
OCH₂O, S(O)_nCH₂, S(O)CH₂O, NR¹CH₂, COO,
OOC, SO₂O, COCH₂O, COCHR¹O, CONH,
NHCO, NHSO₂, COS, SCO, N=N, CH₂OCO,
CH₂SCO, CH₂NHCO, CH₂ON=CH, OCH₂CH₂O,
NR¹N=CH, CH₂OCONH, CH=CHCH₂O,
(R²)₂P⁺CH₂Q⁻, N(COR¹, N=CH, CH(OH), CO₂CH₂,
SCH₂O, NR¹CO, S(O)_nNH vagy CONR¹ képletű
csoport, amelyekben R¹ 1–4 szénatomos alkilcso-
portot, R² fenilcsoportot és Q halogénid iont jelent,
n értéke 0, 1 vagy 2, és m értéke 1, 2, 3, 4 vagy 5,
és

Z adott esetben szubsztituált aromás vagy hetero-
aromás csoportot jelent,

de ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és K és X oxigén-
atomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő lehet –,
hordozó-, hígító- és/vagy egyéb segédanyagokkal együtt.

A találmány tárgya továbbá eljárás az (I) általános
képletű vegyületek előállítására.

A leírás terjedelme: 57 oldal, 16 rajz



HU 202 820 B

A találmány hatóanyagokként propénkarbonsav-származékokat tartalmazó fungicid – elsősorban növényeken élősködő gombákkal szemben hatásos – készítményekre vonatkozik. A találmány tárgya továbbá eljárás a készítmények hatóanyagaiként részben felhasználható propénkarbonsav-származékok előállítására.

A 178 826 sz. európai szabadalmi bejelentés fungicid hatással rendelkező propénkarbonsav-származékokat, köztük (E)-2-(2-/3-fenoxi-fenoxi/-fenil)-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter ismert.

A találmány szerinti fungicid készítmények hatóanyagokként (I) általános képletű propénkarbonsav-származékokat, illetve azok sztereoizomerjeit tartalmazza – a képletben

A hidrogénatomot, halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxycsoportot, hidroxilcsoportot, fenoxycsoportot vagy (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot jelent,

B és E hidrogénatomot jelent,

K oxigénatomot vagy kénatomot jelent,

X jelentése O , $S(O)_n$, NH , NR^1 , CH_2 , CHR^2 , CO , CH_2CH_2 , $CH=CH$, OCH_2 , $(CH_2)_nO$, CHR^1O , OCH_2O , $S(O)_nCH_2$, $S(O)CH_2O$, NR^1CH_2 , COO , OO , SO_2O , $COCH_2O$, $COCHR^1O$, $CONH$, $NHCO$, $NHSO_2$, COS , SCO , $N=N$, CH_2OCO , CH_2SCO , CH_2NHCO , $CH_2ON=CH$, OCH_2CH_2O , $NR^1N=CH$, CH_2OCONH , $CH=CHCH_2O$, $(R^2)_3P^+CH_2Q^-$, $N(COR^1)$, $N=CH$, $CH(OH)$, CO_2CH_2 , SCH_2O , NR^1CO , $S(O)_2NH$ vagy $CONR^1$ képletű csoport, amelyekben

R^1 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,

R^2 fenilcsoportot jelent,

n értéke 0, 1 vagy 2,

m értéke 1, 2, 3, 4 vagy 5, és

Q halogenid aniont jelent, és

Z jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1-(1–4 szénatomos alkoxi/-karbonil)-2-(1–4 szénatomos alkoxi)-vinil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkoxi- vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; naftilcsoport; kinolinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, halogén-, nitro-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-amino- vagy di-(1–4 szénatomos alkil-szulfonil)-amino-csoporttal monoszubsztituált, vagy trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano- vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal diszubsztituált, vagy egy nitrocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano-, di-(1–4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1–4 szénatomos alkil-csoporttal triszubsztituált piridinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, ciano-, nitro-, fenil- vagy 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal mono-, di-

vagy triszubsztituált, vagy egy halogénatommal és egy monohalogénezett 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkil- vagy 1–4 szénatomos alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált pirazinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal mono- vagy diszubsztituált piridazinilcsoport; benzotiazolil-csoport; adott esetben pirazolil-, 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, piridinil- vagy nitro-piridinil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienilcsoport; 1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monoszubsztituált kinoxalinilcsoport; két halogénatommal vagy egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal szubsztituált 1,3,5-triazinilcsoport; adott esetben nitrocsoporttal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált tiazolilcsoport; benzoxazolilcsoport; piridinil-N-oxid csoport; tieno[2,3-d]-pirimidinil-csoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált pirrolilcsoport; 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált izoxazolilcsoport; 1,3,4-tiadiazolil-csoport; egy halogénatommal és két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirazolil-csoport; vagy fenilcsoporttal monoszubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport,

azzal a feltétellel, hogy ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és X és K oxigénatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő csoport lehet.

Az (I) általános képletű vegyületek legalább egy szén-szén kettős kötést tartalmaznak, ennek megfelelően esetenként geometriai izomerek elegye formájában képződhetnek. Az egyedi izomereket ismert módszerekkel különíthetjük el az izomerek elegyéből. Oltalmi igényünk az (I) általános képletű vegyületek összes lehetséges izomerjét és izomer-elegyét – köztük a túlnyomórészt Z-izomerből és a túlnyomórészt E-izomerből álló elegyeket – tartalmazó készítményekre kiterjed.

A propénkarbonsav kettős kötésű szénatomjaihoz kapcsolódó szubsztituensek aszimmetrikus elhelyezkedéséből származó izomereket a Cahn-Ingold-Prelog rendszer szerint E- és Z-izomereknek nevezzük [lásd például J. March: „Advanced Organic Chemistry” 3. kiadás, 109. és következő oldalak (Wiley Interscience)].

Az (I) általános képletű vegyületek egyedi izomerjei rendszerint eltérő erősségű fungicid hatást fejtenek ki. Általában azok az izomerek rendelkeznek erősebb fungicid hatással, amelyekben a $-CO_2CH_3$ és $-OCH_3$ csoport a propenoát-csoport kettős kötésének ellentétes oldalán helyezkedik el. Ezek az izomerek az E-izomerek. A találmány szerinti készítmények előnyösen az (I) általános képletű vegyületek E-izomerjeit tartalmazzák.

Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselőit az I., II., III. és IV. táblázatban soroljuk fel. A táblázatokban felsorolt vegyületekben szereplő 3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter csoport E-konfigurációjú.

I. táblázat
(Ia) általános képletű vegyületek

A vegyület sor-száma	X	D	G	A	B	E	NMR/olefin *	Op. °C
1.	S	H	H	H	H	H	7,42	gumi
2.	SO	H	H	H	H	H	zavaros	gumi
3.	SO ₂	H	H	H	H	H	zavaros	viasz
4.	NH	H	H	H	H	H	7,44	viasz
5.	NCH ₃	H	H	H	H	H	7,44	gumi
6.	NCH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H		
7.	NCOCH ₃	H	H	H	H	H	7,39	50–54
8.	NCH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
9.	CH ₂	H	H	H	H	H	7,47	gumi
12.	CO	H	H	H	H	H	7,47	gumi
15.	CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H	7,49	gumi
18.	E-CH=CH	H	H	H	H	H	7,49	gumi
21.	OCH ₂	H	H	H	H	H	7,46	gumi
23.	CH ₂ O	H	H	H	H	H	7,44	84
24.	CH(CH ₃)O	H	H	H	H	H	7,39	99–102
25.	SCH ₂	H	H	H	H	H	7,47	gumi
27.	S(O)CH ₂	H	H	H	H	H	7,48	82–86
29.	S(O) ₂ CH ₂	H	H	H	H	H	7,48	140–144
38.	N(CH ₃)CH ₂	H	H	H	H	H	7,44	gumi
49.	CO ₂	H	H	H	H	H	7,46	94–95
50.	O ₂ C	H	H	H	H	H	7,47	olaj
51.	SO ₂ O	H	H	H	H	H	7,40	gumi
62.	CONH	H	H	H	H	H	7,46	gumi
63.	CON(CH ₃)	H	H	H	H	H		
64.	CON(CH ₂ CH ₂ CH ₃)	H	H	H	H	H		
67.	NHCO	H	H	H	H	H	7,40	gumi
68.	N(CH ₃)CO	H	H	H	H	H	7,43	gumi
69.	N(CH ₂ CH ₃)CO	H	H	H	H	H		
76.	SO ₂ NH	H	H	H	H	H		
77.	SO ₂ N(CH ₃)	H	H	H	H	H		
78.	NHSO ₂	H	H	H	H	H	7,43	olaj
83.	COS	H	H	H	H	H	7,38	87–91
84.	SCO	H	H	H	H	H	7,50	gumi
85.	E-N=N	H	H	H	H	H		
86.	E-N=CH	H	H	H	H	H	7,49 vagy 7,50	gumi
96.	CH ₂ CH ₂ O	H	H	H	H	H	7,48	olaj
111.	E-N(CH ₃)N=CH	H	H	H	H	H	7,50	121,5–123,5
115.	E-CH=CHCH ₂ O	H	H	H	H	H	7,47	gumi
119.	O	2-Cl	H	H	H	H	7,48	51–54
120.	O	3-Cl	H	H	H	H	7,48	gumi
121.	O	4-Cl	H	H	H	H		
122.	O	2-F	H	H	H	H	7,50	gumi
123.	O	3-F	H	H	H	H	7,51	gumi
124.	O	4-F	H	H	H	H	7,35	gumi
125.	O	2-CH ₃	H	H	H	H	7,51	gumi
126.	O	3-CH ₃	H	H	H	H	7,49	gumi
127.	O	4-CH ₃	H	H	H	H	7,49	gumi
128.	O	2-CH ₃ O	H	H	H	H	7,46	gumi
129.	O	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7,48	gumi
130.	O	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7,48	gumi
131.	O	2-NO ₂	H	H	H	H	7,47	gumi
132.	O	3-NO ₂	H	H	H	H	7,49	gumi
133.	O	4-NO ₂	H	H	H	H	7,44	67–71
134.	O	2-CN	H	H	H	H	7,51	108–110
135.	O	3-CN	H	H	H	H	7,51	gumi
136.	O	4-CN	H	H	H	H		
137.	O	2-Br	H	H	H	H		
138.	O	3-Br	H	H	H	H	7,48	gumi

I. táblázat folytatása

A vegyület sor-száma	X	D	G	A	B	E	NMR/o-lefin *	Op. °C
139.	O	4-Br	H	H	H	H		
140.	O	2-CF ₃	H	H	H	H		
141.	O	3-CF ₃	H	H	H	H	7,49	olaj
142.	O	4-CF ₃	H	H	H	H		
143.	O	2-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7,46	gumi
144.	O	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7,48	gumi
145.	O	4-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7,50	gumi
146.	O	2-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
147.	O	3-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
148.	O	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
149.	O	2-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
150.	O	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H	7,50	gumi
151.	O	4-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
152.	O	2-Cl	3-Cl	H	H	H		
153.	O	2-Cl	4-Cl	H	H	H		
154.	O	2-Cl	5-Cl	H	H	H		
155.	O	2-Cl	6-Cl	H	H	H		
156.	O	3-Cl	4-Cl	H	H	H		
157.	O	3-Cl	5-Cl	H	H	H	7,53	gumi
168.	O	**	**	H	H	H		
169.	O	**	**	H	H	H		
170.	O	H	H	2-F	H	H		
171.	O	H	H	4-F	H	H	7,51	gumi
172.	O	H	H	5-F	H	H		
173.	O	H	H	6-F	H	H		
174.	O	H	H	4-Cl	H	H		
175.	O	H	H	5-Cl	H	H	7,41	gumi
176.	O	H	H	4-CH ₃	H	H		
177.	O	H	H	5-CH ₃	H	H	7,47	gumi
178.	O	H	H	4-CH ₃ O	H	H		
179.	O	H	H	5-CH ₃ O	H	H	7,42	gumi
180.***	O	H	H	4-Br	H	H	7,47	gumi
181.	O	H	H	5-Br	H	H		
196.	E-N=N	H	H	4-CH ₃ O	H	H		
197.	E-N=N	H	H	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H		
198.	CH ₂ O	2-Cl	H	H	H	H		
199.	CH ₂ O	3-Cl	H	H	H	H		
200.	CH ₂ O	4-Cl	H	H	H	H		
201.	CH ₂ O	2-F	H	H	H	H		
202.	CH ₂ O	3-F	H	H	H	H		
203.	CH ₂ O	4-F	H	H	H	H		
204.	CH ₂ O	2-CH ₃	H	H	H	H	7,25	108-110
205.	CH ₂ O	3-CH ₃	H	H	H	H	7,24	gumi
206.	CH ₂ O	4-CH ₃	H	H	H	H	7,40	80-90
207.	CH ₂ O	2-CH ₃ O	H	H	H	H		
208.	CH ₂ O	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7,39	gumi
209.	CH ₂ O	4-CH ₃ O	H	H	H	H		
210.	CH ₂ O	2-NO ₂	H	H	H	H		
211.	CH ₂ O	3-NO ₂	H	H	H	H		
212.	CH ₂ O	4-NO ₂	H	H	H	H	7,42	
213.	CH ₂ O	2-CN	H	H	H	H		
214.	CH ₂ O	3-CN	H	H	H	H	7,41	89-92,5
215.	CH ₂ O	4-CN	H	H	H	H		
216.	CH ₂ O	2-Br	H	H	H	H	7,41	78-80
217.	CH ₂ O	3-Br	H	H	H	H	7,45	gumi
218.	CH ₂ O	4-Br	H	H	H	H	7,4	86-88,5
219.	CH ₂ O	2-CF ₃	H	H	H	H		
220.	CH ₂ O	3-CF ₃	H	H	H	H	zavaros	gumi

I. táblázat folytatása

A vegyület sor-száma	X	D	G	A	B	E	NMR/olefin *	Op. °C
221.	CH ₂ O	4-CF ₃	H	H	H	H		
222.	CH ₂ O	2-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
223.	CH ₂ O	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
224.	CH ₂ O	4-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
225.	CH ₂ O	2-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
226.	CH ₂ O	3-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
227.	CH ₂ O	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
228.	CH ₂ O	2-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
229.	CH ₂ O	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
230.	CH ₂ O	4-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
231.	CH ₂ O	2-Cl	3-Cl	H	H	H	zavaros	gumi
232.	CH ₂ O	2-Cl	4-Cl	H	H	H		
233.	CH ₂ O	2-Cl	5-Cl	H	H	H		
234.	CH ₂ O	2-Cl	6-Cl	H	H	H		
235.	CH ₂ O	3-Cl	4-Cl	H	H	H		
236.	CH ₂ O	3-Cl	5-Cl	H	H	H		
247.	CH ₂ O	**	**	H	H	H	7,42	100-102,5
248.	CH ₂ O	**	**	H	H	H	7,42	102-106
249.	CH ₂ O	H	H	2-F	H	H		
250.	CH ₂ O	H	H	4-F	H	H		
251.	CH ₂ O	H	H	5-F	H	H		
252.	CH ₂ O	H	H	6-F	H	H		
253.	CH ₂ O	H	H	4-Cl	H	H		
254.	CH ₂ O	H	H	5-Cl	H	H		
255.	CH ₂ O	H	H	4-CH ₃	H	H		
256.	CH ₂ O	H	H	5-CH ₃	H	H		
257.	CH ₂ O	H	H	4-CH ₃ O	H	H		
258.	CH ₂ O	H	H	5-CH ₃ O	H	H		
259.	CH ₂ O	H	H	4-Br	H	H		
260.	CH ₂ O	H	H	5-Br	H	H		
281.	SO ₂ O	3-NO ₂	4-Cl	H	H	H		
282.	E-N=N	4-Cl	H	4-HO	H	H	7,38	143-144
283.	SO ₂ O	2-Cl	H	H	H	H	7,37	gumi
284.	SO ₂ O	3-Cl	H	H	H	H	7,45	gumi
285.	SO ₂ O	4-Cl	H	H	H	H	7,45	53-59
286.	SO ₂ O	2-F	H	H	H	H		
287.	SO ₂ O	3-F	H	H	H	H		
288.	SO ₂ O	4-F	H	H	H	H	7,45	gumi
289.	SO ₂ O	2-CH ₃	H	H	H	H		
290.	SO ₂ O	3-CH ₃	H	H	H	H	7,34	gumi
291.	SO ₂ O	4-CH ₃	H	H	H	H	7,38	70-76
292.	SO ₂ O	2-CH ₃ O	H	H	H	H		
293.	SO ₂ O	3-CH ₃ O	H	H	H	H		
294.	SO ₂ O	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7,39	96-97
295.	SO ₂ O	2-NO ₂	H	H	H	H	7,40	gumi
296.	SO ₂ O	3-NO ₂	H	H	H	H	7,41	90-93,5
297.	SO ₂ O	4-NO ₂	H	H	H	H		
298.	SO ₂ O	2-CN	H	H	H	H		
299.	SO ₂ O	3-CN	H	H	H	H		
300.	SO ₂ O	4-CN	H	H	H	H		
301.	SO ₂ O	2-Br	H	H	H	H		
302.	SO ₂ O	3-Br	H	H	H	H		
303.	SO ₂ O	4-Br	H	H	H	H		
304.	SO ₂ O	2-CF ₃	H	H	H	H		
305.	SO ₂ O	3-CF ₃	H	H	H	H		
306.	SO ₂ O	4-CF ₃	H	H	H	H		
307.	SO ₂ O	2-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
308.	SO ₂ O	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
309.	SO ₂ O	4-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		

I. táblázat folytatása

A vegy- let sor- száma	X	D	G	A	B	E	NMR/o- lefin *	Op. °C
310.	SO ₂ O	2-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
311.	SO ₂ O	3-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
312.	SO ₂ O	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
313.	SO ₂ O	2-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
314.	SO ₂ O	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
315.	SO ₂ O	4-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
316.	SO ₂ O	2-Cl	3-Cl	H	H	H		
317.	SO ₂ O	2-Cl	4-Cl	H	H	H		
318.	SO ₂ O	2-Cl	5-Cl	H	H	H	7,53	gumi
319.	SO ₂ O	2-Cl	6-Cl	H	H	H		
320.	SO ₂ O	3-Cl	4-Cl	H	H	H		
321.	SO ₂ O	3-Cl	5-Cl	H	H	H		
332.	SO ₂ O	**	**	H	H	H	7,34	gumi
333.	SO ₂ O	**	**	H	H	H	7,35	98-100
334.	SO ₂ O	H	H	2-F	H	H		
335.	SO ₂ O	H	H	4-F	H	H		
336.	SO ₂ O	H	H	5-F	H	H		
337.	SO ₂ O	H	H	6-F	H	H		
338.	SO ₂ O	H	H	4-Cl	H	H		
339.	SO ₂ O	H	H	5-Cl	H	H		
340.	SO ₂ O	H	H	4-CH ₃	H	H		
341.	SO ₂ O	H	H	5-CH ₃	H	H		
342.	SO ₂ O	H	H	4-CH ₃	H	H		
343.	SO ₂ O	H	H	5-CH ₃	H	H		
344.	SO ₂ O	H	H	4-Br	H	H		
345.	SO ₂ O	H	H	5-Br	H	H		
360.	CH(C ₆ H ₅)	H	H	H	H	H	7,44	gumi
361.	O	3-Cl	H	4-Cl	H	H		
363.	CH ₂ O	4-F	H	5-CH ₃ O	H	H		
364.	SO ₂ O	3-CH ₃	H	4-F	H	H		
365.***	O	H	H	4-CH ₃ CO	H	H	7,43	90-92
366.***	O	H	H	6-CH ₃ CO	H	H	7,48	82-85
367.***	O	H	H	6-Br	H	H	7,45	gumi
368.	O	H	H	5-C ₆ H ₅ O	H	H	7,46	gumi
369.	SO ₂ O	3-NH ₂	H	H	H	H	7,43	88-92
370.	COCH ₂ O	H	H	H	H	H	7,47	49-52
371.	OCH ₂	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7,49	66-69
372.	OCH ₂	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7,47	gumi
373.	OCH ₂	3-CN	H	H	H	H	7,48	71-75
374.	OCH ₂	4-CN	H	H	H	H	7,48	gumi
375.	OCH ₂	4-NO ₂	H	H	H	H	7,48	108-110
376.	OCH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7,46	83-87
377.	OCH ₂	2-CH ₃ O	H	H	H	H	7,48	gumi
378.	OCH ₂	2-CN	H	H	H	H	7,47	95-100
379.	E-N=N	4-Cl	H	4-CH ₃ O	H	H	zavaros	61
380.	CH(OH)	H	H	H	H	H	7,45	gumi
381.	OCH ₂	2-NO ₂	H	H	H	H	7,48	gumi
382.	OCH ₂	3-NO ₂	H	H	H	H	7,48	gumi
383.	OCH ₂	3-Br	H	H	H	H	7,47	olaj
384.	OCH ₂	3-Cl	H	H	H	H	7,40	olaj
385.	OCH ₂	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7,47	olaj
386.	OCH ₂	4-Cl	H	H	H	H	7,47	olaj
387.	S(O)CH ₂	4-Cl	H	H	H	H	7,42	105-111
388.	S(O) ₂ CH ₂	4-Cl	H	H	H	H	7,47	126-130,5
389.	OCH ₂	2-Br	H	H	H	H	7,46	87,5-89
390.	O	2-NO ₂	4-NO ₂	H	H	H	7,46	54-57
391.	O	2-CH ₃	3-CH ₃	H	H	H	7,50	gumi
392.	O	2-CH ₃	4-CH ₃	H	H	H	7,51	gumi
393.	O	2-CH ₃	5-CH ₃	H	H	H	7,50	gumi

I. táblázat folytatása

A vegyület sor-száma	X	D	G	A	B	E	NMR/o-lefin *	Op. °C
394.	O	2-CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	7,50	gumi
395.	O	3-CH ₃	4-CH ₃	H	H	H	7,50	gumi
396.	O	3-CH ₃	5-CH ₃	H	H	H	7,51	viasz
397.	OCH ₂	4-Br	H	H	H	H	7,47	olaj
398.	CO ₂ CH ₂	H	H	H	H	H	7,47	gumi
399.	SCH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7,47	74-78
400.	SCH ₂	4-NO ₂	H	H	H	H	7,48	gumi
401.	S(O)CH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7,60	gumi
402.	S(O) ₂ CH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7,59	gumi
403.***	E/Z-CH=CH	4-NO ₂	H	H	H	H	7,49	gumi
404.	PH ₂ PCH ₂ Br	H	H	H	H	H	7,40	176-177
405.	CH ₂ O	4-t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	7,31	gumi
406.	CH ₂ OCO	H	H	H	H	H	7,46	gumi
407.	CH ₂ NHCO	H	H	H	H	H	7,41	gumi
408.	CH ₂ SCO	H	H	H	H	H	7,45	gumi
409.	O ₂ C	3-NO ₂	H	H	H	H	7,50	gumi
410.	OCH ₂ O	4-Cl	H	H	H	H	7,47	olaj
411.	S(O)CH ₂ O	H	H	H	H	H	7,47	olaj
412.	COCH(CH ₃)O	H	H	H	H	H	7,45	olaj
413.	E-CH ₂ ON=CH	H	H	H	H	H	7,49	gumi
414.	Z-CH ₂ ON=CH	H	H	H	H	H	7,46	gumi
415.	(CH ₂) ₃ O	H	H	H	H	H	7,48	olaj
416.	(CH ₂) ₄ O	H	H	H	H	H	7,47	olaj
417.	(CH ₂) ₅ O	H	H	H	H	H	7,48	olaj
418.	E-N=N	4-OH	H	H	H	H	7,50	olaj
419.	E-N=N	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7,49	gumi
420.	CO-NH	2-Br	H	H	H	H	7,49	hab
421.	CO-NH	3-Br	H	H	H	H	7,47	hab
422.	CO-NH	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7,48	hab
423.	OCH ₂ CH ₂ O	H	H	H	H	H	7,45	gumi
424.	SO ₂ O	**	**	H	H	H	7,29	gumi
425.	SCH ₂ O	H	H	H	H	H	7,47	olaj
426.	CH ₂ O	2-(CH ₃ O ₂ C- -C=CH-OCH ₃)	H	H	H	H	7,40 vagy 7,52	gumi
427.	SO ₂ O	4-CF ₃ O	H	H	H	H	zavaros	gumi
428.	SO ₂ O	2-CH ₃ O ₂ C	H	H	H	H	7,41	gumi
432.	CH(OH)	2-Cl	H	H	H	H		
433.	CH(OH)	4-Cl	H	H	H	H	7,40	gumi
434.	CH(OH)	2-CH ₃ O	H	H	H	H		
435.	CH(OH)	3-CF ₃	H	H	H	H		
436.	CH(OH)	3-CN	H	H	H	H		
437.	CH(OH)	4-NO ₂	H	H	H	H		
443.	CH ₂ OCO-NH	H	H	H	H	H	7,47	gumi
444.	SO ₂ NH	4-Br	H	H	H	H		
446.	SO ₂ NH	3-NO ₂	H	H	H	H	7,46	55-57
447.	NH	2-Cl	4-Cl	H	H	H	7,47	gumi
448.	NH	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7,45	gumi
449.	SO ₂ NH	4-CH ₃	H	H	H	H	7,45	gumi
450.	NHCO	2-CH ₃ O	H	H	H	H	7,48	110-114
451.	NHCO	3-Cl	H	H	H	H	7,40	gumi
452.	NHCO	4-Cl	H	H	H	H	7,40	164-165,5
453.	CH(OH)	4-CH ₃	H	H	H	H	7,45	gumi
454.	CH(OH)	2-CH ₃	H	H	H	H	7,45	gumi
455.	CO	2-CH ₃	H	H	H	H	7,49	gumi
456.	CH(OH)	4-F	H	H	H	H	7,45	gumi
457.	CO	4-F	H	H	H	H	7,48	gumi
458.	NHCO	2-OH	H	H	H	H	7,41	138-138,5
459.	NHCO	2-CN	H	H	H	H	7,49	gumi
460.	O	2-CN	6-CN	H	H	H	7,59	gumi
461.	NHCO	2-Cl	H	H	H	H	7,47	134,5-136

Megjegyzések az I. táblázathoz:

- * A β -metoxi-propenoát-csoport olefinkötésű protonjának kémiai eltolódása (szingulett, ppm, CDCl_3 -ban felvéve és tetrametil-szilán belső standardra vonatkoztatva).
- ** Aszubsztituensek együtt kondenzált gyűrűt alkotnak. A 168., 247. és 332. sz. vegyület a (XXXIX) általános képlettel írható le; a képletben X jelentése a 168. sz. vegyület esetén O, a 247. sz. vegyület esetén CH_2O , míg a 332. sz. vegyület esetén SO_2O . A 169., 248. és 333. sz. vegyület a (XL) általános képlettel írható le; a képletben X jelentése a 169. sz. vegyület esetén O, a 248. sz. vegyület esetén CH_2O , míg a 333. sz. vegyület esetén SO_2O . A 424. sz. vegyület a (XLI) képletnek felel meg.
- *** A szerkezet fordított is lehet; így a 180. sz. vegyülethez rendelt jellemző adatok a 367. sz. vegyület adatai is lehetnek és viszont. Ugyanez vonatkozik a 365. és 366. sz. vegyületre.
- **** A termék az E és Z izomert 85 : 15 tömegarányban tartalmazza (lásd a 20. példát).
- A Ph rövidítés fenilcsoportot jelent.

*II. táblázat**(Ic) általános képletű vegyületek*

A vegyület sor-száma	Z	X	A	B	E	NMR/olefin *	Op. °C
1.	piridin-2-il-	O	H	H	H	7,48	gumi
2.	piridin-2-il-	S	H	H	H		
3.	piridin-2-il-	$\text{N}(\text{CH}_3)$	H	H	H		
4.	piridin-2-il-	SO_2O	H	H	H		
5.	piridin-2-il-	CH_2CH_2	H	H	H		
6.	piridin-2-il-	OCH_2	H	H	H	7,48	gumi
7.	piridin-2-il-	CH_2O	H	H	H	7,47	gumi
8.	piridin-3-il-	O	H	H	H	7,48	gumi
9.	piridin-3-il-	S	H	H	H		
10.	piridin-3-il-	$\text{N}(\text{CH}_3)$	H	H	H		
11.	piridin-3-il-	SO_2O	H	H	H		
12.	piridin-3-il-	CH_2CH_2	H	H	H		
13.	piridin-3-il-	OCH_2	H	H	H		
14.	piridin-3-il-	CH_2O	H	H	H	7,47	gumi
15.	piridin-4-il-	O	H	H	H	7,48	gumi
16.	piridin-4-il-	S	H	H	H		
17.	piridin-4-il-	$\text{N}(\text{CH}_3)$	H	H	H		
18.	piridin-4-il-	SO_2O	H	H	H		
19.	piridin-4-il-	CH_2CH_2	H	H	H		
20.	piridin-4-il-	OCH_2	H	H	H		
21.	piridin-4-il-	CH_2O	H	H	H	7,48	gumi
22.	pirimidin-2-il-	O	H	H	H	7,38	gumi
23.	pirimidin-2-il-	S	H	H	H	7,49	gumi
24.	pirimidin-4-il-	$\text{N}(\text{CH}_3)$	H	H	H		
25.	pirimidin-4-il-	SO_2O	H	H	H		
26.	pirimidin-5-il-	CH_2CH_2	H	H	H		
27.	pirimidin-5-il-	CH_2O	H	H	H		
30.	pirazin-2-il-	O	H	H	H	7,49	gumi
31.	pirazin-2-il-	S	H	H	H		
32.	pirazin-2-il-	$\text{N}(\text{CH}_3)$	H	H	H		
33.	pirazin-2-il-	SO_2O	H	H	H		
34.	pirazin-2-il-	CH_2O	H	H	H		
35.	piridazin-3-il-	O	H	H	H	7,49	gumi
36.	piridazin-3-il-	S	H	H	H		
37.	piridazin-3-il-	SO_2O	H	H	H		
38.	kinolin-2-il-	O	H	H	H	7,43	109–110
39.	kinolin-2-il-	CH_2O	H	H	H		
40.	kinolin-3-il-	O	H	H	H		
41.	kinolin-3-il-	SO_2O	H	H	H		
42.	benzoxazol-2-il-	O	H	H	H		
43.	benzoxazol-2-il-	S	H	H	H		
44.	benzoxazol-2-il-	$\text{N}(\text{CH}_3)$	H	H	H		
45.	benzoxazol-2-il-	SO_2O	H	H	H		

II. táblázat folytatása

A vegyület sor-száma	Z	X	A	B	E	NMR/olefin*	Op. °C
46.	benztiazol-2-il-	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
47.	benztiazol-2-il-	OCH ₂	H	H	H	7,49	gumi
48.	benztiazol-2-il-	CH ₂ O	H	H	H		
49.	tien-2-il-	CH ₂ O	H	H	H		
50.	tien-2-il-	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
51.	tien-3-il-	O	H	H	H		
52.	tien-2-il-	SO ₂ O	H	H	H	7,40	gumi
53.	5-CF ₃ -piridin-2-il-	O	H	H	H	7,49	olaj
54.	5-CF ₃ -piridin-2-il-	S	H	H	H		
55.	5-CF ₃ -piridin-2-il-	CH ₂ O	H	H	H		
56.	3-F-piridin-2-il-	O	H	H	H		
57.	3-Cl-piridin-2-il-	O	H	H	H	7,48	84-87
58.	4-Br-piridin-2-il-	O	H	H	H		
59.	5-CH ₃ -piridin-2-il-	O	H	H	H	7,48	gumi
61.	2-F-piridin-3-il-	O	H	H	H		
62.	3-CF ₃ -piridin-4-il-	O	H	H	H		
63.	4,6-di-F-piridin-2-il	O	H	H	H		
65.	5-(CH ₃ O ₂ C)-piridin-2-il-	O	H	H	H	7,48	gumi
66.	3-CH ₃ -piridin-2-il-	O	H	H	H		
67.	4-CH ₃ -piridin-2-il-	O	H	H	H		
68.	6-CH ₃ -piridin-2-il-	O	H	H	H		
69.	5-CN-piridin-2-il-	O	H	H	H	7,49	gumi
71.	piridin-2-il-	O	2-F	H	H		
72.	piridin-2-il-	O	4-Cl	H	H		
73.	piridin-4-il-	O	5-CH ₃	H	H		
74.	piridin-4-il-	O	4-CH ₃ O	H	H		
81.	1,2,4-triazol-1-il-	CH ₂	H	H	H	7,48	gumi
83.	benztiazol-2-il-	O	H	H	H	7,38	gumi
84.	3-Cl-kinoxalin-2-il	O	H	H	H	7,50	117-119
85.	pirimidin-2-il-	OCH ₂	H	H	H	7,49	olaj
86.	3,5-di-Cl-1,3,5-triazin-2-il-	O	H	H	H	7,52	gumi
87.	pirimidin-5-il-	O	H	H	H	7,47	olaj
88.	3-Cl,5-(CH ₃ O)-1,3,5-triazin-2-il-	O	H	H	H	7,50	gumi
89.	6-Cl-pirimidin-4-il	O	H	H	H	7,49	olaj
90.	5-Br-pirimidin-2-il	O	H	H	H	7,48	gumi
91.	5-Cl-pirimidin-2-il	O	H	H	H	7,48	olaj
92.	pirimidin-4-il-	O	H	H	H	7,48	olaj
93.	2,6-di-CH ₃ O-pirimidin-4-il-	O	H	H	H	7,48	olaj
94.	2-Cl-6-CH ₃ -pirimidin-4-il-	O	H	H	H	7,50	113-118
95.	2,6-di-Cl-pirimidin-4-il-	O	H	H	H	7,50	113-115
96.	2,5,6-tri-Cl-pirimidin-4-il-	O	H	H	H	7,49	gumi
97.	2-Cl-pirimidin-4-il-	O	H	H	H	**	olaj
98.	2-CH ₃ -tiazol-4-il-	CH ₂ O	H	H	H	7,48	olaj
99.	benzoxazol-2-il-	OCH ₂	H	H	H	7,50	gumi
100.	pirazin-2-il-	OCH ₂	H	H	H	7,49	gumi
101.	6-Cl-pirazin-2-il-	OCH ₂	H	H	H	7,49	gumi
102.	kinolin-2-il-	OCH ₂	H	H	H	7,49	gumi
103.	6-Cl-piridazin-3-il-	OCH ₂	H	H	H	7,49	gumi
104.	piridin-4-il-N-oxid	OCH ₂	H	H	H	7,49	hab
105.	5-CF ₃ -piridin-2-il-	OCH ₂	H	H	H	7,48	gumi
106.	3-CN-piridin-2-il-	O	H	H	H	7,48	gumi

II. táblázat folytatása

A vegyület sor-száma	Z	X	A	B	E	NMR/olefin *	Op. °C
107.	5-NO ₂ -piridin-2-il-	O	H	H	H	7,49	gumi
108.	pirimidin-2-il-	CH ₂ O	H	H	H		
109.	pirimidin-2-il-	SO ₂ O	H	H	H		
110.	pirimidin-2-il-	NH	H	H	H	7,50	gumi
111.	pirimidin-2-il-	N(CH ₃)	H	H	H	7,50	gumi
112.	pirimidin-2-il-	CH ₂	H	H	H		
113.	pirimidin-2-il-	CH(OH)	H	H	H	7,47	gumi
114.	pirimidin-2-il-	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
115.	pirimidin-4-il-	O	H	H	H		
116.	pirimidin-4-il-	CH ₂ O	H	H	H		
117.	pirimidin-4-il-	OCH ₂	H	H	H		
118.	pirimidin-4-il-	NH	H	H	H		
119.	pirimidin-4-il-	S	H	H	H		
120.	pirimidin-4-il-	CH ₂	H	H	H		
121.	pirimidin-4-il-	CH(OH)	H	H	H		
122.	pirimidin-4-il-	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
113.	pirimidin-2-il-	CH(OH)	H	H	H	7,47	gumi
114.	pirimidin-2-il-	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
115.	pirimidin-4-il-	O	H	H	H		
116.	pirimidin-4-il-	CH ₂ O	H	H	H		
117.	pirimidin-4-il-	OCH ₂	H	H	H		
118.	pirimidin-4-il-	NH	H	H	H		
119.	pirimidin-4-il-	S	H	H	H		
120.	pirimidin-4-il-	CH ₂	H	H	H		
121.	pirimidin-4-il-	CH(OH)	H	H	H		
122.	pirimidin-4-il-	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
6,4-7,4 (10H, m),			7,45 (1H, s), 7,7-8,0 (2H, m)				
I.	290.	60	2,25 (3H, s), 3,43 (3H, s), 3,55 (3H, s), 6,4-7,7 (13H, m)				
I.	291.	90	2,43 (3H, s), 3,54 (3H, s), 3,71 (3H, s), 6,5-7,68 (12H, m), 7,38 (1H, s)				
I.	295.	60	3,52 (3H, s), 3,67 (3H, s), 6,6-8,0 (13H, m)				
I.	296.	90	3,54 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,48-8,69 (12H, m), 7,41 (1H, s)				
I.	318.	60	3,59 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,7-8,0 (12H, m)				
I.	332.	90	3,48 (3H, s), 3,63 (3H, s), 6,48-8,3 (15H, m), 7,34 (1H, s)				
I.	333.	90	3,44 (3H, s), 3,61 (3H, s), 6,41-8,71 (15H, m), 7,35 (1H, s)				
I.	360.	250	3,55 (3H, s), 3,71 (3H, s), 6,15 (1H, s), 6,48-7,39 (14H, m), 7,44 (1H, s)				
I.	367.	250	3,56 (3H, s), 3,70 (3H, s), 6,5-6,7 (2H, m), 6,95 (3H, t), 7,12 (2H, q), 7,2-7,4 (4H, m), 7,45 (1H, s), 7,48 (1H, d)				
I.	368.	90	3,57 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,33 (3H, s), 6,9-7,5 (14H, m), 7,46 (1H, s)				
I.	369.	60	3,5 (3H, s), 3,6 (3H, s), 4,1 (2H, széles s), 6,6-7,3 (12H, m), 7,43 (1H, s)				
I.	370.	90	3,6 (3H, s), 3,76 (3H, s), 5,24 (2H, s), 6,51-8,04 (13H, m), 7,47 (1H, s)				
I.	371.	400	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,76 (3H, s), 4,95 (2H, s),				

			6,80–6,94 (6H, m), 7,03 (1H, s), 7,08–7,16 (2H, q), 7,24–7,30 (3H, m), 7,49 (1H, s)
I.	373.	270	3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 5,02 (2H, s), 6,88–6,96 (2H, d), 6,98–7,40 (10H, m), 7,48 (1H, s)
I.	374.	270	3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 5,05 (2H, s), 6,76–7,60 (m), 7,48 (s)

V. táblázat folytatása

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
I.	376.	270	3,59 (3H, s), 3,73 (3H, s), 5,08 (2H, s), 6,84–6,96 (4H, m), 7,04–7,40 (8H, m), 7,46 (1H, s)
I.	377.	400	3,59 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,87 (3H, s), 5,10 (2H, s), 6,8–6,95 (6H, m), 7,05–7,15 (3H, m), 7,22–7,30 (3H, m), 7,48 (1H, s)
I.	378.	400	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,14 (2H, s), 6,90–7,04 (5H, m), 7,13–7,19 (2H, m), 7,24–7,32 (3H, m), 7,47 (1H, s), 7,48–7,60 (2H, m)
I.	381.	270	3,59 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,17 (2H, s), 6,75 (1H, d), 6,88–7,35 (11H, m), 7,48 (1H, s), 7,50 (1H, m), 7,85 (1H, d)
I.	382.	400	3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 5,10 (2H, s), 6,94 (2H, d), 7,50 (1H, s), 7,10–7,18 (2H, m), 7,40–7,33 (4H, m), 7,42 (1H, t), 7,48 (1H, s), 7,78 (1H, s), 7,84 (1H, d)
I.	383.	270	3,60 (3H, s), 3,72 (3H, s), 4,97 (2H, s), 6,84–7,36 (12H, m), 7,47 (1H, s)
I.	384.	400	3,53 (3H, s), 3,68 (3H, s), 4,91 (2H, s), 6,73–7,26 (12H, m), 7,40 (1H, s)
I.	385.	270	3,58 (3H, s), 3,73 (3H, s), 4,95 (2H, m), 6,58 (2H, m), 6,66 (1H, d), 6,86–7,35 (14H, m)
I.	386.	270	3,59 (3H, s), 3,73 (3H, s), 4,97 (2H, s), 6,80–6,92 (4H, m), 7,0–7,32 (8H, m), 7,47 (1H, s)
I.	387.	270	3,60 (3H, s), 3,77 (3H, d), 3,96 (2H, s), 6,60 (1H, s), 6,70–6,90 (3H, m), 7,18 (2H, q), 7,24–7,36 (3H, m), 7,27 (1H, s), 7,40–7,48 (3H, m)
I.	388.	400	3,60 (3H, s), 3,78 (3H, s), 4,25 (2H, d), 6,68 (1H, s), 6,75 (1H, d), 6,82 (1H, d), 6,90 (1H, d), 7,13 (4H, m), 7,27 (1H, s), 7,42–7,48 (3H, m), 7,57 (2H, d)
I.	389.	270	3,58 (3H, s), 3,72 (3H, s), 5,08 (2H, s), 6,80–6,96 (4H, m), 7,08–7,32 (7H, m), 7,46 (1H, s), 7,54 (1H, d)
I.	391.	250	2,22 (6H, s), 3,65 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,60–7,30 (11H, m), 7,50 (1H, s)
I.	392.	90	2,17 (3H, s), 2,34 (3H, s), 3,55 (3H, s), 3,70 (3H, s), 6,50–7,24 (11H, m), 7,51 (1H, s)
I.	393.	90	2,14 (3H, s), 2,27 (3H, s), 3,59 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,53–7,28 (11H, m), 7,50 (1H, s)
I.	394.	250	2,08 (6H, s), 3,52 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,40–7,20 (11H, m), 7,50 (1H, s)
I.	395.	90	2,24 (6H, s), 3,61 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,63–7,30 (11H, m), 7,50 (1H, s)
I.	396.	90	2,28 (6H, s), 3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,63–7,24 (11H, m), 7,51 (1H, s)
I.	397.	270	3,58 (3H, s), 3,73 (3H, s), 4,96 (2H, s), 6,80 (2H, d),

			6,86–6,92 (2H, m), 7,0–7,16 (3H, m), 7,20–7,38 (5H, m), 7,47 (1H, s)
I.	399.	270	3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 4,08 (2H, s), 6,80–7,58 (12H, m), 7,47 (1H, s)

V. táblázat folytatása

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
I.	400.	400	3,59 (3H, s), 3,75 (3H, s), 4,18 (2H, s), 6,85 (2H, d), 7,00 (1H, s), 7,05 (1H, d), 7,10–7,35 (5H, m), 7,48 (1H, s), 8,10 (2H, d)
I.	401.	400	3,72 (3H, s), 3,88 (3H, s), 4,22 (2H, q), 6,83 (1H, s), 6,88–7,0 (3H, m), 7,21–7,42 (4H, m), 7,50 (3H, d), 7,60 (1H, s), 7,66 (1H, m)
I.	402.	400	3,70 (3H, s), 3,87 (3H, s), 4,70 (2H, s), 6,80 (1H, d), 6,95–7,05 (3H, m), 7,22–7,48 (5H, m), 7,59 (1H, s), 7,65 (2H, s), 7,92 (1H, d)
I.	405.	60	1,21 (9H, s), 3,42 (3H, s), 3,46 (3H, s), 4,80 (2H, s), 6,3–7,3 (12H, m), 7,31 (1H, s)
I.	406.	270	3,57 (3H, s), 3,71 (3H, s), 5,32 (2H, s), 6,92 (1H, d), 7,16 (2H, t), 7,24–7,43 (8H, m), 7,46 (1H, s), 7,66 (1H, d), 7,76 (1H, d)
I.	407.	270	3,51 (3H, s), 3,73 (3H, s), 4,59 (2H, d), 6,70 (1H, t), 6,96 (1H, d), 7,08 (1H, dd), 7,19 (1H, d), 7,22–7,37 (9H, m), 7,41 (1H, s), 7,48 (1H, d)
I.	408.	270	3,59 (3H, s), 3,71 (3H, s), 4,29 (2H, s), 6,94 (1H, d), 7,13–7,38 (10H, m), 7,45 (1H, s), 7,51 (1H, t), 7,63 (1H, d)
I.	409.	270	3,61 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,99 (1H, d), 7,15–7,36 (4H, m), 7,44 (1H, t), 7,50 (1H, s), 7,53–7,65 (2H, m), 7,78 (1H, t), 7,89 (1H, d), 8,10–8,19 (2H, m)
I.	410.	400	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,63 (2H, s), 6,6–7,3 (12H, m), 7,47 (1H, s)
I.	411.	400	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 4,8 (1H, d), 4,94 (1H, d), 6,6–7,7 (13H, m), 7,47 (1H, s)
I.	412.	270	1,67 (3H, d), 3,55 (3H, s), 3,70 (3H, s), 5,45 (1H, q), 6,5–8,1 (13H, m), 7,45 (1H, s)
I.	413.	270	3,59 (3H, s), 3,73 (3H, s), 5,17 (2H, s), 6,90–6,99 (2H, m), 7,12–7,43 (1H, m), 7,49 (1H, s), 8,08 (1H, s)
I.	414.	270	3,55 (3H, s), 3,70 (3H, s), 5,21 (2H, s), 6,91–7,0 (2H, m), 7,10–7,19 (1H, m), 7,21–7,38 (9H, m), 7,46 (1H, s), 7,53–7,60 (2H, m)
I.	415.	270	2,05 (2H, m), 2,78 (2H, t), 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,90 (2H, t), 6,5–7,3 (13H, m), 7,48 (1H, s)
I.	416.	270	1,78 (4H, m), 2,65 (2H, m), 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,9 (2H, m), 6,5–7,3 (13H, m), 7,47 (1H, s)
I.	417.	270	1,44–1,85 (6H, m), 2,62 (2H, t), 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,87 (2H, t), 6,48–7,31 (13H, m), 7,48 (1H, s)
I.	418.	270	3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 5,68 (1H, s), 6,8–7,6 (10H, m), 7,50 (1H, s), 7,8 (2H, m)

I.	419.	270	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 3,89 (3H, s), 6,9–7,6 (10H, m), 7,49 (1H, s), 7,9 (2H, m)
I.	420.	270	3,62 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,72–7,67 (13H, m), 7,49 (1H, s)

V. táblázat folytatása

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
I.	422.	270	3,62 (3H, s), 3,80 (3H, s), 3,87 (3H, s), 6,72–7,48 (12H, m), 7,48 (1H, s), 7,78 (1H, s)
I.	423.	270	3,60 (3H, s), 3,70 (3H, s), 4,23 (4H, m), 6,53–7,3 (13H, m), 7,45 (1H, s)
I.	424.	60	3,40 (3H, s), 3,50 (3H, s), 6,40–8,4 (15H, m), 8,95 (1H, s)
I.	425.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,40 (2H, s), 6,55–7,5 (13H, m), 7,47 (1H, s)
I.	426.	90	3,53 (3H, s), 3,61 (3H, s), 3,63 (3H, s), 3,66 (3H, s), 4,90 (2H, s), 6,40–7,6 (14H, m)
I.	427.	90	3,43 (3H, s), 3,61 (3H, s), 6,4–7,4 (10H, m), 7,32 (1H, s), 7,77 (2H, d)
I.	428.	90	3,55 (3H, s), 3,65 (3H, s), 3,85 (3H, s), 6,7–8,0 (13H, m)
I.	443.	270	3,59 (3H, s), 3,74 (3H, s), 5,17 (2H, s), 6,6–7,4 (14H, m), 7,47 (1H, s)
II.	23.	270	3,63 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,97–7,05 (3H, m), 7,10 (1H, d), 7,22–7,33 (4H, m), 7,48 (1H, d), 7,49 (1H, s), 8,54 (2H, d)
II.	30.	270	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,73–7,35 (8H, m), 7,49 (1H, s), 8,10 (1H, m), 8,25 (1H, m), 8,38 (1H, m)
II.	47.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,52 (2H, s), 6,96 (2H, d), 7,07–7,40 (8H, m), 7,49 (1H, s), 7,61–7,71 (2H, q)
II.	52.	60	3,51 (3H, s), 3,64 (3H, s), 7,40 (1H, s), 6,5–7,8 (11H, m)
II.	53.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,74–7,35 (9H, m), 7,49 (1H, s), 7,88 (1H, m), 8,43 (1H, m)
II.	69.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,73–7,36 (9H, m), 7,49 (1H, s), 7,89 (1H, m), 8,45 (1H, m)
II.	81.	270	3,63 (3H, s), 3,78 (3H, s), 5,32 (2H, s), 6,84–6,92 (4H, m), 7,10–7,30 (4H, m), 7,48 (1H, s), 7,98 (1H, s), 8,08 (1H, s)
II.	83.	90	3,54 (3H, s), 3,65 (3H, s), 6,76–7,68 (12H, m), 7,38 (1H, s)
II.	86.	90	3,62 (3H, s), 3,79 (3H, s), 6,8–7,5 (8H, m), 7,52 (1H, s)
II.	87.	270	3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,66–6,74 (2H, m), 6,79 (1H, dd), 7,00 (1H, d), 7,16 (1H, m), 7,24–7,34 (3H, m), 7,47 (1H, s), 8,47 (2H, s), 8,96 (1H, s)
II.	88.	90	3,62 (3H, s), 3,76 (3H, s), 4,30 (3H, s), 6,80–7,42 (8H, m), 7,50 (1H, s)
II.	90.	270	3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,77 (1H, t), 6,86 (2H, m), 7,04 (1H, d), 7,15 (1H, m), 7,29 (3H, m),

II.	91.	270	7,48 (1H, s), 8,55 (2H, s) 3,61 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,77 (1H, t), 6,83–6,89 (2H, m), 7,04 (1H, d), 7,15 (1H, t), 7,25–7,35 (3H, m), 7,48 (1H, s), 8,47 (2H, s)
-----	-----	-----	--

V. táblázat folytatása

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
II.	93.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,90 (3H, s), 3,94 (3H, s), 5,67 (1H, s), 6,76 (1H, t), 6,84 (2H, m), 7,00 (1H, d), 7,15 (1H, m), 7,25–7,32 (2H, m), 7,48 (1H, s)
II.	96.	270	3,61 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,75 (1H, t), 6,83 (1H, dd), 6,95 (1H, dd), 7,07 (1H, d), 7,18 (1H, m), 7,29–7,37 (3H, m), 7,49 (1H, s)
II.	97.		¹³ C NMR spektrum vonalai (67,7 MHz): 51,25, 61,59, 106,54, 107,41, 110,85, 114,96, 115,45, 119,58, 123,72, 125,06, 128,90, 130,05, 132,41, 152,29, 153,57, 158,81, 160,03, 160,13, 160,22, 167,49, 169,95 ppm
II.	98.	270	2,72 (3H, s), 3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 5,08 (2H, s), 6,5–7,4 (9H, m), 7,48 (1H, s)
II.	99.	270	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 5,50 (2H, s), 6,92–7,0 (2H, m), 7,09–7,36 (9H, m), 7,47 (1H, s),

III. táblázat
(Id) általános képletű vegyületek

A vegyület sor-száma	X	D	G	A	B	E	NMR/olefin *	Op. °C
1.	CH ₃ O	H	H	H	H	H	7,49	gumi
2.	SO ₂ O	H	H	H	H	H	7,46	gumi
3.	O	2-NO ₂	H	H	H	H	7,48	gumi
4.	CH ₂ O	4-NO ₂	H	H	H	H	7,49	gumi
5.	O	H	H	H	H	H	7,48	48–51,5

* A β-metoxi-propenoát-csoport olefinkötésű protonjának kémiai eltolódása (szingulett, ppm, tetrametil-szilán belső standardra vonatkoztatva).

Az 5. sz. vegyület előállítását a 11. példában ismertetjük.

IV. táblázat
(Ie) általános képletű vegyületek

A vegyület sor-száma	Z	X	A	B	E	NMR/olefin *	Op. °C
1.	pirimidin-2-il-	O	H	H	H	7,49	gumi
2.	pirimidin-5-il-	O	H	H	H	7,48	gumi

* A β-metoxi-propenoát-csoport olefinkötésű protonjának kémiai eltolódása (szingulett, ppm, tetrametil-szilán belső standardra vonatkoztatva).

Az I., II., III. és IV. táblázatban felsorolt vegyületek egyes képviselőinek NMR spektrum-adatait az V. táblázatban foglaljuk össze. A kémiai eltolódásokat tetrametil-szilán belső standardra vonatkoztatva δ értékekben,

ppm egységekben adtuk meg. A spektrumokat deutero-kloroformban, az V. táblázatban feltüntetett frekvencián vettük fel.

V. táblázat

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
I.	2.	60	3,36 (3H, s), 3,46 (3H, s), 6,6–7,6 (14H, m)
I.	7.	60	1,98 (3H, s), 3,48 (3H, s), 3,59 (3H, s), 6,6–7,3 (13H, m), 7,39 (1H, s)
I.	15.	270	2,88 (4H, s), 3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,76–3,93 (4H, m), 7,07–7,33 (9H, m), 7,49 (1H, s)
I.	25.	270	3,59 (3H, s), 3,74 (3H, s), 4,05 (2H, s), 6,80–7,32 (13H, m), 7,47 (1H, s)
I.	27.	270	3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 3,98 (2H, q), 6,60–6,90 (4H, m), 7,10–7,30 (4H, m), 7,39–7,50 (5H, m), 7,48 (1H, s)
I.	29.	400	3,59 (3H, s), 3,77 (3H, s), 4,26 (2H, s), 6,70–6,90 (4H, m), 7,10–7,30 (5H, m), 7,45–7,52 (1H, m), 7,48 (1H, s), 7,60–7,70 (3H, m)
I.	38.	270	2,99 (3H, s), 3,56 (3H, s), 3,69 (3H, s), 4,46 (2H, s), 6,65–6,73 (3H, t), 6,79 (1H, d), 6,85–6,95 (3H, t), 7,10 (1H, t), 7,16–7,29 (5H, m), 7,44 (1H, s)
I.	62.	270	3,61 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,7–7,6 (11H, m), 7,46 (1H, s), 7,8 (3H, m)
I.	67.	270	3,59 (3H, s), 3,79 (3H, s), 7,02–7,40 (10H, m), 7,40 (1H, s), 7,70 (2H, d), 8,32 (1H, s)
I.	84.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,97 (1H, d), 7,14–7,53 (11H, m), 7,50 (1H, s), 7,59 (1H, d), 7,70 (1H, d)
I.	86.	400	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,99 (1H, d), 7,09 (1H, d), 7,12–7,41 (9H, m), 7,49 (1H, s), 7,50 (1H, s), 7,59 (1H, d), 8,38 (1H, s)
I.	96.	400	3,07 (2H, t), 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 4,10 (2H, t), 6,5–7,4 (13H, m), 7,48 (1H, s)
I.	115.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 4,63 (2H, d), 6,3–7,4 (15H, m), 7,47 (1H, s)
I.	119.	270	3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,58–6,72 (3H, m), 6,96–7,32 (8H, m), 7,41–7,50 (1H, m), 7,48 (1H, s)
I.	120.	270	3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,62–7,36 (12H, m), 7,48 (1H, s)
I.	122.	90	3,61 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,5–6,8 (3H, m), 6,9–7,4 (9H, m), 7,50 (1H, s)
I.	123.	90	3,64 (3H, s), 3,79 (3H, s), 6,6–6,9 (2H, m), 6,9–7,5 (10H, m), 7,51 (1H, s)
I.	125.	90	2,23 (3H, s), 3,61 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,5–6,8 (3H, m), 6,8 (3H, m), 6,8–7,5 (9H, m), 7,51 (1H, s)
I.	126.	400	2,33 (3H, s), 3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,62–7,3 (12H, m), 7,49 (1H, s)

V. táblázat folytatása

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
I.	127.	90	2,32 (3H, s), 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,62–7,40 (12H, m), 7,49 (1H, s)
I.	128.	270	3,58 (3H, s), 3,74 (3H, s), 3,82 (3H, s), 6,56–6,65 (3H, m), 6,84–7,00 (4H, m), 7,06–7,28 (5H, m), 7,46 (1H, s)
I.	130.	60	3,6 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,8 (3H, s), 6,57–7,3 (12H, m), 7,48 (1H, s)
I.	131.	270	3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,62–6,79 (3H, m), 6,97–7,34 (7H, m), 7,47 (1H, s), 7,48–7,56 (1H, m), 7,94 (1H, d)
I.	135.	90	3,62 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,6–6,9 (3H, m), 6,9–7,6 (9H, m), 7,51 (1H, s)
I.	138.	270	3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,62–6,76 (3H, m), 6,90–7,02 (2H, m), 7,12–7,38 (7H, m), 7,48 (1H, s)
I.	141.	250	3,59 (3H, s), 3,70 (3H, s), 6,6–6,8 (3H, m), 6,9–7,1 (1H, m), 7,1–7,5 (8H, m), 7,49 (1H, s)
I.	143.	90	3,56 (3H, s), 3,68 (3H, s), 6,54–7,36 (17H, m), 7,46 (1H, s)
I.	144.	400	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,65–6,76 (5H, m), 6,97 (1H, d), 7,02 (2H, d), 7,10–7,38 (9H, m), 7,48 (1H, s)
I.	145.	90	3,62 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,64–7,49 (17H, m), 7,50 (1H, s)
I.	150.	90	3,59 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,6–6,9 (3H, m), 6,9–7,7 (14H, m), 7,50 (1H, s)
I.	157.	90	3,64 (3H, s), 3,79 (3H, s), 6,6–7,5 (11H, m), 7,53 (1H, s)
I.	171.	90	3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,6–6,8 (2H, m), 6,8–7,5 (10H, m), 7,51 (1H, s)
I.	175.	90	3,57 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,50 (1H, t), 6,58 (2H, d), 6,9–7,4 (9H, m), 7,41 (1H, s)
I.	177.	90	2,25 (3H, s), 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,4–6,6 (3H, m), 6,9–7,4 (9H, m), 7,47 (1H, s)
I.	179.	90	3,57 (3H, s), 3,68 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,20 (3H, m), 6,8–7,4 (9H, m), 7,42 (1H, s)
I.	180.	250	3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,4–6,6 (2H, m), 6,9–7,0 (3H, m), 7,07 (1H, t), 7,16 (1H, t), 7,2–7,4 (4H, m), 7,46 (1H, d), 7,47 (1H, s)
I.	205.	60	2,11 (3H, s), 3,35 (3H, s), 3,40 (3H, s), 4,71 (2H, s), 6,2–7,2 (12H, m), 7,24 (1H, s)
I.	206.	90	2,32 (3H, s), 3,55 (3H, s), 3,7 (3H, s), 4,9 (2H, s), 6,45–7,28 (12H, m), 7,40 (1H, s)
I.	208.	90	3,54 (3H, s), 3,7 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,44–7,3 (12H, m), 7,39 (1H, s)
I.	214.	90	3,56 (3H, s), 3,73 (3H, s), 5,0 (2H, s), 6,5–7,65 (12H, m), 7,41 (1H, s)
I.	216.	90	3,56 (3H, s), 3,69 (3H, s), 5,04 (2H, s), 6,49–7,57 (12H, m), 7,41 (1H, s)

V. táblázat folytatása

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
I.	217.	60	3,55 (3H, s), 3,65 (3H, s), 4,90 (2H, s), 7,45 (1H, s), 6,4–7,5 (12H, m)
I.	218.	90	3,54 (3H, s), 3,7 (3H, s), 4,9 (2H, s), 6,42–7,48 (12H, m), 7,4 (1H, s)
I.	220.	60	3,40 (3H, s), 3,49 (3H, s), 4,85 (2H, s), 6,2–7,5 (13H, m)
I.	230.	60	3,44 (3H, s), 3,52 (3H, s), 4,87 (2H, s), 6,3–7,6 (18H, m)
I.	247.	90	3,5 (3H, s), 3,61 (3H, s), 5,07 (2H, s), 6,41–7,79 (15H, m), 7,42 (1H, s)
I.	248.	90	3,56 (3H, s), 3,7 (3H, s), 5,4 (2H, s), 6,5–8,4 (15H, m), 7,42 (1H, s)
I.	283.	60	3,45 (3H, s), 3,59 (3H, s), 6,5–8,0 (13H, m)
I.	284.	60	3,45 (3H, s), 3,57 (3H, s), 6,3–7,8 (13H, m)
I.	285.	250	3,57 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,55–7,78 (12H, m), 7,45 (1H, s)
I.	288.	60	3,39 (3H, s), 3,52 (3H, s), 6,4–7,4 (10H, m), 7,45 (1H, s), 7,7–8,0 (2H, m)
I.	290.	60	2,25 (3H, s), 3,43 (3H, s), 3,55 (3H, s), 6,4–7,7 (13H, m)
I.	291.	90	2,43 (3H, s), 3,54 (3H, s), 3,71 (3H, s), 6,5–7,68 (12H, m), 7,38 (1H, s)
I.	295.	60	3,52 (3H, s), 3,67 (3H, s), 6,6–8,0 (13H, m)
I.	296.	90	3,54 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,48–8,69 (12H, m), 7,41 (1H, s)
I.	318.	60	3,59 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,7–8,0 (12H, m)
I.	332.	90	3,48 (3H, s), 3,63 (3H, s), 6,48–8,3 (15H, m), 7,34 (1H, s)
I.	333.	90	3,44 (3H, s), 3,61 (3H, s), 6,41–8,71 (15H, m), 7,35 (1H, s)
I.	360.	250	3,55 (3H, s), 3,71 (3H, s), 6,15 (1H, s), 6,48–7,39 (14H, m), 7,44 (1H, s)
I.	367.	250	3,56 (3H, s), 3,70 (3H, s), 6,5–6,7 (2H, m), 6,95 (3H, t), 7,12 (2H, q), 7,2–7,4 (4H, m), 7,45 (1H, s), 7,48 (1H, d)
I.	368.	90	3,57 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,33 (3H, s), 6,9–7,5 (14H, m), 7,46 (1H, s)
I.	369.	60	3,5 (3H, s), 3,6 (3H, s), 4,1 (2H, széles s), 6,6–7,3 (12H, m), 7,43 (1H, s)
I.	370.	90	3,6 (3H, s), 3,76 (3H, s), 5,24 (2H, s), 6,51–8,04 (13H, m), 7,47 (1H, s)
I.	371.	400	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,76 (3H, s), 4,95 (2H, s), 6,80–6,94 (6H, m), 7,03 (1H, s), 7,08–7,16 (2H, q), 7,24–7,30 (3H, m), 7,49 (1H, s)
I.	373.	270	3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 5,02 (2H, s), 6,88–6,96 (2H, d), 6,98–7,40 (10H, m), 7,48 (1H, s)
I.	374.	270	3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 5,05 (2H, s), 6,76–7,60 (m), 7,48 (s)

V. táblázat folytatása

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
I.	376.	270	3,59 (3H, s), 3,73 (3H, s), 5,08 (2H, s), 6,84-6,96 (4H, m), 7,04-7,40 (8H, m), 7,46 (1H, s)
I.	377.	400	3,59 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,87 (3H, s), 5,10 (2H, s), 6,8-6,95 (6H, m), 7,05-7,15 (3H, m), 7,22-7,30 (3H, m), 7,48 (1H, s)
I.	378.	400	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,14 (2H, s), 6,90-7,04 (5H, m), 7,13-7,19 (2H, m), 7,24-7,32 (3H, m), 7,47 (1H, s), 7,48-7,60 (2H, m)
I.	381.	270	3,59 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,17 (2H, s), 6,75 (1H, d), 6,88-7,35 (11H, m), 7,48 (1H, s), 7,50 (1H, m), 7,85 (1H, d)
I.	382.	400	3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 5,10 (2H, s), 6,94 (2H, d), 7,50 (1H, s), 7,10-7,18 (2H, m), 7,40-7,33 (4H, m), 7,42 (1H, t), 7,48 (1H, s), 7,78 (1H, s), 7,84 (1H, d)
I.	383.	270	3,60 (3H, s), 3,72 (3H, s), 4,97 (2H, s), 6,84-7,36 (12H, m), 7,47 (1H, s)
I.	384.	400	3,53 (3H, s), 3,68 (3H, s), 4,91 (2H, s), 6,73-7,26 (12H, m), 7,40 (1H, s)
I.	385.	270	3,58 (3H, s), 3,73 (3H, s), 4,95 (2H, m), 6,58 (2H, m), 6,66 (1H, d), 6,86-7,35 (14H, m)
I.	386.	270	3,59 (3H, s), 3,73 (3H, s), 4,97 (2H, s), 6,80-6,92 (4H, m), 7,0-7,32 (8H, m), 7,47 (1H, s)
I.	387.	270	3,60 (3H, s), 3,77 (3H, d), 3,96 (2H, s), 6,60 (1H, s), 6,70-6,90 (3H, m), 7,18 (2H, q), 7,24-7,36 (3H, m), 7,27 (1H, s), 7,40-7,48 (3H, m)
I.	388.	400	3,60 (3H, s), 3,78 (3H, s), 4,25 (2H, d), 6,68 (1H, s), 6,75 (1H, d), 6,82 (1H, d), 6,90 (1H, d), 7,13 (4H, m), 7,27 (1H, s), 7,42-7,48 (3H, m), 7,57 (2H, d)
I.	389.	270	3,58 (3H, s), 3,72 (3H, s), 5,08 (2H, s), 6,80-6,96 (4H, m), 7,08-7,32 (7H, m), 7,46 (1H, s), 7,54 (1H, d)
I.	391.	250	2,22 (6H, s), 3,65 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,60-7,30 (11H, m), 7,50 (1H, s)
I.	392.	90	2,17 (3H, s), 2,34 (3H, s), 3,55 (3H, s), 3,70 (3H, s), 6,50-7,24 (11H, m), 7,51 (1H, s)
I.	393.	90	2,14 (3H, s), 2,27 (3H, s), 3,59 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,53-7,28 (11H, m), 7,50 (1H, s)
I.	394.	250	2,08 (6H, s), 3,52 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,40-7,20 (11H, m), 7,50 (1H, s)
I.	395.	90	2,24 (6H, s), 3,61 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,63-7,30 (11H, m), 7,50 (1H, s)
I.	396.	90	2,28 (6H, s), 3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,63-7,24 (11H, m), 7,51 (1H, s)
I.	397.	270	3,58 (3H, s), 3,73 (3H, s), 4,96 (2H, s), 6,80 (2H, d), 6,86-6,92 (2H, m), 7,0-7,16 (3H, m), 7,20-7,38 (5H, m), 7,47 (1H, s)
I.	399.	270	3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 4,08 (2H, s), 6,80-7,58 (12H, m), 7,47 (1H, s)

V. táblázat folytatása

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
I.	400.	400	3,59 (3H, s), 3,75 (3H, s), 4,18 (2H, s), 6,85 (2H, d), 7,00 (1H, s), 7,05 (1H, d), 7,10–7,35 (5H, m), 7,48 (1H, s), 8,10 (2H, d)
I.	401.	400	3,72 (3H, s), 3,88 (3H, s), 4,22 (2H, q), 6,83 (1H, s), 6,88–7,0 (3H, m), 7,21–7,42 (4H, m), 7,50 (3H, d), 7,60 (1H, s), 7,66 (1H, m)
I.	402.	400	3,70 (3H, s), 3,87 (3H, s), 4,70 (2H, s), 6,80 (1H, d), 6,95–7,05 (3H, m), 7,22–7,48 (5H, m), 7,59 (1H, s), 7,65 (2H, s), 7,92 (1H, d)
I.	405.	60	1,21 (9H, s), 3,42 (3H, s), 3,46 (3H, s), 4,80 (2H, s), 6,3–7,3 (12H, m), 7,31 (1H, s)
I.	406.	270	3,57 (3H, s), 3,71 (3H, s), 5,32 (2H, s), 6,92 (1H, d), 7,16 (2H, t), 7,24–7,43 (8H, m), 7,46 (1H, s), 7,66 (1H, d), 7,76 (1H, d)
I.	407.	270	3,51 (3H, s), 3,73 (3H, s), 4,59 (2H, d), 6,70 (1H, t), 6,96 (1H, d), 7,08 (1H, dd), 7,19 (1H, d), 7,22–7,37 (9H, m), 7,41 (1H, s), 7,48 (1H, d)
I.	408.	270	3,59 (3H, s), 3,71 (3H, s), 4,29 (2H, s), 6,94 (1H, d), 7,13–7,38 (10H, m), 7,45 (1H, s), 7,51 (1H, t), 7,63 (1H, d)
I.	409.	270	3,61 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,99 (1H, d), 7,15–7,36 (4H, m), 7,44 (1H, t), 7,50 (1H, s), 7,53–7,65 (2H, m), 7,78 (1H, t), 7,89 (1H, d), 8,10–8,19 (2H, m)
I.	410.	400	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,63 (2H, s), 6,6–7,3 (12H, m), 7,47 (1H, s)
I.	411.	400	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 4,8 (1H, d), 4,94 (1H, d), 6,6–7,7 (13H, m), 7,47 (1H, s)
I.	412.	270	1,67 (3H, d), 3,55 (3H, s), 3,70 (3H, s), 5,45 (1H, q), 6,5–8,1 (13H, m), 7,45 (1H, s)
I.	413.	270	3,59 (3H, s), 3,73 (3H, s), 5,17 (2H, s), 6,90–6,99 (2H, m), 7,12–7,43 (1H, m), 7,49 (1H, s), 8,08 (1H, s)
I.	414.	270	3,55 (3H, s), 3,70 (3H, s), 5,21 (2H, s), 6,91–7,0 (2H, m), 7,10–7,19 (1H, m), 7,21–7,38 (9H, m), 7,46 (1H, s), 7,53–7,60 (2H, m)
I.	415.	270	2,05 (2H, m), 2,78 (2H, t), 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,90 (2H, t), 6,5–7,3 (13H, m), 7,48 (1H, s)
I.	416.	270	1,78 (4H, m), 2,65 (2H, m), 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,9 (2H, m), 6,5–7,3 (13H, m), 7,47 (1H, s)
I.	417.	270	1,44–1,85 (6H, m), 2,62 (2H, t), 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,87 (2H, t), 6,48–7,31 (13H, m), 7,48 (1H, s)
I.	418.	270	3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 5,68 (1H, s), 6,8–7,6 (10H, m), 7,50 (1H, s), 7,8 (2H, m)
I.	419.	270	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 3,89 (3H, s), 6,9–7,6 (10H, m), 7,49 (1H, s), 7,9 (2H, m)
I.	420.	270	3,62 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,72–7,67 (13H, m), 7,49 (1H, s)

V. táblázat folytatása

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
I.	422.	270	3,62 (3H, s), 3,80 (3H, s), 3,87 (3H, s), 6,72–7,48 (12H, m), 7,48 (1H, s), 7,78 (1H, s)
I.	423.	270	3,60 (3H, s), 3,70 (3H, s), 4,23 (4H, m), 6,53–7,3 (13H, m), 7,45 (1H, s)
I.	424.	60	3,40 (3H, s), 3,50 (3H, s), 6,40–8,4 (15H, m), 8,95 (1H, s)
I.	425.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,40 (2H, s), 6,55–7,5 (13H, m), 7,47 (1H, s)
I.	426.	90	3,53 (3H, s), 3,61 (3H, s), 3,63 (3H, s), 3,66 (3H, s), 4,90 (2H, s), 6,40–7,6 (14H, m)
I.	427.	90	3,43 (3H, s), 3,61 (3H, s), 6,4–7,4 (10H, m), 7,32 (1H, s), 7,77 (2H, d)
I.	428.	90	3,55 (3H, s), 3,65 (3H, s), 3,85 (3H, s), 6,7–8,0 (13H, m)
I.	443.	270	3,59 (3H, s), 3,74 (3H, s), 5,17 (2H, s), 6,6–7,4 (14H, m), 7,47 (1H, s)
II.	23.	270	3,63 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,97–7,05 (3H, m), 7,10 (1H, d), 7,22–7,33 (4H, m), 7,48 (1H, d), 7,49 (1H, s), 8,54 (2H, d)
II.	30.	270	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,73–7,35 (8H, m), 7,49 (1H, s), 8,10 (1H, m), 8,25 (1H, m), 8,38 (1H, m)
II.	47.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,52 (2H, s), 6,96 (2H, d), 7,07–7,40 (8H, m), 7,49 (1H, s), 7,61–7,71 (2H, q)
II.	52.	60	3,51 (3H, s), 3,64 (3H, s), 7,40 (1H, s), 6,5–7,8 (11H, m)
II.	53.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,74–7,35 (9H, m), 7,49 (1H, s), 7,88 (1H, m), 8,43 (1H, m)
II.	69.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,73–7,36 (9H, m), 7,49 (1H, s), 7,89 (1H, m), 8,45 (1H, m)
II.	81.	270	3,63 (3H, s), 3,78 (3H, s), 5,32 (2H, s), 6,84–6,92 (4H, m), 7,10–7,30 (4H, m), 7,48 (1H, s), 7,98 (1H, s), 8,08 (1H, s)
II.	83.	90	3,54 (3H, s), 3,65 (3H, s), 6,76–7,68 (12H, m), 7,38 (1H, s)
II.	86.	90	3,62 (3H, s), 3,79 (3H, s), 6,8–7,5 (8H, m), 7,52 (1H, s)
II.	87.	270	3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,66–6,74 (2H, m), 6,79 (1H, dd), 7,00 (1H, d), 7,16 (1H, m), 7,24–7,34 (3H, m), 7,47 (1H, s), 8,47 (2H, s), 8,96 (1H, s)
II.	88.	90	3,62 (3H, s), 3,76 (3H, s), 4,30 (3H, s), 6,80–7,42 (8H, m), 7,50 (1H, s)
II.	90.	270	3,61 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,77 (1H, t), 6,86 (2H, m), 7,04 (1H, d), 7,15 (1H, m), 7,29 (3H, m), 7,48 (1H, s), 8,55 (2H, s)
II.	91.	270	3,61 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,77 (1H, t), 6,83–6,89 (2H, m), 7,04 (1H, d), 7,15 (1H, t), 7,25–7,35 (3H, m), 7,48 (1H, s), 8,47 (2H, s)

V. táblázat folytatása

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
II.	93.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,90 (3H, s), 3,94 (3H, s), 5,67 (1H, s), 6,76 (1H, t), 6,84 (2H, m), 7,00 (1H, d), 7,15 (1H, m), 7,25–7,32 (2H, m), 7,48 (1H, s)
II.	96.	270	3,61 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,75 (1H, t), 6,83 (1H, dd), 6,95 (1H, dd), 7,07 (1H, d), 7,18 (1H, m), 7,29–7,37 (3H, m), 7,49 (1H, s)
II.	97.		¹³ C NMR spektrum vonalai (67,7 MHz): 51,25, 61,59, 106,54, 107,41, 110,85, 114,96, 115,45, 119,58, 123,72, 125,06, 128,90, 130,05, 132,41, 152,29, 153,57, 158,81, 160,03, 160,13, 160,22, 167,49, 169,95 ppm
II.	98.	270	2,72 (3H, s), 3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 5,08 (2H, s), 6,5–7,4 (9H, m), 7,48 (1H, s)
II.	99.	270	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 5,50 (2H, s), 6,92–7,0 (2H, m), 7,09–7,36 (9H, m), 7,47 (1H, s), 7,50 (1H, d)
II.	100.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,33 (2H, s), 6,90–6,96 (2H, m), 7,06–7,18 (3H, m), 7,24–7,34 (3H, m), 7,49 (1H, s), 8,07 (1H, d), 8,14 (1H, d), 8,28 (1H, s)
II.	101.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,31 (2H, s), 6,90–6,99 (2H, m), 7,06 (1H, s), 7,10–7,18 (2H, m), 7,25–7,34 (3H, m), 7,49 (1H, s), 8,17 (2H, s)
II.	102.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,50 (2H, s), 6,89–6,99 (3H, m), 7,1–7,42 (7H, m), 7,49 (1H, s), 7,62 (1H, t), 7,71 (1H, d), 7,83 (1H, d), 8,0 (1H, d)
II.	103.	270	3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 5,49 (2H, s), 6,90–6,98 (2H, m), 7,0 (1H, d), 7,08–7,20 (3H, m), 7,24–7,33 (3H, m), 7,39 (1H, d), 7,49 (1H, s)
II.	104.	270	3,44 (3H, s), 3,70 (3H, s), 5,09 (2H, s), 6,82 (2H, d), 6,90 (1H, s), 7,0–7,14 (4H, m), 7,16–7,36 (3H, m), 7,49 (1H, s), 8,05 (2H, d)
II.	105.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,38 (2H, s), 6,82–6,98 (3H, m), 7,05–7,20 (3H, m), 7,20–7,35 (3H, m), 7,48 (1H, s), 7,78 (1H, d), 8,43 (1H, s)
II.	106.	270	3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,74–7,38 (9H, m), 7,48 (1H, s), 7,98 (1H, m), 8,30 (1H, m)
II.	107.	270	(3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,75–7,37 (9H, m), 7,49 (1H, s), 8,45 (1H, m), 9,03 (1H, m)
II.	270.	270	3,61 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,28 (1H, m), 6,70 (2H, m), 6,9–7,5 (9H, m), 7,48 (1H, s), 9,55 (1H, széles s)
II.	271.	270	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,74–7,39 (9H, m), 7,50 (1H, s), 8,32 (1H, m)
II.	272.	270	2,32 (3H, s), 2,54 (3H, s), 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,72–7,35 (8H, m), 7,49 (1H, s), 8,00 (1H, s)
II.	273.	270	3,60 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,72–7,36 (8H, m), 7,50 (1H, s), 8,26 (2H, m)

V. táblázat folytatása

A táblázat sor-száma	A vegyület sor-száma	Frekvencia MHz	NMR spektrum vonalai, ppm
II.	274.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 4,04 (3H, s), 6,74–7,36 (10H, m), 7,50 (1H, s)
II.	310.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,30 (2H, s), 6,72 (1H, d), 6,87–7,35 (9H, m), 7,43 (1H, t), 7,49 (1H, s)
II.	311.	270	A két izomer közös vonalai: 3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 5,38 (2H, s), 6,90–7,18 (5H, m), 7,23–7,33 (3H, m), 7,49 (1H, s) A nagyobb mennyiségű izomer vonalai: 6,70 (1H, d), 8,32 (1H, d) A kisebb mennyiségű izomer vonalai: 6,98 (1H, d), 8,38 (1H, d)
II.	315.	270	3,39 (3H, s), 3,60 (3H, s), 3,73 (3H, s), 3,84 (3H, s), 5,63 (1H, m), 5,85 (1H, m), 6,59 (1H, m), 6,7–7,3 (8H, m), 7,47 (1H, m)
II.	8.	270	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,62–7,36 (10H, m), 7,48 (1H, s), 8,38 (2H, m)
II.	15.	270	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,66–7,37 (10H, m), 7,48 (1H, s), 8,45 (2H, m)
II.	35.	270	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,70–7,50 (10H, m), 7,49 (1H, s), 8,92 (1H, m)
II.	313.	270	2,38 (3H, s), 2,41 (3H, s), 3,59 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,29 (1H, s), 6,75 (1H, t), 6,84 (2H, td), 6,98 (1H, d), 7,15 (1H, t), 7,25–7,34 (3H, m), 7,48 (1H, s)
II.	319.	270	2,90 (6H, s), 3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,18 (1H, d), 6,75–7,37 (8H, m), 7,48 (1H, s), 8,22 (1H, d)
II.	320.	270	A két izomer közös vonalai: 3,61 (3H, s), 3,74 (3H, s), 7,50 (1H, s) A nagyobb mennyiségű izomer jellemző vonala: 2,35 (3H, s) A kisebb mennyiségű izomer jellemző vonala: 2,38 (3H, s)
III.	1.	270	3,65 (3H, s), 3,75 (3H, s), 4,97 (2H, s), 6,75–6,87 (3H, m), 7,14 (1H, t), 7,21–7,40 (9H, m), 7,49 (1H, s)
III.	2.	270	3,61 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,75–6,82 (2H, m), 7,02–7,17 (2H, m), 7,22–7,38 (3H, m), 7,46 (1H, s), 7,47–7,59 (4H, m), 7,62–7,72 (1H, m), 7,80 (1H, d)
III.	3.	270	3,63 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,80 (1H, d), 6,86 (1H, s), 6,99 (2H, d), 7,15–7,37 (6H, m), 7,48 (1H, s), 7,46 (1H, d), 7,93 (1H, d)
III.	4.	270	3,65 (3H, s), 3,77 (3H, s), 5,08 (2H, s), 6,74–6,80 (2H, m), 6,85–6,89 (1H, d), 7,16 (1H, t), 7,20–7,38 (4H, m), 7,49 (1H, s), 7,54 (2H, d), 8,21 (2H, d)
IV.	2.	270	3,64 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,80 (1H, d), 6,86 (1H, s), 7,03 (1H, d), 7,21–7,38 (4H, m), 7,47 (1H, d), 7,48 (1H, s), 8,44 (2H, s), 8,95 (1H, s)

A találmány tárgya továbbá eljárás fungicid kompozíciók előállításához hatóanyagokként részben felhasználható (I) általános képletű propénkarbonsav-származékok előállítására – a képletben

- A hidrogénatomot, halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxycsoportot, hidroxilcsoportot, fenoxycsoportot vagy (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot jelent,
- B és E hidrogénatomot jelent,
- K oxigénatomot vagy kénatomot jelent,
- X jelentése O , $S(O)_n$, NH , NR^1 , CH_2 , CHR^2 , CO , CH_2CH_2 , $CH=CH$, OCH_2 , $(CH_2)_mO$, CHR^1O , OCH_2O , $S(O)_nCH_2$, $S(O)CH_2O$, NR^1CH_2 , COO , OO , SO_2O , $COCH_2O$, $COCHR^1O$, $CONH$, $NHCO$, $NHSO_2$, COS , SCO , $N=N$, CH_2OCO , CH_2SCO , CH_2NHCO , $CH_2ON=CH$, OCH_2CH_2O , $NR^1N=CH$, CH_2OCONH , $CH=CHCH_2O$, $(R^2)_2P^+CH_2Q^-$, $N(COR^1)$, $N=CH$, $CH(OH)$, CO_2CH_2 , SCH_2O , NR^1CO , $S(O)_2NH$ vagy $CONR^1$ képletű csoport amelyekben
 R^1 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,
 R^2 fenilcsoportot jelent,
 n értéke 0, 1 vagy 2,
 m értéke 1, 2, 3, 4 vagy 5, és
 Q halogenid aniont jelent, és
- Z jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1–(1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-2-(1–4 szénatomos alkoxi)-vinil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkoxi- vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; naftilcsoport; kinolinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, nitro-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-amino-, di-(1–4 szénatomos alkil)-szulfonil-amino-vagy $CH(O)NH$ csoporttal monoszubsztituált vagy trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano- vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal diszubsztituált, vagy egy nitrocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano-, di-(1–4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1–4 szénatomos alkoxi-csoporttal diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal triszubsztituált piridinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, ciano-, nitro-, fenil-, HO_2C- , (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil- vagy 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal mono-, di- vagy triszubsztituált, vagy egy halogénatommal és/vagy egy 1–4 szénatomos alkil-, monohalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy 1–4 szénatomos alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált pirazi-

nilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy halogénatommal mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal és 1–4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált piridinilcsoport; benzotiazolilcsoport; adott esetben pirazolil-, 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, piridinil- vagy nitro-piridinil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienilcsoport; 1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monoszubsztituált kinoxalinilcsoport; halogénatommal diszubsztituált vagy egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal diszubsztituált 1,3,5-triazinil-csoport; adott esetben nitrocsoporttal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált tiazolilcsoport; benzoxazolilcsoport; piridinil-N-oxid-csoport; tieno-[2,3-d]pirimidinil-csoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált pirrolilcsoport; 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált izoxazolilcsoport; 1,3,4-tiadiazolil-csoport; halogénatommal és két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirazolilcsoport; vagy fenilcsoporttal monoszubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport;

de ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és X és K oxigénatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő csoport lehet.

Az (I) általános képletű vegyületeket a találmány szerint a következőképpen állítjuk elő:

- a. a (IV) általános képletű vegyületekből – a képletben A, B, E, K, Z és X jelentése a fenti – savas vagy bázikus körülmények között metanolt hasznunk le; vagy
- b. a (VI) általános képletű ketoésztereket – a képletben A, B, K, E, Z és X jelentése a fenti – metoxi-metilénező reagenssel reagáltatjuk; vagy

c. a (IX) általános képletű vegyületeket – a képletben A és B jelentése a fenti, L kilépő csoportot jelent és W –XZ csoportot vagy ismert módon –XZ csoporttá alakítható más csoportot képvisel – bázis jelenlétében (X) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben E és K jelentése a fenti, és Y 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportot, 1,3-dioxolan-2-il-csoportot vagy hidroxil-karbonil-metil-csoportot jelent, és

(i) az így kapott, Y helyén 1,3-dioxolan-2-il-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas kezeléssel, azt követő, katalizátor jelenlétében végzett $CH_3SCH_2SOCH_3$ -os reakcióval, azt követő, metanolban végzett acetyl-kloridos reakcióval, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoporttá alakítjuk, vagy

(ii) az így kapott, Y helyén hidroxil-karbonil-metil-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas metanollal végzett kezeléssel, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoporttá alakítjuk; vagy

d. a (XI) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében (XII) általános képletű vegyületekkel kezeljük –

a képletekben A, B, K és E jelentése a fenti, W, L és Y jelentése a c. pontban megadott –, és szükség esetén a kapott vegyület Y csoportját a c. pontban megadott (i) vagy (ii) módszerrel 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoporttal alakítjuk; vagy

e. a (XIIa) általános képletű vegyületeket – a képletben E jelentése a fenti és Y' halogénatomot jelent – (XIa) általános képletű fenol vagy tiofenol – a képletben, A, B, K, X és Z jelentése a fenti – sójával vagy bázis jelenlétében (XIa) általános képletű fenollal vagy tiofenollal reagáltatjuk, és a reakciót előnyösen átmeneti fém-, átmeneti fémsó- és/vagy átmeneti fémvegyület-katalizátor jelenlétében végezzük; vagy

f. a (XIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a fenti –

(i) X helyén oxigénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZL általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk, vagy

(ii) X helyén SO₂O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZSO₂Q általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk, vagy

(iii) X helyén CHR⁴O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCHR⁴L általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk, vagy,

(iv) X helyén COO csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCO-Hal általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a reagensek képleteiben Z jelentése a fenti, L kilépő csoportot jelent, Q és Hal halogénatomot jelent, és R⁴ hidrogénatomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot képvisel –, vagy

g. a (XX) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, E és K jelentése a fenti, R³ hidrogénatomot jelent és L kilépő csoportot jelent – bázis jelenlétében

(i) X helyén OCH₂ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZOH általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk, vagy

(ii) ha L halogénatomot jelent, X helyén (R²)₂P⁺CH₂Q⁻ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására Z(R²)₂P általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk, vagy

(iii) X helyén COOCH₂ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCOOH általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a reagensek képleteiben Z és R² jelentése a fenti –, vagy

h. X helyén CH=CH csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására a (XXII) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében ZR¹C=O általános képletű aldehidekkel vagy ketonokkal reagáltatjuk – a képletekben A, B, E, K és R¹ jelentése a fenti –, vagy

j. X helyén CH=CH csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására az X helyén (R²)₂P⁺CHR²Q⁻ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket bázissal, majd ZCOH általános képletű karbonilvegyületekkel reagáltatjuk – a képletekben Z és R² jelentése a fenti –, vagy

k. X helyén CONR⁴ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R⁴ hidrogénatomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent – a (XXVI) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a fenti és R⁴ jelentése a k. pontban megadott – bázis jelenlétében ZCOQ általános képletű savhalogenidekkel reagáltatjuk – a képletben Z jelentése a fenti és Q halogénatomot jelent –, vagy

l. X helyén CH(OH) csoportot tartalmazó (I) általá-

nos képletű vegyületek előállítására a (XXIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a fenti – ZMgHal általános képletű Grignard-reagensekkel reagáltatjuk – a képletben Z jelentése a fenti és Hal halogénatomot jelent –, vagy

m. X helyén OOC csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására a (XXX) általános képletű savkloridokat – a képletben A, B, K és E jelentése a fenti – oldószer és bázis jelenlétében ZOH általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben Z jelentése a fenti –, vagy

n. X helyén OCH₂ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására a (XXVIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a fenti – ZL általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben Z jelentése a fenti és L kilépő csoportot jelent –, vagy

p. X helyén N=N csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására a (XLIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a fenti – ZN⁺=N Hal⁻ általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben Z jelentése a fenti és Hal halogénatomot jelent –, vagy

q. X helyén NHSO₂ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására a (XLIV) általános vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a fenti – ZNH₂ általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben Z jelentése a fenti.

Az (I) általános képletű vegyületek előállításának egyes módszereit a kiindulási anyagok előállításával együtt az 1–7. reakcióvázlaton szemléltetjük. Az 1–7. reakcióvázlaton feltüntetett képletekben az általános szubsztituens-szimbólumok jelentése a fenti, R alkilcsoportot képvisel, és R⁶ hidrogénatomot vagy fématomot (például nátrium- vagy káliumatomot) jelent.

Az 1. reakcióvázlaton olyan szintézist mutatunk be, amelynek során a három aromás gyűrűt tartalmazó prekurzorokból az eljárás utolsó lépésében alakítjuk ki a β-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter-csoportot. Eljárhatunk azonban úgy is, hogy a β-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter-csoportot a szintézis valamelyik közbelső lépésében alakítjuk ki, és azt ezt követő lépésben vagy lépésekben állítjuk elő a három aromás gyűrűt tartalmazó célterméket. Ilyen eljárásváltozatokat mutatunk be a 3–7. reakcióvázlaton.

Bármilyen lépéssorozattal állítjuk is elő az (I) általános képletű vegyületeket, a difenil-éter vagy -tioéter képzésére mindig szükség van, ez a csoport ugyanis az (I) általános képletű vegyületek jellemző szerkezeti egysége. A difenil-étereket, illetve -tioétereket a 2. reakcióvázlaton összefoglalt kapcsolási reakciók bármelyikével kialakíthatjuk. Ezeket a kapcsolási reakciókat a Russian Chem. Reviews 43, 679 (1974) és a J. Heterocyclic Chem. 23, 1333 (1986) közlemény részletesen ismerteti. A kapcsolási reakciót sok esetben katalizátor jelenlétében végezzük; katalizátorokként például átmeneti fémeket, átmeneti fém-sókat vagy átmeneti fém-vegyületeket, például rezt, rézsót vagy rézvegyületeket vagy ezek keverékeit használhatjuk. A 2. reakcióvázlaton szereplő képletekben W Z–X– általános képletű csoportot (amelyben Z és X jelentése a fenti) vagy ismert módszerekkel Z–X– általános képletű csoporttal alakítható más csoportot jelent; így például W–OH, –SH vagy –NHR⁴ csoport lehet. A 2. reakcióvázlaton bemutatott képletekben Y az α-helyzetű szénatomon kapcsolódó

β -metoxi-propénkarbonsav-metil-észter csoportot vagy a korábban a c. eljárásváltozatnál részletesen ismertetett módon β -metoxi-propénkarbonsav-metil-észter-csoportú alakítható más csoportot jelent. A 2. reakcióvázlaton bemutatott képletekben L előnyösen halogénatomot jelent. A kapcsolási reakciót például úgy végezhetjük, hogy a (XI) általános képletű vegyületeket az Ullmann-féle éterszintézis körülményei között (XII) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk; ekkor a (VIII) általános képletű közbenső termékeket kapjuk. Így például a szubsztituált 3-fenoxi-fenolokat sóik formájában 2-bróm- vagy 2-klór-fenil-ecetsav-sókkal reagáltathatjuk; a reakcióelegy megszavanyítása után szubsztituált 2-(3-fenoxi-fenoxi)-fenil-ecetsavakat kapunk (lásd például a 2 078 743 sz. nagy-britanniai szabadalmi leírást). A (VIII) általános képletű vegyületeket a (IX) és (X) általános képletű vegyületek reagáltatásával is előállíthatjuk; a reakciót ebben az esetben is az Ullmann-féle éterszintézis körülményei között végezzük.

Egy előnyös módszer szerint az (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy a (XIIa) általános képletű vegyületeket – a képletben Y' halogénatomot jelent és E jelentése a fenti – bázis jelenlétében (XIa) általános képletű fenolokkal vagy tiofenolokkal – a képletben Z, X, A, B és K jelentése a fenti – vagy a (Xia) általános képletű fenolok vagy tiofenolok sóival reagáltatjuk. A reakciót előnyösen katalizátor, célszerűen átmeneti fém, átmeneti fém-só vagy átmeneti fém-vegyület vagy ezek keveréke jelenlétében végezzük.

Az (I) általános képletű vegyületeket az 1. reakcióvázlaton bemutatott eljárás szerint (IV) általános képletű vegyületekből vagy (VI) általános képletű ketoészterekből állítjuk elő. A reakcióvázlaton a kiindulási anyagok előállítását is szemléltettük. A következőkben az eljárást a kiindulási anyagok előállításával együtt ismertetjük.

Az 1. reakcióvázlaton feltüntetett egyik módszer szerint az (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy a (IV) általános képletű acetálokból savas vagy bázikus körülmények között metanolt hasítunk le. A metanol lehasításához reagensként például lítium-dizopropil-amidot, kálium-hidrogén-szulfátot [lásd például J. Chem. Soc., Chemical Communications 838 (1980) és az ott idézett közleményeket] és trietil-amint használhatunk sok esetben Lewis sav, például titán-tetraklorid jelenlétében [lásd például J. Chem. Soc., Chemical Communications 1000 (1985)].

A (IV) általános képletű acetálokat úgy állíthatjuk elő, hogy az (V) általános képletű metil-szilil-ketén-acetálokat – a képletben R alkilcsoportot jelent – Lewis sav, például titán-tetraklorid jelenlétében ortohangyasav-trimetil-észterrel reagáltatjuk [lásd például Chemistry Letters 769 (1976)].

Az (V) általános képletű metil-szilil-ketén-acetálok előállítása során a (III) általános képletű fenil-acetálokat bázissal és R_3SiCl vagy R_3SiBr általános képletű trialkil-szilil-halogeniddel (például trimetil-szilil-kloriddal), vagy bázis (például trietil-amin) jelenlétében $R_3Si-OSO_2CF_3$ általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk [lásd például J. Organometallic Chemistry 46, 59 (1972)].

A (IV) és (V) általános képletű közbenső termékek elkülönítésére nincs minden esetben szükség; egyes esetekben, megfelelő körülmények között az (I) általános képletű vegyületeket egy reakcióedényt igénylő eljárás-

sal is előállíthatjuk a (III) általános képletű vegyületekből úgy, hogy a reagenseket megfelelő sorrendben adagoljuk be.

Az (I) általános képletű vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy a (VI) általános képletű ketoésztereket metoxi-metilénező reagenssel, például metoxi-metilén-trifenil-foszfóránál reagáltatjuk (lásd például a 0 044 448 sz. európai szabadalmi leírást).

A (VI) általános képletű ketoésztereket ismert módszerekkel állíthatjuk elő. Előnyösen úgy járunk el, hogy

(i) a megfelelő fenil-magnézium-halogenideket vagy fenil-lítium-vegyületeket dimetil-oxaláttal reagáltatjuk [lásd Synth. Commun. 11, 943 (1981) és az ott idézett közleményeket], vagy

(ii) a (III) általános képletű fenil-acetátokat szelén-dioxiddal oxidáljuk (a reakciót rendszerint oldószer távollétében, 100 °C-nál magasabb hőmérsékleten végezzük); vagy

(iii) a megfelelő mandulasav-észtereket oxidáljuk (oxidálószerként például mangán-dioxidot használhatunk oldószer jelenlétében).

A (III) általános képletű fenil-acetátokat és a megfelelő (VII) általános képletű fenil-ecetsavakat ismert módszerekkel állíthatjuk elő [lásd például J. Med. Chem. 26, 1353 és 1361 (1983)]. Ezeket a vegyületeket a Tetrahedron 42, 4095 (1986) közleményben leírt, 2-aril-propionsav-észterek és -propionsavak előállítására ismertetett módszerekkel is kialakíthatjuk az orto-szubsztituált fenoxicsoporthoz és az E szubsztituenshez már tartalmazó prekursorokból.

A 3–6. reakcióvázlaton olyan módszereket mutatunk be, ahol az (I) általános képletű vegyületeket β -metoxi-propénkarbonsav-metil-észter oldalláncot tartalmazó közbenső termékekből állítjuk elő.

A 3. reakcióvázlaton bemutatott szintézis szerint a (XIII) általános képletű vegyületeket bázis és esetenként átmeneti fém vagy átmeneti fémsó katalizátor, például réz vagy réz-só katalizátor jelenlétében ZL általános képletű vegyületekkel (a képletben Z és L jelentése a fenti) reagáltatva (XIV) általános képletű vegyületekké alakítjuk. Más megoldás szerint a (XIII) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében ZSO_2Q általános képletű szulfonil-halogenidekkel (a képletben Z jelentése a fenti és Q halogénatomot jelent) reagáltatva (XV) általános képletű vegyületekké alakítjuk. Ismét más eljárásmód szerint a (XIII) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében $ZCHR^1L$ általános képletű vegyületekkel (a képletben Z, R^1 és L jelentése a fenti) reagáltatva (XVI) általános képletű vegyületekké alakítjuk.

A 4. reakcióvázlaton bemutatott egyik reakciót szerint a (XX) általános képletű vegyületeket – rendszerint bázis jelenlétében – ZOH általános képletű aromás vagy heteroaromás hidroxilvegyületekkel reagáltatva (XXI) általános képletű vegyületekké alakítjuk. Egy másik reakciót szerint a (XX) általános képletű vegyületeket $P(OR)_3$ általános képletű trialkil-foszfítokkal vagy $M^*P(O)(OR)_2$ általános képletű foszforvegyületekkel – a képletekben R jelentése a fenti és M fématomot, például nátrium- vagy lítiumatomot jelent – reagáltatjuk. Az így kapott (XXII) általános képletű foszfonátokat bázis jelenlétében $ZR^1C=O$ általános képletű oxovegyületekkel – a képletben Z és R^1 jelentése a fenti – (XXIV) általános képletű olefinekké alakítjuk. A (XXIV) általános képletű olefineket redukcióval –

például katalitikus hidrogénezéssel – (XXV) általános képletű vegyületekké alakíthatjuk.

Az 5. reakcióvázlaton bemutatott eljárás szerint a (XXVI) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében ZCOQ általános képletű savhalogenidekkel reagáltatjuk – a képletben Z és Q jelentése a fenti. (XXVII) általános képletű vegyületeket kapunk.

A (XIII), (XX), (XXIII) és (XXVI) általános képletű közbenső termékeket ismert szerves kémiai módszerekkel, valamint az 1. és 2. reakcióvázlaton bemutatottakkal analóg módon állíthatjuk elő. Így például az L helyén brómatomot tartalmazó (XX) általános képletű vegyületek előállításánál a megfelelő, L helyén hidrogénatomot tartalmazó (XX) általános képletű vegyületeket adott esetben fénybesugárzás közben N-bróm-szukcinimiddal vagy N,N-dibrom-dimetil-hidantoinnal reagáltatjuk.

A (IX), (X), (XI), (XII), ZL, ZCHR¹L, ZSO₂Q, ZOH, ZCQ és ZR¹C=O általános képletű vegyületeket ismert szerves kémiai módszerekkel állíthatjuk elő.

A 6. reakcióvázlaton bemutatott egyik módszer szerint a (XXVIII) általános képletű vegyületeket (XXIII) általános képletű aldehidekké (R² = H) vagy ketonokká (R² = alkil) oxidáljuk. Oxidálószerként például piridinium-dikromátot használhatunk megfelelő oldószer, így metilén-klorid jelenlétében, vagy bázis jelenlétében oxalil-kloridot és dimetil-szulfoxidot alkalmazhatunk (Swern oxidáció). A (XXIII) általános képletű vegyületekből ZMgHal általános képletű Grignard-reagensekkel – a képletben Z jelentése a fenti és Hal klór-, bróm- vagy jódatomot jelent – X helyén CH(OH) csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket állíthatunk elő.

A (XXVIII) általános képletű vegyületeket, amelyekben R² hidrogénatomot jelent, megfelelő oxidálószerrel, például kén-sav jelenlétében króm-trioxiddal (Jones reagenssel) oxidálva (XXIX) általános képletű karbonsavakká alakíthatjuk. A (XXIX) általános képletű karbonsavakat ezután tionil-kloriddal vagy oxalil-kloriddal reagáltatva a megfelelő (XXX) általános képletű sav-kloridokká alakítjuk. A (XXX) általános képletű sav-kloridokat ezután oldószerben, bázis jelenlétében ZOH általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk; ekkor X helyén O₂C csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket kapunk.

Egy további megoldás szerint a (XXVIII) általános képletű vegyületeket – adott esetben bázis jelenlétében – ZL általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben Z jelentése a fenti. Ekkor közvetlenül az (I) általános képletű vegyületek körébe tartozó (XXI) általános képletű vegyületeket kapjuk. Esetenként a reakció előtt a (XXVIII) általános képletű kiindulási anyagon erős bázis, például nátrium-hidrid felhasználásával oxigén-aniont kell kialakítanunk.

Eljárhatunk azonban úgy is, hogy a (XXVIII) általános képletű vegyületeket először (XX) általános képletű vegyületekké alakítjuk. L helyén klór- vagy brómatomot tartalmazó vegyületek előállítására reagensként halogénezőszereket, például tionil-kloridot vagy foszfor-tribromidot, L helyén szulfonyl-oxi-csoportot tartalmazó vegyületek előállítására pedig reagensként savmegkötő szer jelenlétében szulfonyl-halogenideket (például p-toluol-szulfonyl-kloridot) használunk. A kapott (XX) általános képletű vegyületeket a 4. reakcióvázlaton bemutatott eljárással alakíthatjuk át (I) általános képletű

vegyületekké. Az L helyén halogénatomot tartalmazó (XX) általános képletű vegyületeket Z(R²)₂P általános képletű foszfinokkal – a képletben R² jelentése a fenti – reagáltatva X helyén (R²)₂P⁺CHR²Q⁻ általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületekké alakíthatjuk. Ezeket a vegyületeket ezután bázissal, majd ZCOH általános képletű karbonilvegyületekkel – a képletben Z jelentése a fenti – reagáltatva (XXIV) általános képletű olefinekké alakíthatjuk.

A 7. reakcióvázlaton olyan, a 2. reakcióvázlaton (VIII) általános képlettel jelölt közbenső termékek előállítását mutatjuk be, amelyekben W ZX- csoporttá alakítható más csoportot, míg Y β-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter csoporttá alakítható más csoportot jelent.

A (XXXI) általános képletű vegyületeket (XXXII) általános képletű vegyületekkel reagáltatva (XXXIII) általános képletű vegyületekké alakíthatjuk. A reakciót az Ullmann-féle kapcsolás körülményei között végezzük [ezt a reakciót a 2. reakcióvázlaton a (XI) és (XII) általános képletű vegyületek reakciójával kapcsolatban már ismertettük]. A (XXXIII) általános képletű karbonsavakat sav (például sósav) jelenlétében metanollal reagáltatva a megfelelő (XXXIV) általános képletű metil-észterekké alakíthatjuk. A (XXXIV) általános képletű vegyületeket az 1. reakcióvázlaton bemutatott módszerekkel alakíthatjuk át (XXVIII) általános képletű β-metoxi-propénkarbonsav-metil-észterekké.

Más megoldás szerint a (XXXIV) általános képletű közbenső termékeket a 6. reakcióvázlaton a (XXVIII) általános képletű vegyületek (XXIII), (XX), (XXIX), (XXX), illetve (I) általános képletű vegyületekké alakítására ismertett módszerekkel (XXXVIII), (XXXV), (XXXVI), (XXXVII), illetve (III) általános képletű vegyületekké alakíthatjuk. A (III) általános képletű vegyületekből az 1. reakcióvázlaton bemutatott eljárásváltozatokkal állíthatunk elő (I) általános képletű vegyületeket.

Miként már közöltük, az (I) általános képletű vegyületek fungicid hatással rendelkeznek, és például a következő gombafertőzések megelőzésére és kezelésére használhatók:

rizs *Pyricularia oryzae*-fertőzései;
búza *Puccinia recondita*-, *Puccinia striiformis*- és egyéb üszöggomba-fertőzései, árpa *Puccinia hordei*-, *Puccinia striiformis*- és egyéb üszöggomba-fertőzései, más gazdanövények, például kávé, körte, alma, földimogyoró, zöldségfélék és dísznövények üszöggomba-fertőzései; árpa *Erysiphe graminis* (lisztharmat)-fertőzései, búza lisztharmat-fertőzései, és más gazdanövények lisztharmat-fertőzései, például komló *Sphaerotheca macularis*-fertőzései, tökfélék (így uborka) *Sphaerotheca fuliginea*-fertőzései, alma *Podosphaera leucotricha*-fertőzései és szőlő *Uncinula necator*-fertőzései; gabonafélék *Helminthosporium* spp.-, *Rhynchosporium* spp.-, *Septoria* spp.-, *Pseudocercospora* herepotrichoides- és *Gaeumannomyces graminis*-fertőzései, földimogyoró *Cercospora arachidicola*- és *Cercosporidium personata*-fertőzései, egyéb gazdanövények, például cukorrépa, banán, szójabab és rizs *Cercospora*-fertőzései; paradicsom, földieper, zöldségfélék, szőlő és egyéb gazdanövények *Botrytis cinerea*- (szürke penész) fertőzései; zöldségfélék (például uborka), olajrepcse, alma, paradicsom és más gazdanövények *Alternaria*-fertőzései;

alpa *Venturia inaequalis*-fertőzései (varasodás); szőlő *Plasmopara viticola*-fertőzései; más gazdanövények lisztharmat-fertőzései, például saláta *Bremia lactucae*-fertőzései, szójabab, dohány, hagyma és egyéb gazdanövények *Peronospora*-fertőzései, komló *Pseudoperonospora humuli*-fertőzései és tök-félék *Pseudoperonospora cubensis*-fertőzései; burgonya és paradicsom *Phytophthora infestans*-fertőzései, zöldségfélék, földieper, avokádó, bors, dísznövények, dohány, kakaó és más gazdanövények *Phytophthora*-fertőzései; rizs *Thanatephorus cucumeris*-fertőzései, és más gazdanövények, például búza, árpa, zöldségfélék, gyapot és pázsitfű *Phyzoctonia*-fertőzései.

Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői in vitro körülmények között is széles spektrumú fungicid aktivitást fejtenek ki. Ezek a vegyületek a gyümölcsöket betakarítás után károsító gombakártevőkkel (például narancs *Penicillium digitatum*-, *Penicillium italicum*- és *Trichoderma viride*-fertőzéseivel, banán *Gloeosporium musarum*-fertőzéseivel és szőlő *Botrytis cinerea*-fertőzéseivel) szemben is hatásosak lehetnek.

Az (I) általános képletű vegyületeket magcsávázószerekként is felhasználhatjuk például gabonafélék *Fusarium*-, *Septoria*-, *Tilletia*-, *Ustilago*- és *Helminthosporium*-fertőzéseinek, gyapot *Rhizoctonia solani*-fertőzéseinek és rizs *Pyricularia oryzae*-fertőzéseinek megelőzésére, illetve kezelésére.

Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői szisztémikusan vándorolhatnak a növények szöveteiben. Az (I) általános képletű vegyületek számos képviselője elég illékony ahhoz, hogy gőzfázisban is kifejtsék hatását a növények gombakártevőivel szemben.

Az (I) általános képletű vegyületek számos képviselője – köztük az X helyén oxigénatomot tartalmazó származékok – egyes növényeken (például szőlőn) biztonságosabban alkalmazhatók, mint az ismert, hasonló szerkezetű fungicid hatóanyagok.

Az (I) általános képletű vegyületeket – fungicid készítmények formájában – a növényekre, a magvakra, a növények vagy magvak környezetébe vihetjük fel.

Az (I) általános képletű vegyületeket ipari fungicid kompozíciók hatóanyagaiként is felhasználhatjuk például fa, írha, bőr és elsősorban festékfilmek gombásodásának megelőzésére.

Az (I) általános képletű vegyületeket a szokásos hordozó-, hígító- és/vagy segédanyagok felhasználásával alakíthatjuk fungicid készítményekké.

A fungicid készítményeket igen sokféleképpen használhatjuk fel növények gombafertőzéseinek megelőzésére vagy kezelésére. A kompozíciókat például közvetlenül a növények levélzetére, a magvakra vagy a növények természetközlegeire vihetjük fel például permetezéssel, beporzással, krémszerű vagy pépes készítmény formájában, gőzfázisban vagy nyújtott hatóanyag-fel szabadulási granulátumokként. A kompozíciókkal a növények bármely részét (például a levélzetet, a szárát, az ágakat vagy a gyökereket), a gyökereket körülvevő talajt, az elvetendő magvakat, a teljes talajt, az elárasztáshoz használt vizet vagy a vízkultúrák természetközlegeit kezelhetjük. A találmány szerinti kompozíciókat esetenként növényekbe injektálhatjuk, vagy elektrodinamikus permetezőberendezéssel vagy más, kis térfogatú anyag felvitelére alkalmas módszerrel a növekedésben lévő növényekre juttathatjuk.

A „növény” megjelölésen a leírásban és az igénypont-sorozatban a palántákat, bokrokat és fákat is értjük. A találmány szerinti kezelés megelőző, védő, gyógyító és gombairtó kezelés egyaránt lehet.

A találmány szerinti kompozíciók például beporzásra alkalmas porkészítmények vagy granulátumok lehetnek, amelyek a hatóanyagon kívül szilárd hígítószer vagy hordozóanyagot, például töltőanyagot (így kaolint, bentonitot, szilikagélt, dolomitot, kalcium-karbonátot, talkumot, porított magnézium-oxidot, fullerföldet, gipszet, diatómaföldet és porcelánföldet) tartalmaznak. A granulátumok például előre elkészített, talajra közvetlenül felvihető kompozíciók lehetnek. A granulátumokat például úgy állíthatjuk elő, hogy a töltőanyag szemcséit a hatóanyaggal impregnáljuk, vagy a hatóanyag és a porított töltőanyag keverékéből készítünk szemcséket. A magcsávázásra alkalmas készítmények a kompozíció magvakhoz tapadását elősegítő anyagot (például ásványolajat) is tartalmazhatnak. Magcsávázószerekként a hatóanyag megfelelő szerves oldószerekkel (így N-metil-pirrolidonnal, propilén-glikollal vagy dimetil-formamiddal) készített oldatait is felhasználhatjuk. A szilárd készítmények továbbá nedvesíthető porok vagy vízben diszpergálható granulátumok lehetnek, amelyek a folyadékokban való diszpergálódás elősegítése céljából nedvesítőszereket vagy diszpergálószereket is tartalmaznak. A porkészítmények és a granulátumok töltőanyagokat és szuszpendálószerkeket is tartalmazhatnak.

A találmány szerinti kompozíciók emulgeálható koncentrátumok vagy emulziók is lehetnek, amelyek előállításakor a hatóanyagot adott esetben nedvesítő- vagy emulgeálószer is tartalmazó szerves oldószerben oldjuk, majd az oldatot vízhez adjuk. A víz adott esetben szintén tartalmazhat nedvesítő- vagy emulgeálószer. Szerves oldószerekként például aromás oldószereket, így alkil-benzolokat és alkil-naftalinokat, ketonokat, így izofofont, ciklohexanont és metil-ciklohexanont, klórozott szénhidrogéneket, így klór-benzolt és triklór-etánt, alkoholokat, így benzil-alkoholt, furfuril-alkoholt és butanolt, továbbá glikol-étereket használhatunk.

A rosszul oldódó szilárd anyagokból szuszpenziós koncentrátumokat állíthatunk elő úgy, hogy a szilárd anyagot diszpergálószer és szuszpendálószer jelenlétében golyós malomban vagy gyöngymalomban őröljük.

A permetezéssel felviendő készítmények aeroszolok is lehetnek, amelyek a hatóanyagot propellenssel, például fluor-triklór-metánnal vagy diklór-difluor-metánnal együtt, atmoszférakusnál nagyobb nyomáson tartályba töltve tartalmazzák.

Az (I) általános képletű vegyületeket száraz állapotban pirotechnikai keverékekhez adhatjuk, és így zárt terekben füstölésre alkalmas készítményeket kapunk.

A találmány szerinti készítmények továbbá mikrokapszulás kompozíciók lehetnek. A hatóanyagokat megfelelő, biológiailag lebontható polimerekbe is beágyazhatjuk, és így nyújtott hatóanyag-fel szabadulási készítményekhez jutunk.

A készítményekhez a felhasználás céljának és körülményeinek megfelelő egyéb adalékanyagokat, például a hatóanyag eloszlását javító, a készítmény tapadását fokozó és a készítmény esőállóságát javító anyagokat is adhatunk.

Az (I) általános képletű vegyületeket műtrágyákba (például nitrogén-, kálium- vagy foszfortartalmú műtrá-

gyákba) is bekeverhetjük. Különösen előnyösek az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó (például azokkal bevont) műtrágya-granulátumok. Az ilyen, kizárólag hatóanyagot és műtrágyát tartalmazó készítmények hatóanyag-tartalma célszerűen legfőbb 25 tömeg% lehet.

A nedvesítő porkészítmények, az emulgeálható koncentrátumok és a szuszpenziós koncentrátumok rendszerint felületaktív anyagokat, például nedvesítőszerket, diszpergálószerket, emulgeálószerket vagy szuszpendálószerket is tartalmaznak. Ezek az anyagok kationos, anionos és nemionos anyagok egyaránt lehetnek.

A kationos felületaktív anyagok kvaterner ammóniumvegyületek lehetnek, amelyek közül a cetil-trimetil-ammónium-bromidot említjük meg.

Anionos felületaktív anyagokként például szappanokat, alifás kénsav-monoészter-sókat (így nátrium-lauril-szulfátot) vagy szulfonált aromás vegyületek sóit (így nátrium-dodecil-benzol-szulfonátot, nátrium-, kalcium- vagy ammónium-ligninszulfonátot vagy -butil-naftalin-szulfonátot, vagy di- és tri-izopropil-naftalin-szulfonát-nátriumsók keverékét) használhatjuk.

A nemionos felületaktív anyagok közül példaként a következőket soroljuk fel: etilén-oxid zsíralkoholokkal (így oleil- vagy cetil-alkohollal) vagy alkil-fenollokkal (így oktil-fenollal, nonil-fenollal vagy oktil-krezollal) képezett kondenzációs termékei, hosszú szénláncú zsírsavakból és hexit-anhidridekből képezett részleges észterek, az utóbbi részleges észterek etilén-oxiddal képezett kondenzációs termékei és a lecitinek.

Szuszpendálószerkekként például hidrophil kolloidokat (így poli/vinil-pirrolidon-t vagy nátrium-karboxi-metil-cellulózt) vagy duzzadóképes agyagásványokat (így bentonitot vagy attapulgitot) használhatunk.

A vizes diszperziók vagy emulziók formájában felhasználandó készítményeket rendszerint nagy hatóanyagtartalmú koncentrátumokként hozzuk forgalomba, amelyeket közvetlenül felhasználás előtt hígítunk vízzel a kívánt végső koncentrációra. A koncentrátumokkal szemben leggyakrabban támasztott követelmény az, hogy hosszabb időn át változás nélkül tárolhatóak legyenek, és hosszas tárolás után vízzel hígítva megfelelően hosszú ideig homogén, hagyományos permetezőberendezéssel felvihető kompozíciót alkossanak. A koncentrátumok rendszerint legfőbb 95 tömeg%, célszerűen 10–85 tömeg% (például 25–60 tömeg%) hatóanyagot tartalmazhatnak. A felhasználásra kész, híg vizes készítmények hatóanyag-tartalma a felhasználás céljától függően viszonylag tág határok között változhat; ezek a készítmények rendszerint 0,00055–10 tömeg%, például 0,01–10 tömeg% hatóanyagot tartalmazhatnak.

A találmány szerinti kompozíciók adott esetben más biológiai aktív anyagokat, például az (I) általános képletű vegyületekhez hasonló hatású vagy azok hatását kiegészítő fungicid hatóanyagokat, továbbá növényi növekedést szabályozó, herbicid és/vagy inszekticid hatóanyagokat is tartalmazhatnak.

További fungicid hatóanyagokként például a gabonafélék kalászaiban elősködő gombakártevők (így Septoria, Gibberella és Helminthosporium-fajták), magvakon és talajban élő gombakártevők, peronoszpóra és szőlőlisztharmat ellen, valamint alma-lisztharmat és alma-varasodás ellen hatásos anyagokat használhatunk. A to-

vábbi fungicid hatóanyag beadagolásával szélesíthető a kompozíció hatásspektruma. Esetenként a további fungicid hatóanyagok szinergetikusan fokozhatják az (I) általános képletű vegyületek fungicid aktivitását.

A találmány szerinti kompozíciókhoz adható további fungicid hatóanyagok például a következők lehetnek: karbendazim, benomil, tiofanát-metil, tiabendazol, fuberidazol, etridazol, diklofluamid, cimoxanil, oxadixil, ofurace, metalaxil, furalaxil, benalaxil, phosetil-alumínium, fenarimol, iprodion, protiokarb, procimidon, vinklozolin, penkonazol, miklobutanil, propamokarb, dinikonazol, pirazophos, etirimol, ditalimphos, tridemorf, triforin, nuarimol, triazbutil, guazatin, 1,1'-imino-di(oktametilén)-diguanidin-triacetát, butiobát, propikonazol, prokloraz, flutriafol, hexakonazol, (2RS, 5RS)-5-(2,4-diklór-fenil)-tetrahydro-5-(1H-1,2,4-triazol-1-il-metil)-2-furil-2,2,2-trifluor-etil-éter, ciprokonazol, terbukonazol, pirrolnitrin, 1-[(2RS,4RS; 2RS,4RS)-4-brom-2-(2,4-diklór-fenil)-tetrahydrofurfuril]-1H-1,2,4-triazol, 5-etil-5,8-dihidro-8-oxo-(1,3)-dioxolo-(4,5-g)kinolin-7-karbonsav, (RS)-1-amino-propil-foszfonsav, 3-(2,4-diklór-fenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-kinazolin-4(3H)-on, fluzilazol, triadimefon, triadimenol, diklobutrazol, fenpropimorf, pirifenox, fenpropidin, klorozolinát, imazalil, fenfuram, karboxin, oxikarboxin, mefuroxam, dodemorf, BAS 454, blaszticidin S, kasugamicin, edifenphos, Kitazin P, cikloheximid, ftalid, probenazol, izoproliolán, triciklazol, 4-klór-N-(ciano-etoxi-metil)-benzamid, piroquilon, klórbenzotiazon, neozozin, polioxin D, valiadamycin A, mepronil, flutolanil, pencikuron, diklomezin, fenazin-oxid, nikkel-dimetil-ditio-karbamát, tekloftalam, bitertanol, bupirimát, etakonazol, hidroxi-izoxazol, sztreptomycin, ciprofuram, biloxazol, quinometionát, dimetirimol, 1-(2-ciano-2-metoxi-imino-acetil)-3-etil-karbamid, fenapanil, tolklophos-metil-, piroxifur, poliram, maneb, mankoz, kaptafol, klórtalonil, anilazin, tiram, kaptan, folpet, zineb, propineb, kén, dinokap, diklon, klóroneb, binapakril, nitroal-izopropil, dodin, ditianon, fentin-hidroxid, fentin-acetát, teknazen, quintozen, dikloran, réztartalmú vegyületek (így réz-oxi-klorid, réz-szulfát és bordói lé) és szerves higanyvegyületek.

Magvakon, talajban vagy leveleken élősködő gombakártevők elleni védelem céljából az (I) általános képletű vegyületeket talajjal, tőzeggel vagy egyéb gyökereztető közegekkel keverhetjük össze.

A találmány szerinti kompozíciókhoz például a következő inszekticid hatóanyagokat keverhetjük: pirimikarb, dimetoát, demeton-s-metil, formotion, karbaril, izoprokarb, XMC, BPMC, karbofuran, karbosulfan, diazinon, fention, fenitrotrion, fentoát, klórpirifos, izoxation, propaphos, monokrotophas, buprofezin, etroproxifen és cikloprotrin.

A találmány szerinti kompozícióhoz keverhető, növényi növekedést szabályozó vegyületek a gyomnövények növekedését vagy kalászképződését szabályozó, vagy a nemkívánt növények (például fűfélék) növekedését szelektíven gátló hatású anyagok lehetnek.

A találmány szerinti kompozíciókhoz például a következő, növényi növekedést szabályozó anyagokat keverhetjük: auxinok (így indol-ecetsav, indol-vajsav, naftoxi-ecetsav és naftil-ecetsav), gibberellinek (így GA₃, GA₄ és GA₇), citokininek (így kinetin, difenil-karbamid, benzimidazol, benzil-adenin és benzil-amino-purin), fenoxi-ecetsavak (így 2,4-D és MCPA), szubsztituált ben-

zoesavak (így trijód-benzoészav), morfaktinok (így klórfluorecol), maleinsav-hidrazid, glüfozát, glüfozin, hosszú szénláncú zsírsavak és zsírsavak, dikegulac, paklobutrazol, fluoridamid, mefluidid, szubsztituált kvaterner ammónium- és foszfónium-vegyületek (így klórmequat, klórionium és mepiquat-klorid), etefon, karbetamid, metil-3,6-diklór-anizát, daminozid, azulam, abszcizinsav, izopirimol, 1-(4-klór-fenil)-4,6-dimetil-2-oxo-1,2-dihidro-piridin-3-karbonsav, hidroxibenzonitrilek (így bromoxinil), difenzoquat, benzoilprop-etil, 3,6-diklór-pikolinsav, fenpentezol, inabenfid, triapentenol és teknazen.

A találmányt az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesebben ismertetjük. A példákban az „éter” megjelölés dietil-étert jelent. Az oldatok szárításához magnézium-szulfátot használtunk, és az oldatokat csökkentett nyomáson töményítettük. A vízre érzékeny kiindulási anyagokat, illetve reagenseket igénylő reakciókat nitrogén atmoszférában végeztük, és szükség esetén a felhasznált oldószereket előzetesen szárítottuk. Amennyiben mást nem közlünk, a kromatográfiát szilikagél oszlopon végeztük. A példákban megadott infravörös és NMR spektrumok adatai csak jellemző értékek; a spektrumok összes sávját, illetve vonalát nem soroltuk fel. Az NMR spektrumokat – amennyiben mást nem közlünk – deuterokloroformban vettük fel, és a kémiai eltolódás-értékeket δ értékekben, ppm egységekben adjuk meg.

1. példa

E-2-[2-(3-Benzil-oxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 23. sz. vegyület) előállítás

Ezt a vegyületet a 8. reakcióvázlaton bemutatott eljárással állítjuk elő.

100 g (0,54 mól) 2-brom-benzaldehid, 67,03 g (1,08 mól) etilén-glikol, 0,5 g p-toluol-szulfonsav és toluol elegyét 6 órán át visszafolyatás közben forraljuk. Ezalatt az elegyből azeotrop desztillációval 23 ml víz/etilén-glikol elegyet távolítunk el. Az elegyet lehűtjük, és 1 liter étert adunk hozzá. Az éteres oldatot 200 ml telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, háromszor 150 ml vízzel, majd 150 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, majd bepároljuk. 121,96 g (98,6%) 2-(2-brom-fenil)-1,3-dioxolánt kapunk. NMR spektrum vonalai (60 MHz): 3,4 (4H, m), 6,0 (1H, s), 6,9–7,6 (4H, m) ppm.

Ezt a vegyületet további tisztítás nélkül használjuk fel a következő lépésben.

35,2 g (0,63 mól) szemcsés kálium-hidroxidot 50 ml vízben oldunk, és az oldathoz 78 g (0,63 mól) 3-metoxi-fenolt és 250 ml toluolt adunk. Az elegyet a víz át-desztillálásának megszűnéséig visszafolyatás közben forraljuk (összesen 65 ml vizet fogunk fel a szedőben). Ezután az elegyet 80 °C-ra hűtjük, és 120 g (0,524 mól) 2-(2-brom-fenil)-1,3-dioxolánt, 200 ml dimetil-formamidot és 0,2 g réz(I)-kloridot adunk hozzá. Az elegyet lassan 150–155 °C-ra melegítjük, és a toluolt ledesztilláljuk. Az elegyet 6 órán át 150–155 °C-on tartjuk, majd 25 °C-ra hűtjük, és 500 ml vizet adunk hozzá. Az elegyet szűrjük, és a szűrőleplenyt 200 ml éterrel mossuk. A szűrletet háromszor 150 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, kétszer 150 ml 2 N vizes nátrium-hidroxid oldattal, négyszer 150 ml vízzel, majd 200 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mos-

suk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. Olajos anyagként 124,1 g (87,1%) 2-(2-/3-metoxi-fenoxi)-fenil)-1,3-dioxolánt kapunk.

NMR spektrum vonalai (60 MHz): 3,65 (3H, s), 3,95 (4H, d), 6,12 (1H, s), 6,6–7,6 (8H, m) ppm.

Ezt az anyagot további tisztítás nélkül használjuk fel a következő lépésben.

32,7 g (0,12 mól) 2-(2-/3-metoxi-fenoxi)-fenil)-1,3-dioxolán, 95 ml víz és 5 ml tömény sósavoldat elegyét 19 órán át szobahőmérsékleten keverjük. Az elegyet kétszer 60 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, 30 ml telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, háromszor 30 ml vízzel, majd 30 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük és bepároljuk. 26,17 g (95,4%) csaknem tiszta 2-(3-metoxi-fenoxi)-benzaldehydet („A” vegyület) kapunk olajos anyag formájában. Ezt a vegyületet a következő lépésben további tisztítás nélkül használjuk fel. A termék mintáját elemzés céljára kromatográfiával tisztítjuk, eluálószerként éter és hexán elegyét használjuk. Ámbraszínű, analitikailag tiszta olajos anyagot kapunk.

NMR spektrum vonalai (90 MHz): 3,79 (3H, s), 6,58–7,97 (8H, m), 10,49 (1H, d), ppm.

25 Infravörös spektrum sávjai (film): 1691, 1599 cm^{-1} .

25,0 g (0,109 mól) 2-(3-metoxi-fenoxi)-benzaldehyd, 13,64 g (0,11 mól) metil-metil-üo-metil-szulfoxid, 8,0 ml 30 tömeg%-os metanolos benzil-trimetil-ammónium-hidroxid oldat és 150 ml tetrahidrofuran elegyét 45 percig keverés és visszafolyatás közben forraljuk. A kapott oldatból lepároljuk az oldószert, és a maradékot kromatografáljuk. Eluálószerként éter és hexán elegyét használjuk. 27,67 g (75,3%) szulfoxidot („B” vegyület) kapunk ámbraszínű gumi formájában.

35 NMR spektrum vonalai (60 MHz): 2,2 (3H, s), 2,55 (3H, s), 3,65 (3H, s), 6,35–8,15 (9H, m) ppm.

200 ml abszolút metanolban 15 perc alatt 20 ml acetil-kloridot csepegtetünk, ezalatt az elegy hőmérsékletét vizes hűtéssel 20–25 °C-on tartjuk. Az elegyhez egy részletben hozzáadjuk 27,67 g (0,083 mól) „B” vegyület 40 ml metanollal készített oldatát, és a kapott oldatot 18 órán át szobahőmérsékleten keverjük. A metanol csökkentett nyomáson lepároljuk, és a kapott 22,78 g barna, gumiszerű maradékot 200 ml éterben oldjuk. Az éteres oldatot telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mossuk, a kivált kevés oldhatatlan anyagot kiszűrjük, majd a szűrletet csökkentett nyomáson bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként éter és hexán elegyét használjuk. Viszkózus olaj formájában 15,62 g (69,3%) 2-(3-metoxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert („C” vegyület) kapunk.

NMR spektrum vonalai (60 MHz): 3,5 (3H, s), 3,59 (2H, s), 3,63 (3H, s), 6,35–7,32 (8H, m) ppm.

12,89 g (0,051 mól) bór-tribromid 50 ml diklór-metánnal készített, 0–5 °C-os oldatába keverés közben, 1 óra alatt 7,0 g (0,026 mól) 2-(3-metoxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert 80 ml diklór-metánnal készített oldatát csepegtetjük. Az elegyet még 20 percig 0–5 °C-on keverjük, majd keverés közben 100 ml abszolút metanolba csepegtetjük be. Eközben az elegy hőmérsékletét 0–5 °C-on tartjuk. A kapott oldatot 12 g nátrium-hidrogén-karbonát 250 ml vízzel készített oldatába öntjük, és a képződött elegyet 500 ml éterrel extraháljuk. A szerves fázist háromszor 200 ml vízzel és 150 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk,

szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. 6,12 g (92,3%) barna, gumiszzerű 2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert („D” vegyület) kapunk. A termék továbbfelhasználásra alkalmas tisztaságú. A termék mintáját kromatografálással tisztítjuk, eluálószerként éter és hexán elegyét használjuk. Viszkózus, aranyszínű, levegő hatására gyorsan sötétedő olajos anyagot kapunk.

A 2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert („D” vegyület) a következőképpen is előállíthatjuk:

30 g (0,18 mól) 2-klór-fenil-ecetsav, 48,6 g (0,34 mól) kálium-karbonát és 43,5 g (0,35 mól) 3-metoxi-fenol elegyét katalitikus mennyiségű réz(II)-klorid jelenlétében 140 °C-on keverjük. 3 óra elteltével az elegyben gázkromatográfiás és vékonyrétegekromatográfiás elemzéssel kiindulási karbonsav már nem mutatható ki. A reakcióelegyet lehűlni hagyjuk; 70 °C-on az elegyhez a túlzott besűrűsödés megakadályozására 5 ml vízmentes dimetil-formamidot adunk. Ezután az elegyet vízbe öntjük, és tömény vizes sósavoldattal megsavanyítjuk. A kapott elegyet éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel semlegesre mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. Barna, könnyen mozgó folyadék formájában 49% 3-metoxi-fenol és 41% 2-(3-metoxi-fenoxi)-fenil-ecetsav elegyét kapjuk. Ezt az anyagot további tisztítás nélkül használjuk fel a következő lépésben.

A fentiek szerint kapott barna, olajos anyag, 70 ml metanol és 2 ml tömény kénsav elegyét 2,5 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagyjuk hűlni, majd vízbe öntjük. A vizes elegyet éterrel kétszer extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, híg vizes nátrium-hidroxid oldattal mossuk, vízzel semlegesre mossuk, végül szárítjuk és bepároljuk. 34,9 g nyers 2-(3-metoxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk narancsbarna olaj formájában. Gázkromatográfiás elemzés szerint a nyers termék 86%-os tisztaságú. A nyers terméket 8,2 g, azonos módon előállított nyers termékkel egyesítjük, és 4×10^{-2} mbar nyomáson, 50–120 °C-on ismételtlen desztilláljuk. Olajos anyagként 37,1 g 95%-os tisztaságú 2-(3-metoxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk (a terméket 2-klór-fenil-ecetsavra vonatkoztatva körülbelül 60%-os hozammal kapjuk). Az eljárást megismételve további terméket állítunk elő.

97 g 80,36 mól) 2-(3-metoxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert, 194 ml tömény hidrogén-bromid és 150 ml ecetsav elegyét 8 órán át 110 °C-on tartjuk. Az elegyet éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk, majd újabb 100 ml tömény hidrogén-bromidot adunk hozzá, és ismét 110 °C-ra melegítjük. 7 óra elteltével a kiindulási anyag teljes mennyisége elreagál. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagyjuk hűlni, vizes nátrium-klorid oldatba öntjük, és a vizes elegyet diklór-metánnal kétszer extraháljuk. A diklór-metánt lepároljuk, az olajos maradékhoz 400 ml metanol és 2 ml tömény kénsavat adunk, és az elegyet 2 órán át 70 °C-on tartjuk. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagyjuk hűlni, vizes nátrium-klorid oldatba öntjük, és a vizes elegyet diklór-metánnal kétszer extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízzel semlegesre mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. 92,8 g barna, olajos maradékot kapunk. 72,8 g így kapott anyagot 10^{-3} mbar nyomáson 150 °C-on desztillálunk. Aranysárga szirup formájában 41,4 g (a 2-/3-metoxi-fenoxi/-fenil-ecetsav-metil-észterre vonatkoztatva 57%) 2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert („D” vegyület) kapunk.

NMR spektrum vonalai (60 MHz): 3,57 (3H, s), 3,63 (2H, s), 5,82 (1H, s), 6,4–7,35 (8H, m) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 3408, 1713 cm^{-1} .

0,558 g (0,023 mól) nátrium-hidrid 20 ml dimetil-formamiddal készített szuszpenziójába 2,0 g (0,0077 mól) 2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észter („D” vegyület) 10 ml dimetil-formamiddal készített oldatát és 10 g (0,167 mól) metil-formiátot csepegtetünk. Az elegyet 45 percig keverjük, majd 100 ml vizet adunk hozzá, és 50 ml éterrel extraháljuk. A vizes fázist sósavval pH = 3–4 értékre savanyítjuk, és kétszer 40 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, háromszor 30 ml vízzel és 30 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, majd szárítjuk. Az étert lepároljuk, a maradékot 20 ml dimetil-formamidban oldjuk, és az oldathoz 0,64 g (0,0046 mól) vízmentes kálium-karbonátot és 0,55 g (0,0044 mól) dimetil-szulfátot adunk. Az elegyet 1 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 100 ml vizet adunk hozzá, és kétszer 40 ml éterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, háromszor 20 ml vízzel és 20 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletből lepároljuk az oldószert. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként éter és hexán elegyét használjuk. Ambraszíntű olajként E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észtert („E” vegyület) kapunk. Az olajat hexán és diklór-metán elegyével eldörzsölve 0,7 g (a 2-/3-hidroxi-fenoxi/-fenil-ecetsav-metil-észterre vonatkoztatva 30%) szilárd terméket kapunk.

Op.: 115–116 °C.

Az E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észtert („E” vegyületet) a következőképpen is előállíthatjuk:

6,696 g 50 tömeg%-os ásványolajos nátrium-hidrid diszperziót 40–60 °C forráspontú petroléterrel mosunk, majd a kapott 0,1395 mól nátrium-hidridet 65 ml vízmentes dimetil-formamidban szuszpendáljuk. A szuszpenzióba keverés közben, 45 perc alatt 12 g (0,0465 mól) 2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észter („D” vegyület) és 55,8 g (0,93 mól) metil-formiát 35 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet 2,5 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 200 ml vízbe öntjük, és tömény vizes sósavoldattal pH = 3 értékre savanyítjuk. A vizes elegyet kétszer 200 ml éterrel extraháljuk. A szerves extraktumokat egyesítjük, kétszer 200 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. 12,5 g (0,0433 mól) sárga, olajos maradékot kapunk.

A kapott 12,5 g (0,0433 mól) olajos anyagot 100 ml vízmentes dimetil-formamidban oldjuk, és 5,98 g (0,0433 mól) kálium-karbonátot adunk hozzá. 10 perces keverés után az elegyhez egy részletben 5,19 g (0,042 mól) dimetil-szulfát 10 ml dimetil-formamiddal készített oldatát adjuk. A kapott elegyet éjszakán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 200 ml vízbe öntjük, és kétszer 200 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, háromszor 200 ml vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. A ragacsos, gumiszzerű maradékot diklór-metán és hexán elegyből kristályosítjuk. 9,54 g (73%) E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észtert („E” vegyület) kapunk.

Op.: 117–118 °C.

NMR spektrum vonalai (90 MHz): 3,58 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,38 (1H, s), 6,39–7,33 (8H, m), 7,4 (1H, s) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (nujol): 3295, 1672, 1630 cm^{-1} .

1,0 g (0,0033 mól) E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter, 0,57 g (0,0033 mól) benzil-bromid, 0,8 g (0,0053 mól) kálium-karbonát és 15 ml vízmentes dimetil-formamid elegyét 3 órán át szobahőmérsékleten keverjük. Az elegyhez 50 ml vizet adunk, és az elegyet kétszer 30 ml éterrel extraháljuk. A szerves extraktumokat egyesítjük, kétszer 20 ml vízzel mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként éter és hexán elegyét használjuk. 1,11 g (85%) cím szerinti terméket („F” vegyület) kapunk színtelen, gumiszerű anyag formájában.

NMR spektrum vonalai (90 MHz): 3,55 (3H, s), 3,7 (3H, s), 4,97 (2H, s), 6,5–7,32 (13H, m), 7,44 (1H, s) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1710, 1638 cm^{-1} .

2. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-fenil-szulfonil-oxi-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 51. sz. vegyület) előállítása

0,5 g (0,00166 mól) E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az 1. példában leírtak szerint előállított vegyület), 0,36 g (0,002 mól) benzol-szulfonil-klorid és 10 ml piridin elegyét 3 órán át 60–70 °C-on keverjük. Az elegyet 25 °C-ra hűtjük, 60 ml vizet adunk hozzá, és kétszer 30 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, 20 ml vízzel, 20 ml híg vizes sósavoldattal, kilencvenháromszor 200 ml vízzel, majd 20 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként kloroform és hexán elegyét használjuk. 0,21 g (28,7%) cím szerinti vegyületet kapunk színtelen, gumiszerű anyagként.

NMR spektrum vonalai (90 MHz): 3,56 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,52–7,96 (13H, m), 7,40 (1H, s) ppm.

3. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-4-nitro-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 133. sz. vegyület) előállítása

1,2 g (0,004 mól) E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az 1. példában leírtak szerint kapott vegyület), 0,68 g (0,008 mól) 4-nitro-fluor-benzol, 1,1 g (0,008 mól) kálium-karbonát és 15 ml dimetil-formamid elegyét 16 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 80 ml vízbe öntjük. A vizes elegyet kétszer 30 ml éterrel extraháljuk. A szerves extraktumokat egyesítjük, háromszor 25 ml vízzel, majd 25 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként kloroform és hexán elegyét használjuk. 0,93 g (55,2%) cím szerinti vegyületet kapunk ámbraszíni, gumiszerű anyag formájában.

NMR spektrum vonalai (90 MHz): 3,55 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,67–8,41 (12H, m), 7,44 (1H, s) ppm.

4. példa

E-2-[2-(3-4-Fluor-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 124. sz. vegyület) előállítása

5 1,0 g (0,0033 mól) E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az 1. példában leírtak szerint kapott vegyület), 2,63 g (0,0069 mól) bisz(4-fluor-fenil)-jodónium-bromid, 0,5 ml trietil-amin, 0,5 g rézpor és 15 ml abszolút metanol elegyét 6 10 órán át visszafolyatás közben forraljuk. Az elegyhez további 1 g (0,0069 mól) bisz(4-fluor-fenil)-jodónium-bromidot adunk, és az elegyet további 3 órán át keverés és visszafolyatás közben forraljuk. Az elegyet lehűtjük, szűrjük, a szűrlethez 80 ml vizet adunk, és az elegyet 15 kétszer 30 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, háromszor 15 ml vízzel és 15 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. 0,16 g (12,3%) cím szerinti vegyületet kapunk ámbraszíni, gumiszerű termék formájában.

NMR spektrum vonalai (60 MHz): 3,42 (3H, s), 3,51 (3H, s), 6,35–7,30 (12H, m), 7,35 (1H, s) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1710, 1641, cm^{-1} .

5. példa

E-2-[2-(3-Benzil-oxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 49. sz. vegyület) előállítása

30 0,5 g (0,00166 mól) E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az 1. példában leírtak szerint kapott termék), 0,26 g (0,00185 mól) benzil-klorid, 0,23 g (0,00166 mól) kálium-karbonát és 10 ml dimetil-formamid elegyét 1,5 órán át szobahőmérsékleten keverjük. Az elegyhez újabb 0,23 g (0,00166 mól) kálium-karbonátot és 0,26 g (0,00166 mól) benzil-kloridot adunk, és még 16 órán át szobahőmérsékleten keverjük. Az elegyet 80 ml vízzel hígítjuk, és kétszer 40 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, háromszor 20 ml vízzel és 20 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként éter és hexán elegyét használjuk. A kapott fehér, szilárd anyagot vizes metanolból átkristályosítjuk. 0,32 g (47,7%) tiszta cím szerinti terméket kapunk fehér, szilárd anyag formájában.

Op.: 93–95 °C.

NMR spektrum vonalai (90 MHz): 3,62 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,76–8,38 (13H, m), 7,46 (1H, s) ppm.

50 Infravörös spektrum sávjai (nujol): 1741, 1698, 1627 cm^{-1} .

6. példa

E,E-2-[2-(3-4-klór-fenil-azol-4-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 282. sz. vegyület) előállítása

55 6,64 ml 0,25 mólos vizes 4-klór-anilin-hidroklorid oldathoz 2,5 ml 1 N vizes sósavoldatot adunk, és az elegyet 10 °C alatti hőmérsékletre hűtjük. Az elegybe 3,32 ml 0,5 mólos vizes nátrium-nitrit oldatot csepegtetünk, és a kapott elegyet 10 percig 10 °C alatti hőmérsékleten keverjük. A kapott, 4-klór-benzol-diazónium-kloridot tartalmazó oldatot keverés közben 0,5 g (0,00166 mól) E-2-[2-(4-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az 1. példában leírtakkal analóg módon előállított vegyület), 16,6 ml 0,1 N

vizes nátrium-hidroxid oldat és 30 ml acetone elegybe csepegtetjük. A reagens becsepegtetése közben az elegybe további vizes nátrium-hidroxid oldatot adagolunk annak érdekében, hogy 8 és 10 közötti pH-értéket tartunk fenn. A reagens beadagolása során az elegyet 10 °C alatti hőmérsékleten tartjuk. Az elegyet 20 percig keverjük, majd kétszer 40 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, háromszor 15 ml vízzel és 15 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként éter és hexán elegyét használjuk. A kapott narancsvörös, szilárd anyagot hexán és diklór-metán elegyből átkristályosítjuk. 99,3 mg (13,6%) cím szerinti terméket kapunk.
Op.: 143–144 °C.

7. példa

E-2-[2-(3-/3-Metoxi-fenoxi/-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az 1. táblázatban feltüntetett 129. sz. vegyület) előállítása

0,61 g nátrium 10 ml metanollal készített oldatához keverés közben, egy részletben 4,34 g rezorcint adunk. Az elegyet 0,5 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd a metanol fölöslegét csökkentett nyomáson lepároljuk. A kapott narancsvörös, olajos maradékhoz 6,6 ml piridint, 14,74 g 3-bróm-anizolt és 192 mg réz(II)-kloridot adunk, és az elegyet 66 órán át 125 °C-on keverjük. A reakcióelegyet lehűlni hagyjuk, majd híg vizes sósavoldatba öntjük, és a vizes elegyet éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, és híg vizes nátrium-hidroxid oldattal extraháljuk. A lúgos vizes extraktumokat egyesítjük, híg vizes sósavoldattal megsavanyítjuk, majd éterrel extraháljuk. A kapott éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. 3,72 g vörös, olajos maradékot kapunk, amit 0,05 Hgmm nyomáson, 170 °C fűdőhőmérsékleten lombikból lombikba desztillálunk. Sűrű, halványsárga olajként 1,71 g 3-(3-metoxi-fenoxi)-fenolt kapunk.

NMR spektrum vonalai: 3,78 (3H, s), 4,93 (1H, s) ppm.

0,18 g nátrium 4 ml metanollal készített oldatához keverés közben, egy részletben 1,70 g 3-(3-metoxi-fenoxi)-fenolt adunk. A kapott elegyet fél órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd a metanol fölöslegét csökkentett nyomáson lepároljuk. A narancsvörös, olajos maradékhoz 0,85 g o-bróm-fenil-ecetsavat és 40 mg réz(II)-kloridot adunk, és az elegyet 1 órán át 130 °C-on keverjük. Az elegyhez újabb 0,4 g o-bróm-fenil-ecetsavat és 0,13 g nátrium-etoxidot adunk, és újabb 3 órán át 130 °C-on keverjük. Az elegyet lehűlni hagyjuk, majd híg vizes sósavoldattal megsavanyítjuk és éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. 3,12 g vörös, olajos anyagot kapunk, ami 2-(3-/3-metoxi-fenoxi/-fenoxi)-fenil-ecetsavat tartalmaz. Az így kapott 3,12 g nyers karbonsavhoz 40 ml metanolt és 3 csepp tömény kénsavat adunk. A reakcióelegyet 1 órán át 90 °C-on keverjük, majd lehűlni hagyjuk, vízbe öntjük, és a vizes elegyet éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, híg vizes nátrium-hidroxid oldattal, vízzel, végül vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A kapott 1,33 g sárga, olajos maradékot 0,07 Hgmm nyomáson, 160 °C fűdőhőmérsékleten lombikból lombikba desztilláljuk. 1,03 g (36% a 3-/3-metoxi-fenoxi/-fenolra vonatkoztat-

va) 2-[3-(3-metoxi-fenoxi)-fenoxi]-fenil-ecetsav-metil-észter kapunk.

NMR spektrum vonalai: 3,62 (3H, s), 3,68 (2H, s), 3,78 (3H, s) ppm.

- 5 0,13 g nátrium-hidrid 10 ml dimetil-formamiddal készített szuszpenziójába keverés és jégűtés közben, 10 perc alatt 1,00 g 2-[3-(3-metoxi-fenoxi)-fenil]-ecetsav-metil-észter, 3,34 ml metil-formiát és 1 ml dimetil-formamid elegyét csepegtetjük. A reagens beadagolása közben az elegy hőmérsékletét 10 °C alatti értéken tartjuk (gázfejlődés észlelhető). A reagens beadagolása után az elegyet 2 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd vízbe öntjük. A vizes elegyet híg vizes sósavoldattal megsavanyítjuk, és éterrel extraháljuk.
- 15 Az extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A kapott 1,09 g sárga, olajos maradékot 20 ml dimetil-formamidban oldjuk, az oldathoz egymás után 0,76 g kálium-karbonátot és 0,33 g dimetil-szulfátot adunk, és a kapott elegyet 2,5 órán át szobahőmérsékleten keverjük. Az elegyet vízbe öntjük, majd éterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként 1 : 1 térfogatarányú éter : benzín elegyet használunk. Színtelen, viszkozus olajként 0,61 g [55%, a 2-(3-/3-metoxi-fenoxi/-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észterre vonatkoztatva] cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR spektrum vonalai: 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,55–6,72 (5H, m), 6,97 (1H, d), 7,10–7,30 (6H, m), 7,48 (1H, s) ppm.

- 30 Infravörös spektrum sávjai (nujol): 1713, 1638 cm⁻¹.

8. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-/fenoxi-metil/-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az 1. táblázatban feltüntetett 21. sz. vegyület) előállítása

0,50 g E-3-metoxi-2-[2-(3-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (3-metil-fenolból és 2-brómbenzaldehydből az 1. példában leírtak szerint előállított vegyület), 0,30 g N-bróm-szukcinimid, 25 ml széntetraklorid és nyomnyi mennyiségű azo-bisz-izobutironitril elegyét 4,5 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegyhez 1,5 órás időközönként további kis mennyiségű azo-bisz-izobutironitrilt adunk. A reakcióelegyet éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk, majd ismét kis mennyiségű azo-bisz-izobutironitrilt adunk hozzá, és mindaddig forraljuk, amíg a gázkromatográfias elemzések szerint a kiindulási anyag csaknem teljes egésze elreagál (1 óra). A reakcióelegyet celiten keresztül szűrjük, vízzel mossuk és bepároljuk. 0,69 g halványsárga, gumiszerű maradékot kapunk, ami gázkromatográfias elemzés és NMR spektrum alapján 80% E-2-[2-(3-bróm-metil-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter, 11% megfelelő dibró-metil-vegyület és 8% reagálatlan kiindulási propénkarbonsav-észter tartalmaz.

A főkomponens NMR spektrumának vonalai: 3,61 (3H, s), 3,77 (3H, s), 4,42 (2H, s), 6,90–7,40 (8H, m), 7,48 (1H, s) ppm.

- 60 Ezt az anyagot további tisztítás nélkül használjuk fel a következő lépésben.

0,42 g, a fentiek szerint kapott 80%-os tisztaságú anyag, 0,105 g fenol, 0,077 g kálium-karbonát és 20 ml dimetil-formamid elegyét 1 órán át 60 °C-on keverjük. Az elegyet éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagy-

juk, majd újabb 1 órán át 60 °C-on tartjuk. Az elegyet lehűtjük, vízbe öntjük, és a vizes elegyet etil-acetáttal extraháljuk. A szerves fázist vízzel mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. 0,42 g halványsárga, olajos anyagot kapunk, amit nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás eljárással tisztítunk (eluálószerként 3 : 1 térfogatarányú benzin : etil-acetát elegyet használunk). 0,13 g színtelen, gumyszerű cím szerinti terméket kapunk, ami szennyezésként 20% E-2-[2-(3-/dibrom-metil)-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észtert tartalmaz.

A cím szerinti termék NMR-spektrumának vonalai: 3,58 (3H), 3,70 (3H, s), 4,98 (2H, s), 6,88–7,36 (13H, m), 7,46 (1H, s) ppm.

9. példa

E-2-[2-(2-Acetil-5-fenoxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter és E-2-[2-(4-acetil-3-fenoxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 366. és 365. sz. vegyület) előállítás

Az 1. példában 2-(3-metoxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észter előállítására ismertetett műveletekkel 3-fenoxi-fenolból és 2-bróm-benzaldehidből 2-(3-fenoxi-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert állítunk elő. Ezt a vegyületet nátrium-hidriddel és metil-formiáttal, majd kálium-karbonáttal és dimetil-szulfáttal reagáltatjuk. A reakciókat az 1. példában az E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter előállításánál közölték szerint végezzük, azzal az eltéréssel, hogy 2 mólekvalens nátrium-hidridet használunk. E-3-Metoxi-2-[2-(3-fenoxi-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk.

NMR-spektrum vonalai (250 MHz): 3,61 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,68–7,35 (13H, m), 7,48 (1H, s) ppm.

0,722 g (1,92 mmól) E-3-metoxi-2-[2-(3-fenoxi-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter 20 ml vízmentes diklór-metánnal készített oldatához 0–5 °C-on, keverés közben 0,512 g (3,84 mmól) porított alumínium-kloridot adunk. Ezután az elegybe 10 perc alatt 0,151 g (1,92 mmól) acetil-klorid 3 ml vízmentes diklór-metánnal készített oldatát csepegtetjük. A kapott elegyet éjszakán át keverjük, és eközben szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni. A reakcióelegyet 125 ml éterrel hígítjuk, majd kétszer 2 N vizes sósavoldattal, 10 tömeg%-os vizes nátrium-karbonát-oldattal, végül vízzel mossuk. Az oldószert lepároljuk, és a maradékot gyorskromatográfiával tisztítjuk. Eluálószerként éter és benzin elegyét használjuk. 0,424 g színtelen, gumyszerű anyagot kapunk, ami a cím szerinti két vegyületet körülbelül 3 : 1 arányban tartalmazza. 0,400 g így kapott gumyszerű anyagot nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítunk; adszorbensként szilikagél, eluálószerként 70 : 25 : 5 térfogatarányú hexán : diklór-metán : metil-terc-butil-éter elegyet használunk. A következő anyagokat kapjuk:

0,179 g „A” izomer (elsőként leoldódó anyag, a termékelegy főkomponense), 90–92 °C-on olvadó fehér kristályos anyag.

NMR-spektrum vonalai (250 MHz): 2,52 (3H, s), 3,56 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,48 (1H, d), 6,64 (1H, q), 6,9–7,4 (9H, m), 7,43 (1H, s), 7,84 (1H, d) ppm.

0,061 g „B” izomer (másodikként leoldódó anyag, a termékelegy mellékomponense, körülbelül 5% „A”

izomerrel szennyezve), 82–85 °C-on olvadó fehér kristályos anyag.

NMR-spektrum vonalai (250 MHz): 2,51 (3H, s), 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,45 (1H, d), 6,59 (1H, q), 6,9–7,4 (9H, m), 7,48 (1H, s), 7,82 (1H, d) ppm.

10. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-pirimidin-2-il-oxi-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (a II. táblázatban feltüntetett 22. sz. vegyület) előállítás

0,5 g E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az 1. példában leírtak szerint előállított vegyület), 0,46 g kálium-karbonát, 0,23 g 2-klór-pirimidin, 0,01 g réz(II)-klorid és 15 ml dimetil-formamid elegyét 4 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegyet lehűtjük, vízbe öntjük, majd szűrjük. A szűrletet éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként éter és hexán elegyét használjuk. 0,26 g (41%) cím szerinti terméket kapunk gumyszerű anyag formájában.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1707, 1633 cm⁻¹.

NMR-spektrum vonalai (90 MHz): 3,54 (3H, s), 3,68 (3H, s), 6,74–7,34 (9H, m), 7,38 (1H, s), 8,28 (2H, d) ppm.

11. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-fenoxi-fenil-tio)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter [(XLII) képletű vegyület; a III. táblázatban feltüntetett 5. sz. vegyület] előállítás

A szakirodalomban [J. Org. Chem. 24, 723 (1949) és J. Chem. Soc. 1952, 2127, valamint az ott idézett közleményekben] ismertetett módszerrel 2-merkaptó-fenil-ecetsavat állítunk elő. 0,8 g nátrium-hidroxid 10 ml metanolal készített oldatához keverés közben 1,68 g 2-merkaptó-fenil-ecetsavat adunk [v. ö. J. Med. Chem. 26, 1361 (1983)]. A kapott narancsvörös oldatot 90 percig szobahőmérsékleten keverjük, majd csökkentett nyomáson bepároljuk. A metanol utolsó nyomainat toluollal végzett azeotrop desztillációval távolítjuk el. A kapott sárga, szilárd maradékot 20 ml dimetil-formamidban oldjuk, és az oldathoz 0,2 g réz(II)-kloridot és 2,49 g 3-fenoxi-bróm-benzol (az Org. Synth. Coll. Vol 5, 142 közleményben leírt eljárással, 3-fenoxi-fenol és trifenil-foszfín-dibromid reakciójával előállított vegyület) 10 ml dimetil-formamiddal készített oldatát adjuk. A kapott elegyet 1,75 órán át 95 °C-on, 2 órán át 125 °C-on, majd újabb 2 órán át forrásponton tartjuk. Az elegyet lehűtjük, vizes nátrium-hidroxid oldatba öntjük, és a vizes elegyet éterrel háromszor mossuk. A vizes oldatot megsavanyítjuk tömény sósavoldattal, és éterrel háromszor extraháljuk. Ezeket az extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. 2,2 g bíbor-színű olajat kapunk, ami főként 2-(3-fenoxi-fenil-tio)-fenil-ecetsavból áll. Az így kapott olajat 20 ml metanolban oldjuk, és az oldatot 30 ml metanol és 3,5 ml acetil-klorid elegyéhez adjuk. A kapott elegyet 90 percig szobahőmérsékleten keverjük, majd bepároljuk, és a maradékot éter és vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldat között megoszlatjuk. A szerves fázist elválasztjuk, vizes nátrium-hidroxid oldattal kétszer, majd vízzel háromszor mossuk, szárítjuk és bepároljuk. 2,06 g nyers 2-(3-fenoxi-fenil-tio)-fenil-ecetsav-metil-észtert ka-

punk bíborvörös olaj formájában. A termék gázkromatográfiás elemzés szerint 94%-os tisztaságú.

Infravörös spektrum jellemző sávja (film): 1740 cm^{-1} .

Az így kapott nyers 2-(3-fenoxi-fenil-tio)-fenil-ecetsav-metil-észtert a 7. példában leírtak szerint metil-formiáttal és nátrium-hidriddel formilezzük, majd kálium-karbonát jelenlétében dimetil-szulfáttal 0-metilezzük. A cím szerinti terméket 53%-os hozammal kapjuk. A termék narancsvörös, gumiszerű, állás közben kristályosodó anyag; op.: 48–51,5 °C. A termék gázkromatográfiás elemzés szerint 98%-os tisztaságú.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1710 és 1632 cm^{-1} .

NMR spektrum vonalai: (270 MHz): 3,62 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,78 (1H, dd), 6,88–7,00 (4H, m), 7,05–7,36 (7H, m), 7,42 (1H, d), 7,48 (1H, s) ppm.

12. példa

E-2-[2-(3-Pirimidin-2-il-oxi-fenil-tio)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (a VI. táblázatban feltüntetett 22. sz. vegyület) előállítása

2,8 g 3-metoxi-tiofenolt 20 ml metanolban 0,8 g nátrium-hidroxiddal reagáltatunk, majd az oldószert lepároljuk. Az így kapott 3-metoxi-tiofenol-nátrium-só, 4,3 g 2-bróm-fenil-ecetsav, 0,4 g réz(I)-klorid és 25 ml vízmentes dimetil-formamid elegyét éjszakán át visszafolytatás közben forraljuk. A reakcióelegyet lehűtjük, vízbe öntjük, és híg vizes sósavoldattal megsavanyítjuk. A vizes elegyet étterrel háromszor extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, és híg vizes nátrium-hidroxid oldattal kétszer extraháljuk. A vizes lúgos oldatokat egyesítjük, híg vizes sósavoldattal megsavanyítjuk, és étterrel háromszor extraháljuk. Ezeket az éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel háromszor mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. 3,5 g narancsvörös, olajos anyagot kapunk, ami gázkromatográfiás vizsgálat szerint 96,8%-os tisztaságú. Ezt az olajos anyagot metanol és acetil-klorid elegyéhez adjuk, és az elegyet éjszakán át szobahőmérsékleten tartjuk, majd feldolgozzuk. 2,9 g sárga, folyékony, gázkromatográfiás elemzés szerint 91%-os tisztaságú 2-(3-metoxi-fenil-tio)-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk, amit további tisztítás nélkül használunk fel a következő lépésben.

NMR spektrum vonalai: 3,64 (3H, s), 3,74 (3H, s), 3,86 (2H, s) ppm.

Infravörös spektrum jellemző sávja (film): 1739 cm^{-1} .

0,86 g 2-(3-metoxi-fenil-tio)-fenil-ecetsav-metil-észter és 2,08 g (fölsőlegben vett) piridinium-hidroklorid elegyét nitrogén atmoszférában 200 °C-on tartjuk. 3 óra elteltével a reakcióelegyet lehűtjük, majd híg vizes sósavoldat és etil-acetát között megoszlatjuk. A savas vizes fázist etil-acetáttal még kétszer extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, és híg vizes nátrium-hidroxid oldattal háromszor extraháljuk. A lúgos vizes fázisokat egyesítjük, tömény vizes sósavoldattal megsavanyítjuk, és etil-acetáttal háromszor extraháljuk. Ezeket a szerves extraktumokat egyesítjük, vízzel háromszor mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. A kapott 0,64 g törtfehér, szilárd anyagot metanolos hidrogén-klorid oldattal kezeljük. A reakcióelegy feldolgozása után 0,44 g vörös, olajos 2-(3-hidroxi-fenil-tio)-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk. A termék gázkromatográfiás elemzés szerint 90,5%-os tisztaságú. Ezt a vegyületet további tisztítás nélkül használjuk fel a következő lépésben.

Infravörös spektrum sávjai: 3384, 1738 cm^{-1} .

0,21 g 55 tömeg%-os ásványolajos nátrium-hidrid

diszperziót petroléterrel mosunk, majd 3 ml vízmentes dimetil-formamidban szuszpendálunk. A szuszpenzióba keverés közben, 0–5 °C-on 0,44 g nyers 2-(3-hidroxi-fenil-tio)-fenil-ecetsav-metil-észter, 1,92 ml metil-formiát és 2 ml vízmentes dimetil-formamid elegyét csepegtetjük. 15 perc elteltével a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni. 2,5 óra elteltével az elegyet vízbe öntjük, tömény vizes sósavoldattal megsavanyítjuk, és étterrel háromszor extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel háromszor mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. A kapott 0,49 g vörös, gumiszerű anyagot 5 ml dimetil-formamidban oldjuk, és az oldathoz 0 °C-on 0,132 g kálium-karbonátot adunk. Ezután az oldatba 0,111 g dimetil-szulfát dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet 4,5 órán át keverjük, majd vízbe öntjük, és étterrel háromszor extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel háromszor mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. 0,45 g vörös, gumiszerű 2-[2-(3-hidroxi-fenil-tio)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk.

Infravörös spektrum sávjai: 3240, 1709, 1665 cm^{-1} .

Tömegspektrum csúcsértéke: M^+ 316.

NMR spektrum vonalai: 3,65 (3H, s), 3,76 (3H, s), 7,47 (1H, s) ppm.

0,4 g nyers E-2-[2-(3-hidroxi-fenil-tio)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter, 0,45 g 2-klór-pirimidin, 0,17 g kálium-karbonát és 10 ml vízmentes dimetil-formamid elegyét nitrogén atmoszférában 80–90 °C-on tartjuk. 4,5 óra elteltével a reakcióelegyben gázkromatográfiás elemzés szerint egységes termék képződött. A reakcióelegyet lehűtjük, vízbe öntjük, és étterrel négyszer extraháljuk. A sárga éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel kétszer mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. A kapott 0,39 g narancsvörös, gumiszerű maradékot kromatografáljuk, eluálószerként étert használunk. 0,34 g cím szerinti terméket kapunk narancsvörös, viszkózus gumis formájában.

Infravörös spektrum sávjai: 1706, 1632 cm^{-1} .

NMR spektrum vonalai: 3,64 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,97–7,06 (3H, m), 7,08–7,12 (1H, d), 7,25–7,35 (4H, m), 7,46–7,48, 7,48 (1H, d), 7,49 (1H, s), 8,53–8,56 (2H, d) ppm.

13. példa

E-2-[2-(3-Fenil-tio-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 1. sz. vegyület) előállítása

2,02 g (0,01 mól) 3-hidroxi-difenil-szulfid, 1,35 g (0,05 mól) E-2-(2-bróm-fenil)-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (a 7. példában leírt eljárással, o-bróm-fenil-ecetsav-metil-észterből metil-formiátos és nátrium-hidrides, majd kálium-karbonátos és dimetil-szulfátos reakcióval előállított vegyület), 0,69 g (0,005 mól) vízmentes kálium-karbonát és katalitikus mennyiségű réz(I)-klorid elegyét 175 °C-on keverjük. 10 óra elteltével a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtjük, és 50 ml dimetil-formamidot adunk hozzá. A kapott oldatot 100 ml vízbe öntjük, és a képződött emulziót kétszer 100 ml étterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, kétszer 100 ml vízzel, kétszer 100 ml 2 N vizes nátrium-hidroxid oldattal, majd újból kétszer 100 ml vízzel mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként hexánt és kloroformot használunk.

nálunk. 0,83 g cím szerinti vegyületet kapunk viszkózus olaj formájában.

NMR spektrum vonalai (60 MHz): 3,52 (3H, s), 3,64 (3H, s), 6,5–7,3 (13H, m), 7,42 (1H, s) ppm.

14. példa

E-2-[2-(3-Fenil-tio-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter-S,S-dioxid (az I. táblázatban feltüntetett 3. sz. vegyület) előállítása

3,66 g (0,0156 mól) 3-hidroxi-difenil-szulfon, 1,5 g (0,0055 mól) E-2-(2-bróm-fenil)-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (a 13. példában leírtak szerint előállított vegyület), 1,1 g (0,0079 mól) vízmentes kálium-karbonát, katalitikus mennyiségű réz(I)-klorid és katalitikus mennyiségű bronz elegyét nitrogén atmoszférában 10 órán át 170 °C-on tartjuk. Az ömledéket szobahőmérsékletre hűtjük, és 50 ml dimetil-formamidban oldjuk. A kapott oldatot 100 ml éterrel hígítjuk, és a szervetlen sókat kiszűrjük. A szűrletet 100 ml vízzel, kétszer 100 ml 2 N vizes nátrium-hidroxid oldattal, 100 ml vízzel, végül 100 ml telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk. Az éteres oldatot szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként hexánt és kloroformot használunk. 0,66 g cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR spektrum vonalai (60 MHz): 3,46 (3H, s), 3,57 (3H, s), 6,6–8,0 (14H, m) ppm.

15. példa

E-2-[2-(3-Anilino-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 4. sz. vegyület) előállítása

1,365 g (0,0074 mól) 3-hidroxi-difenil-amin, 1 g (0,0037 mól) E-2-(2-bróm-fenil)-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (a 13. példában leírtak szerint kapott vegyület), 0,517 g (0,0037 mól) vízmentes kálium-karbonát, katalitikus mennyiségű réz(I)-klorid és katalitikus mennyiségű bronz elegyét 9 órán át 170 °C-on tartjuk, majd lehűtjük, és 20 ml dimetil-formamidban oldjuk. A kapott oldatot éter és víz között megoszlatjuk. Az éteres fázist kétszer 100 ml vízzel, majd kétszer 100 ml 1 N vizes nátrium-hidroxid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároljuk az oldószert. A gumiszerű maradékot kromatografálással tisztítjuk, eluálószerként hexánt és diklór-metánt használunk. 0,40 cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR spektrum vonalai (60 MHz): 3,57 (3H, s), 3,67 (3H, s), 5,75 (1H, széles s), 6,3–7,4 (13H, m), 7,44 (1H, s) ppm.

16. példa

E-2-[2-(3-N-Metil-anilino-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 5. sz. vegyület) előállítása

300 mg 80 tömeg%-os ásványolajos nátrium-hidrid diszperziót kétszer 50 ml hexánnal olajmentesre mosunk. A kapott 0,01 mól nátrium-hidridet 10 ml vízmentes dimetil-formamidban szuszpendáljuk, és a szuszpenzióhoz 290 mg E-2-[2-(3-anilino-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (a 15. példában leírtak szerint kapott vegyület) 10 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát adjuk olyan ütemben, hogy a reakcióelegyben állandó gázfejlődés legyen. A gázfejlődés megszűnése után az elegyet további 15 percig

keverjük, majd 2 ml (nagy fölöslegben vett) jód-metánt adunk hozzá 5 perc alatt. Az elegyet további 30 percig keverjük, majd a kapott szuszpenziót óvatosan 50 ml vízzel hígítjuk. A vizes emulziót kétszer 50 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, kétszer 50 ml vízzel mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároljuk az oldószert. 211 mg cím szerinti vegyületet kapunk viszkózus olaj formájában.

10 NMR spektrum vonalai (60 MHz): 3,20 (3H, s), 3,54 (3H, s), 3,65 (3H, s), 6,3–7,4 (13H, m), 7,44 (1H, s) ppm.

17. példa

15 *E-3-Metoxi-2-[2-(3- α -hidroxi-benzil)-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 380. sz. vegyület) előállítása*

31,0 g finoman őrölt 3-hidroxi-benzil-alkohol, 34,6 g kálium-karbonát, 26,9 g 2-bróm-fenil-ecetsav és egy nagy spatulahegyni réz(I)-klorid keverékét nitrogén atmoszférában, keverés közben 140 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten 3,5 órán át erősen keverjük. Az ömledékhez keverés közben 60 ml dimetil-formamidot adunk. A kapott oldatot lehűlni hagyjuk, vízbe öntjük, és az elegyet híg vizes sósavoldattal megsavanyítjuk. A vizes fázist éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. 42,03 g barna, olajos 2-(3-hidroxi-fenil-fenoxi)-fenil-ecetsavat kapunk, amit további tisztítás nélkül használunk fel.

41,0 g, a fentiek szerint kapott nyers karbonsav, 600 ml metanol és 2,5 ml tömény kénsav elegyét 3,5 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A metanolt lepároljuk, a maradékot etil-acetátban oldjuk, az oldatot híg vizes nátrium-hidroxid oldattal, majd vízzel mossuk, szárítjuk, végül az oldószert lepároljuk. 26,31 g barna, olajos maradékot kapunk. 1,31 g így kapott olajat nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítunk, eluálószerként 1 : 1 térfogatarányú etil-acetát : hexán elegyet használunk. Halványsárga olajként tiszta 2-(3-hidroxi-metil)-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk.

40 NMR spektrum vonalai (400 MHz): 2,12 (1H, s), 3,60 (3H, s), 3,69 (3H, s), 4,62 (2H, s), 6,95 (1H, s), 6,85–6,90 (2H, t), 7,04–7,14 (2H, m), 7,21–7,32 (3H, m) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 3450, 1742 cm⁻¹.

7,35 g 60 tömeg%-os ásványolajos nátrium-hidrid diszperziót hexánnal mosunk, a nátrium-hidridet 100 ml vízmentes dimetil-formamidban szuszpendáljuk, és a szuszpenzióba 30 perc alatt, 5 °C-on 25,0 g, a fentiek szerint kapott nyers 2-(3-hidroxi-metil)-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észter és 56 ml metil-formiát 50 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet további 30 percig 5 °C-on keverjük, néhány óra alatt szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután az elegyet vízbe öntjük, és éterrel extraháljuk. A vizes fázist híg vizes sósavoldattal megsavanyítjuk, és éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, szárítjuk, majd bepároljuk. Narancsvörös olajként 32,19 g nyers 3-hidroxi-2-[2-(3-hidroxi-metil)-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk. 32,10 g így kapott nyers metil-észter, 80 ml dimetil-formamid és 25,4 g kálium-karbonát elegyét 5–

10 °C-on keverjük, és a reakcióelegybe 10 perc alatt 11,6 g dimetil-szulfát 20 ml dimetil-formammiddal készített oldatát csepegtetjük. Az elegyet néhány óra alatt szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az elegyet vízbe öntjük, híg vizes sósavoldattal megsavanyítjuk, és éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. 14,38 g narancsbarna, olajos maradékot kapunk, amit nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítunk. 7,8 g enyhén rózsaszínes, kristályos, szilárd E-3-metoxi-2-[2-(3-hidroxi-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 2,55 (1H, s), 3,58 (3H, s), 3,74 (3H, s), 4,55 (2H, s), 6,8–7,28 (8H, m), 7,44 (1H, s) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (nujol): 3515, 1705, 1625 cm⁻¹.

0,314 g, a fentiek szerint kapott alkohol és 5 ml vízmentes metilén-klorid elegyéhez keverés közben 0,564 g piridinium-dikromátot adunk, és az elegyet 4 órán át szobahőmérsékleten keverjük. A reakcióelegyet szűrjük, és a csapadékot éterrel mossuk. A szűrletet és a mosófolyadékot egyesítjük és bepároljuk. Barna, olajos E-3-metoxi-2-[2-(3-formil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk; hozam: 0,309 g.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,59 (3H, s), 3,65 (3H, s), 6,98 (1H, d), 7,17–7,36 (4H, m), 7,40–7,47 (3H, m), 7,47 (1H, s), 7,55 (1H, d) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1710, 1640 cm⁻¹.

0,50 g E-3-metoxi-2-[2-(3-formil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter és 20 ml vízmentes tetrahidrofuran elegybe –20 °C-on, nitrogén atmoszférában, keverés közben, lassú ütemben 0,53 ml 3 mólos éteres fenil-magnézium-bromid oldat és 5 ml vízmentes tetrahidrofuran elegyét csepegtetjük. A reagens beadagolása után az elegyet még 30 percig –20 °C-on keverjük, majd 1 óra alatt szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, és éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután az elegyet 5 °C-ra hűtjük, vizet adunk hozzá, és a kapott elegyet etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumot vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. A sárga, olajos maradékot nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk, eluálószerként 2 : 1 térfogatarányú hexán : éter elegyet használunk. 0,340 g cím szerinti vegyületet kapunk szintelen olaj formájában.

NMR spektrum vonalai (400 MHz): 2,30 (1H, d), 3,57 (3H, s), 3,72 (3H, s), 5,78 (1H, d), 6,82 (1H, d), 6,91 (1H, d), 7,02–7,08 (2H, m), 7,10–7,16 (1H, m), 7,20–7,38 (8H, m), 7,45 (1H, s) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 3450, 1715, 1635 cm⁻¹.

18. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-12-piridil-oxi-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (a II. táblázatban feltüntetett 6. sz. vegyület) előállítása

0,75 g 70%-os tisztaságú E-3-metoxi-2-[2-(3-brom-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (a 8. példában leírtak szerint előállított vegyület) és 0,19 g 2-piridon hexánnal készített oldatához 0,28 g ezüst-karbonátot adunk. A elegyet a fény kizárása céljából fóliával beburkolt lombikban tartjuk, 3 órán át visszafolytatás közben forraljuk, majd éjszakán át állni hagyjuk. A he-

xánt lepároljuk, a maradékot metilén-kloriddal elegyítjük, és az elegyet celiten keresztül szűrjük. A szűrletet vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, majd vízzel mossuk, szárítjuk, végül bepároljuk. A kapott 0,72 g narancsvörös, gumyszerű maradékot nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk, eluálószerként 1 : 1 térfogatarányú éter : hexán elegyet használunk. 0,188 g cím szerinti vegyületet kapunk szintelen gumi formájában.

10 NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 5,32 (2H, s), 6,78 (1H, d), 6,84–6,96 (3H, m), 7,04–7,16 (3H, m), 7,21–7,31 (3H, m), 7,48 (1H, s), 7,52–7,60 (1H, m), 8,15 (1H, d) ppm.

15 Infravörös spektrum sávjai (film): 1715, 1670, 1645, 1600 cm⁻¹.

19. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-12-pirimidin-2-il-oxi-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (a II. táblázatban feltüntetett 85. sz. vegyület) előállítása

0,072 g 60 tömeg%-os ásványolajos nátrium-hidrid diszperziót hexánnal mosunk, a nátrium-hidridet 10 ml vízmentes dimetil-formamidban szuszpendáljuk, és a szuszpenzióhoz szobahőmérsékleten, keverés közben 0,5 g 3-metoxi-2-[2-(3-hidroxi-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (a 17. példában leírtak szerint kapott vegyület) néhány ml vízmentes dimetil-formammiddal készített oldatát adjuk. A reagens beadagolása után az elegyet 5 percig keverjük, majd 0,92 g 2-klór-pirimidint adunk hozzá, és éjszakán át állni hagyjuk. A reakcióelegyet vízbe öntjük, megsavanyítjuk, majd éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, szárítjuk és bepároljuk. A kapott 0,95 g sárga, olajos maradékot nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk, eluálószerként 1 : 1 térfogatarányú etil-acetát : hexán elegyet használunk. 0,104 g tiszta cím szerinti vegyületet kapunk olaj formájában.

35 NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,39 (2H, s), 6,86–6,96 (3H, m), 7,03–7,31 (6H, m), 7,49 (1H, s), 8,50 (2H, d) ppm.

40 Infravörös spektrum sávjai (film): 1713, 1640 cm⁻¹.

20. példa

E,E- és E,Z-3-metoxi-2-[2-(3-14-nitro-sztilil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 403. sz. termékelegy) előállítása

0,61 g 50 tömeg%-os ásványolajos nátrium-hidrid diszperziót hexánnal mosunk, a nátrium-hidridet 10 ml vízmentes dimetil-formamidban szuszpendálunk, és a szuszpenzióba keverés közben, 20 °C-on 1,39 g dimetil-foszfát 5 ml vízmentes dimetil-formammiddal készített oldatát csepegtetjük. A reagens beadagolása után az elegyet még 20 percig keverjük, azután az elegybe 7,0 g 70%-os tisztaságú E-3-metoxi-2-[2-(3-brom-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észtert (a 8. példában leírtak szerint kapott vegyület) csepegtetünk. A reakcióelegyet 60 órán át állni hagyjuk, majd 10 órán át 55 °C-on tartjuk, végül vízbe öntjük, és a vizes elegyet etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumot szárítjuk, bepároljuk és a viszkózus, sárga, gumyszerű maradékot gyorskromatografálással tisztítjuk. Eluálószerként 5 térfogat% metanolt tartalmazó etil-acetátot használunk. 1,50 g E-3-metoxi-2-[3-(dimetil-foszfono-metil)-fenoxi]-fenil-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk csaknem szintelen olaj formájában.

NMR spektrum vonalai (400 MHz): 3,13 (2H, d), 3,62 (3H, s), 3,66 (3H, s), 3,68 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,85 (1H, d), 6,92 (2H, d), 7,00 (1H, d), 7,13 (1H, t), 7,20–7,31 (4H, m), 7,48 (1H, s) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1715, 1645 cm^{-1} .

0,072 g 50 tömeg%-os ásványolajos nátrium-hidrid diszperziót hexánnal mosunk, a nátrium-hidridet 10 ml vízmentes dimetoxi-etánban szuszpendáljuk, és a szuszpenzióba keverés közben, 5 °C-on, nitrogén atmoszférában 0,61 g, a fentiek szerint kapott foszfonát 5 ml vízmentes dimetoxi-etánnal készített oldatát csepegtetjük. A reagens beadagolása után a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, és 15 percig keverjük. Az elegybe lassú ütemben 0,227 g 4-nitro-benzaldehid 5 ml vízmentes dimetoxi-etánnal készített oldatát csepegtetjük, majd az elegyet éjszakán át szobahőmérsékleten keverjük. A reakcióelegyet vízzel hígítjuk és étterrel extraháljuk. Az éteres fázist szárítjuk és bepároljuk. A sárga, viszkózus, olajos maradékot nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk, eluálószerként 3 : 1 térfogatarányú hexán : etil-acetát elegyet használunk. 0,20 g sárga, gumiszerű anyagot kapunk, ami a cím szerinti Z- és E-izomerek 5 : 1 arányú elegye.

A Z-izomer NMR spektrumának vonalai (270 MHz): 3,57 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,58 (1H, d), 6,72 (1H, d), 6,72–6,98 (3H, m), 7,05–7,36 (7H, m), 7,45 (1H, s), 8,06 (2H, d) ppm.

Ha az izomer-elegyet nyomnyi mennyiségű jódolt tartalmazó toluolban visszafolytatás közben forraljuk, 85 : 15 arányú E : Z szilán-bén-izomereket tartalmazó izomer-elegyet kapunk.

Az E-izomer NMR spektrumának vonalai (400 MHz): 3,62 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,92–7,35 (10H, m), 7,49 (1H, s), 7,61 (2H, d), 8,22 (2H, d) ppm.

21. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-benzil-oxi-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 398. sz. vegyület) előállítás

0,5 g 75%-os tisztaságú E-3-metoxi-2-[2-(3-brom-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (a 8. példában leírtak szerint kapott vegyület), 0,13 g benzoészav, 0,076 g kálium-karbonát és vízmentes dimetil-formamid elegyet éjszakán át szobahőmérsékleten keverjük. Az elegyhez vizet adunk, híg vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal extraháljuk, szárítjuk, majd bepároljuk. A kapott 0,49 g sárga, viszkózus olajat nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk, eluálószerként 5 : 2 térfogatarányú hexán : etil-acetát elegyet használunk. 0,120 g cím szerinti vegyületet kapunk.

NMR spektrum vonalai (400 MHz): 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,31 (2H, s), 6,93 (1H, d), 6,96 (1H, d), 7,06 (1H, s), 7,12 (1H, d), 7,16 (1H, d), 7,44 (2H, t), 7,25–7,32 (2H, m), 7,47 (1H, s), 7,55 (1H, d), 8,05 (2H, d) ppm.

22. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-trifenil-foszfonio-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter-bromid só (az I. táblázatban feltüntetett 404 sz. vegyület) előállítás

4,58 g 70%-os tisztaságú E-3-metoxi-2-[2-(3-brom-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (a 8. példában leírtak szerint kapott termék), 2,33 g trifetil-foszfin és 40 ml vízmentes tetrahidrofuran elegyet 4

órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd éjszakán át állni hagyjuk. Az oldószert lepároljuk, és a ragacsos maradékot éter és etil-acetát elegyével eldörzsöljük. 4,38 g sárgásfehér, szilárd, 176–177 °C-on olvadó cím szerinti terméket kapunk.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,56 (3H, s), 3,74 (3H, s), 5,28 (2H, d), 6,48 (1H, s), 6,62 (1H, d), 6,77 (1H, d), 6,97 (1H, d), 7,04 (1H, t), 7,10–7,28 (3H, m), 7,40 (1H, s), 7,54–7,80 (15H, m) ppm.

23. példa

E,E-3-Metoxi-2-[2-(3-sztilil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 18. sz. vegyület) előállítás

0,075 g 50 tömeg%-os ásványolajos nátrium-hidrid diszperziót hexánnal mosunk, a nátrium-hidridet 5 ml vízmentes dimetil-formamidban szuszpendáljuk, és a szuszpenzióba 1,09 g E-3-metoxi-2-[2-(3-trifenil-foszfonio-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter-bromid só (a 22. példában leírtak szerint kapott vegyület) 5 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtetjük. Narancsvörös oldat képződik. A hidrogénfejlődés megszűnése után (2 óra elteltével) az elegyhez 0,66 g benzaldehid 5 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát adjuk. Az elegyet 20 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 2 órán át 60 °C-on tartjuk. A reakcióelegyhez vizet adunk, és az elegyet etil-acetáttal extraháljuk. A szerves extraktumot szárítjuk és bepároljuk. A kapott 1,3 g sárga, olajos maradékot nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk, eluálószerként 1 : 4 térfogatarányú tetrahidrofuran : hexán elegyet használunk. 0,362 g terméket kapunk, ami a cím szerinti vegyület és a megfelelő Z-sztilil izomer 1 : 1 arányú elegye.

A kapott izomer-elegyet E-izomerré alakítjuk át úgy, hogy az elegyet egy jódokristályt tartalmazó toluolban néhány órán át visszafolytatás közben forraljuk. Az E-izomer színtelen, gumiszerű anyag.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,64 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,88 (1H, d), 6,96–7,40 (10H, m), 7,49 (1H, s), 7,48 (2H, m) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1710, 1640 cm^{-1} .

24. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-fenoxi-karbonil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 50. sz. vegyület) előállítás

2,43 g 3-metoxi-2-[2-(3-hidroximetil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (a 17. példában leírtak szerint kapott vegyület) és 100 ml acetone elegyéhez keverés közben, 5–10 °C-on krómsavat (6,5 g króm-trioxidból, 18,5 ml vízből és 5,5 ml tömény kénsavból előállított reagens) adunk mindaddig, amíg az elegy vörösbarna színe állandósul, és az elegyben gázkromatográfiás vizsgálattal kiindulási anyag már nem mutatható ki. Ezután az elegyet vízbe öntjük, és étterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel mosuk, szárítjuk és bepároljuk. Halványsárga olajként 2,495 g E-3-metoxi-2-[2-(3-karboxi-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,95 (1H, d), 7,14–7,40 (5H, m), 7,50 (1H, s), 7,66 (1H, s), 7,78 (1H, d), 9,35 (1H, széles s) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 3500–2500, 1725, 1640 cm^{-1} .

0,33 g, a fentiek szerint kapott karbonsav és 10 ml vízmentes tetrahidrofuran elegyéhez keverés közben 0,11 ml oxalil-kloridot és egy csepp vízmentes dimetil-formamidot adunk. A reakcióelegyet 45 percig keverjük, éjszakán át állni hagyjuk, majd bepároljuk. Narancssárga olaj formájában nyers E-3-metoxi-2-[2-(3-klór-karbonil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1760, 1715, 1640 cm^{-1} .

Az előző lépésben kapott savklorid 15 ml vízmentes tetrahidrofuranal készített oldatához 0,090 g fenol, 0,096 g trietil-amin és 5 ml vízmentes tetrahidrofuran elegyét adjuk. A reakcióelegyet 1,5 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd vízbe öntjük, és étterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, híg vizes nátrium-hidroxid oldattal, majd vízzel mossuk, szárítjuk és bepároljuk. 136 mg cím szerinti terméket kapunk narancsvörös olaj formájában.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,94 (1H, d), 7,14 (2H, t), 7,23–7,38 (3H, m), 7,47 (1H, s), 7,61 (1H, t), 7,72 (1H, d) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1755, 1710, 1640 cm^{-1} .

25. példa

E-2-[2-(3-/6-klór-pirimidin-4-il-oxil-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (a II. táblázatban feltüntetett 89. sz. vegyület) előállítás

1,0 g E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az 1. példában leírtak szerint kapott vegyület) 10 ml dimetil-formamiddal készített oldatához 0,46 g kálium-karbonátot, 0,027 g réz(I)-kloridot, végül 0,41 g 4,6-diklór-pirimidint adunk keverés közben, és a kapott elegyet 10 órán át szobahőmérsékleten keverjük. Az elegyet vízzel hígítjuk, és étterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal és vízzel mossuk, szárítjuk, bepároljuk és a maradékot kromatografáljuk. Eluálószerként 1 : 1 térfogatarányú éter : hexán elegyet használunk. 0,39 g (28%) cím szerinti vegyületet kapunk színtelen olaj formájában.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,74 (1H, t), 6,81 (1H, dd), 6,90 (2H, m), 7,03 (1H, m), 7,17 (1H, t), 7,26–7,36 (3H, m), 7,49 (1H, s), 8,59 (1H, s) ppm.

26. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-/pirimidin-4-il-oxil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (a II. táblázatban feltüntetett 92. sz. vegyület) előállítás

0,4 g E-2-[2-(3-/6-klór-pirimidin-4-il-oxil-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (a 25. példában leírtak szerint kapott vegyület), 0,2 g kálium-karbonát, 0,08 g 5 tömeg%-os palládium/csontszén katalizátor és 4 ml tetrahidrofuran elegybe keverés közben 0,27 g nátrium-hipofoszfát 5 ml vízzel készített oldatát csepegtetjük. A kapott elegyet 2 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd Hyflo szűrési segédanyagon keresztül szűrjük, és a szűrőt etil-acetáttal és vízzel öblítjük. A szűrletet és a mosófolyadékot egyesítjük, és a szerves fázist elválasztjuk a vizes fázistól. A szerves fázist szárítjuk, bepároljuk és a maradékot kromatografáljuk. Eluálószerként 1 : 1 térfogatarányú éter : hexán

elegyet használunk. 0,19 g (52%) cím szerinti vegyületet kapunk színtelen olaj formájában.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,61 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,75 (1H, t), 7,48 (1H, s), 8,56 (1H, d), 8,76 (1H, s) ppm.

27. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-/3-nitro-fenoxil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 132. sz. vegyület) előállítás

1,7 g 3-(3-nitro-fenoxi)-fenol, 2,0 g E-2-(2-bróm-fenil)-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (a 13. példában leírtak szerint kapott vegyület), 1,0 g kálium-karbonát és 1,0 g réz(I)-klorid elegyét 5 órán át 170–180 °C-on keverjük, majd lehűlni hagyjuk. Az elegyet vízzel hígítjuk, és étterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vizes nátrium-hidroxid oldattal és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. A kapott 3,12 g barna, olajos maradékot kromatografáljuk, eluálószerként 20 térfogat%-ig növekvő mennyiségű étert tartalmazó éter : hexán elegyet használunk. 1,06 g (34%) cím szerinti vegyületet kapunk sárga olaj formájában.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,66–6,83 (3H, m), 7,02 (1H, d), 7,18 (1H, d), 7,22–7,38 (3H, m), 7,45–7,52 (1H, m), 7,49 (1H, s), 7,78 (1H, m), 7,92–7,97 (1H, m) ppm.

28. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-/3-metoxi-fenoxi-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 372. sz. vegyület) előállítás

0,50 g E-3-metoxi-2-[2-(3-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter 3-metil-fenolból és 2-brómbenzaldehidből az 1. példában leírtak szerint kapott vegyület), 0,32 g 1,3-dibrom-5,5-dimetil-hidantoin, 0,033 g azo-bisz-izobutironitril és 40 ml szén-tetraklorid elegyét visszafolyatás közben forraljuk, miközben az elegyet 400 wattos wolframizzóval világítjuk meg. 1 óra elteltével az elegyet lehűtjük és vízbe öntjük. A szerves fázist elválasztjuk, vízzel mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. 0,825 g sárga, viszkózus olajat kapunk, ami körülbelül 65 tömeg% E-3-metoxi-2-[2-(3-/bróm-metil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észtert tartalmaz (a vegyület NMR spektrumának adatait a 8. példában közöltük). Ezt a vegyületet további tisztítás nélkül használjuk fel a következő lépésben.

3-Metoxi-fenolból és nátrium-hidridből előállított 3-metoxi-fenoxid-nátriumsó 6 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatához 0,41 g, a fentiek szerint kapott nyers bromid 4 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát adjuk. Az elegyet 4 órán át keverjük, majd éjszakán át állni hagyjuk. A reakcióelegyet híg vizes sósavoldatba öntjük, és etil-acetáttal extraháljuk. A szerves frakciókat szárítjuk, bepároljuk, és a barna, olajos maradékot nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk. Eluálószerként 40–60 °C forráspontú petroléter és etil-acetát 7 : 3 térfogatarányú elegyét használjuk. 0,20 g cím szerinti terméket kapunk színtelen, gumyszerű anyaggént.

NMR spektrum vonalai (400 MHz): 3,60 (3H, s), 3,73 (3H, s), 3,77 (3H, s), 4,99 (2H, s), 6,50–6,55 (3H, m), 6,88–6,95 (2H, m), 7,05 (1H, s), 7,09–7,20 (3H, m), 7,24–7,31 (3H, m), 7,47 (1H, s) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1715, 1640 cm^{-1} .

29. példa

E-2-Metoxi-2-[2-(3-benzil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 12. sz. vegyület) előállítása

10,0 g a 17. példában leírtak szerint előállított 2-(3-hidroximetil-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észter, 10 g celit és 100 ml metilén-klorid elegyéhez egy részletben 15,85 g piridinium-klor-kromátot adunk. A reakcióelegyet 2,5 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. 8,48 g narancsvörös, olajos 2-(3-formil-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk, ami a továbbalakításhoz elegendően tiszta.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1740, 1700 cm^{-1} .
NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,59 (3H, s), 3,69 (2H, s), 6,92 (1H, d), 7,14–7,20 (1H, t), 7,23–7,37 (3H, m), 7,43 (1H, m), 7,50 (1H, t), 7,60 (1H, dd), 9,95 (1H, s) ppm.

2,30 g, a fentiek szerint előállított aldehid tetrahydrofuránnal készített oldatába keverés és hűtés közben 2,84 ml 3 mólos éteres fenil-magnézium-bromid oldatot csepegtetünk olyan ütemben, hogy a reakcióelegy hőmérséklete ne haladja meg a -30°C -ot. A reagens beadagolása után (35 perc) az elegyet lassan szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, éjszakán át keverjük, majd jégfürdőn lehűtjük, és az elegyhez óvatosan vizet adunk. Ezután az elegyhez híg vizes sósavoldatot adunk, és etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük és bepároljuk. A sárga, olajos maradékot gyorskromatográfiával tisztítjuk, eluálószerként 2 : 1 térfogatarányú hexán : etil-acetát elegyet használunk. Halványsárga olaj formájában 1,69 g 2-[(3- α -hidroxibenzil)-fenoxi]-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,57 (3H, s), 3,68 (2H, s), 5,79 (1H, s), 6,79–6,90 (2H, m), 7,05–7,13 (3H, m), 7,18–7,40 (9H, m) ppm.

0,91 g, a fentiek szerint kapott hidroxizészter, 25 ml metilén-klorid és két spatulahegynyi celit elegyéhez szobahőmérsékleten, keverés közben 0,65 g piridinium-klor-kromátot adunk. Az elegyet 3 órán át keverjük, majd szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. A maradékot nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk, eluálószerként 3 : 1 térfogatarányú hexán : etil-acetát elegyet használunk. 0,56 g halványsárga, gumiszzerű 2-(3-benzil-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,70 (2H, s), 6,93 (1H, d), 7,10–7,63 (10H, m), 7,81 (2H, d) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1740, 1660 cm^{-1} .

Ezt a vegyületet a 7. példában leírt kétlépéses eljárással, nátrium-hidridet és metil-formiátot, majd kálium-karbonátot és dimetil-szulfátot felhasználva alakítjuk át a cím szerinti vegyületté.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,98 (1H, d), 7,12–7,20 (2H, m), 7,26–7,52 (8H, m), 7,47 (1H, s), 7,55–7,63 (1H, m), 7,80 (2H, dd) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1710, 1660, 1635 cm^{-1} .

30. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-benzil-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 9. sz. vegyület) előállítása

1,68 g, a 29. példában leírtak szerint előállított 2-[(3- α -hidroxibenzil)-fenoxi]-fenil-ecetsav-metil-észter-

be 5°C -on, keverés közben 3,28 g trifluor-ecetsavat csepegtetünk. A reagens beadagolása után az elegyet lassú ütemben 2,24 g trietil-szilánt csepegtetünk. A kapott állászó oldatot éjszakán át keverjük, majd vízzel hígítjuk, és éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumot vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A maradékot nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk, eluálószerként 4 : 1 térfogatarányú hexán : éter elegyet használunk. 1,03 g 2-(3-benzil-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk színtelen olaj formájában.

Infravörös spektrum jellemző sávja (film): 1742 cm^{-1} .

Ezt a vegyületet a 7. példában leírt kétlépéses eljárással, nátrium-hidrid és metil-formiát, valamint kálium-karbonát és dimetil-szulfát felhasználásával alakítjuk át a cím szerinti vegyületté.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1708, 1635 cm^{-1} .

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,56 (3H, s), 3,72 (3H, s), 3,93 (2H, s), 6,76–6,93 (4H, m), 7,08–7,31 (10H, m), 7,47 (1H, s) ppm.

31. példa

E-3-Metoxi-2-[2-(3-N-fenil-szulfonamidofenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 78. sz. vegyület) előállítása

21,5 g 2-bróm-fenil-ecetsav, 29,2 g 3-nitro-fenol, 27,6 g kálium-karbonát és 0,5 g réz(II)-klorid elegyét 6 órán át 130°C -on keverjük. A reakcióelegyet lehűtjük, 500 ml vízbe öntjük, tömény vizes sósavoldattal megsavanyítjuk, majd háromszor 200 ml etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. A kapott sötét, olajos maradékot 400 ml metanolban oldjuk, az oldathoz 4 ml tömény kénsavat adunk, és az elegyet 3 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegyet bepároljuk, és a maradékot 300 ml etil-acetátban oldjuk. Ezt az oldatot kétszer 100 ml 1 N vizes nátrium-hidroxid oldattal, majd vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük és a szűrletet bepároljuk. A sötét, olajos maradékot 0,2 Hgmm nyomáson, 220°C hőmérsékleten lombikból lombikba desztilláljuk. 16,74 g (a 2-bróm-fenil-ecetsavra vonatkoztatva 58%) 2-(3-nitro-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk állászó, halvány olaj formájában. Infravörös spektrum jellemző sávja: 1739 cm^{-1} .

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,70 (2H, s), 6,9–8,0 (8H, m) ppm.

15 g 2-(3-nitro-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észter, 100 ml metanol, 100 ml jégcet és 15,0 g vaspör elegyét enyhe melegítés és keverés közben felforraljuk. Az elegyet 30 percig visszafolyatás közben forraljuk, majd lehűtjük, és a vaspör fölöslegét kiszűrjük. A szűrletet 700 ml vízbe öntjük, és a kapott elegyet kétszer 200 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal összekeverve semlegesítjük, majd a szerves fázist elválasztjuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. 13,0 g (97%) halványsárga, olajos 2-(3-amino-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,63 (3H, s), 3,68 (2H, s), 3,9 (1H, széles s), 6,2–7,3 (8H, m) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 3400, 3373, 1733 cm^{-1} .

3,25 g nátrium-hidrid 50 ml dimetil-formamiddal készített szuszpenziójába keverés és jégűtés közben, 10°C alatti hőmérsékleten 11,54 g 2-(3-amino-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észter, 27,7 ml metil-formiát és

25 ml dimetil-formamid elegyét csepegtetjük. Gázfejlődés észlelhető. A reagensek beadagolása után az elegyet 3 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd vízbe öntjük, tömény vizes sósavoldattal megsavanyítjuk, és etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vizet nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A kapott viszkózus, sárga olajat 50 ml dimetil-formamidban oldjuk, az oldathoz keverés közben 12,4 g kálium-karbonátot, majd 4,25 ml dimetil-szulfátot adunk, és az elegyet 3 órán át szobahőmérsékleten keverjük. A reakcióelegyet vízbe öntjük, és a vizes elegyet etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. 13,67 g (93%) E-2-[2-(3-formamido-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk átlátszó, zöld, gumyszerű anyag formájában.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,78 (3H, s), 7,47 (1H, s) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 3309, 1702, 1606 cm^{-1} .

13,67 g E-2-[2-(3-formamido-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter 100 ml metanollal készített oldatába keverés közben 7,8 ml foszforil-kloridot csepegtetünk. A reagens beadagolása közben a reakcióelegy hőmérsékletét hűtőfürdő felhasználásával 50 °C alatti értéken tartjuk. A reakcióelegyet 20 percig keverjük, majd 500 ml vízbe öntjük, nátrium-hidrogén-karbonáttal semlegesítjük, és éterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, szárítjuk és bepároljuk. A sárga, olajos maradékot kromatografáljuk, eluálószerként étert használunk. 8,57 g (68%) sárga, szilárd, 83–85 °C-on olvadó E-2-[2-(3-amino-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,6 (2H, széles s), 3,62 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,2–6,4 (3H, m), 6,9–7,3 (5H, m), 7,48 (1H, s) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (film): 3450, 3370, 1703, 1632 cm^{-1} .

0,4 g E-2-[2-(3-amino-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter 2 ml jégecettel készített oldatához –10 °C-on 1 ml 5,8 N vizes sósavoldatot adunk. Az oldathoz –10 °C-on, keverés közben 0,1 g nátrium-nitrit 2 ml vízzel készített oldatát adjuk. 30 perc elteltével a kapott, diazóniumsót tartalmazó oldatot 0,1 g réz(I)-kloridot tartalmazó, kén-dioxiddal telített 0,5 ml jégecethez adjuk keverés közben. Gázfejlődés indul meg. 30 perc elteltével a reakcióelegyet vízbe öntjük, és éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal összekeverve semlegesítjük, majd a szerves fázist elválasztjuk, szárítjuk és bepároljuk. Sárga olaj formájában 0,14 g E-2-[2-(3-klór-szulfonil)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk.

Infravörös spektrum sávjai (film): 1710, 1636 cm^{-1} .

0,14 g E-2-[2-(3-klór-szulfonil)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter 0,5 ml piridinnel készített oldatába szobahőmérsékleten, keverés közben 0,05 ml anilint csepegtetünk. 3 óra elteltével a reakcióelegyet vízbe öntjük, és a vizes elegyet 2 N vizes sósavoldattal enyhén megsavanyítjuk. Az elegyet éterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, bepároljuk, és a maradékot kromatografáljuk. Eluálószerként étert használunk. 0,145 g cím szerinti terméket kapunk átlátszó olaj formájában.

Infravörös spektrum sávjai (film): 3240, 1693, 1635, 1600 cm^{-1} .

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,55 (3H, s), 3,69 (3H, s), 6,53 (1H, széles s), 6,8 (1H, m), 7,0–7,4 (12H, m), 7,43 (1H, s) ppm.

32. példa

E-2-[2-(3-Bróm-benzoil-aminol-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 421 sz. vegyület) előállítása

0,5 g a 31. példában leírtak szerint előállított E-2-[2-(3-amino-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav és 0,17 g trietil-amin 20 ml diklór-metánnal készített oldatához keverés közben 0,37 g 3-bróm-benzoil-kloridot adunk. 3 óra elteltével a reakcióelegyet vízbe öntjük, és kétszer 50 ml diklór-metánnal extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, szárítjuk, bepároljuk, és a maradékot kromatografáljuk. Eluálószerként étert használunk. 0,61 g cím szerinti vegyületet kapunk halványsárga hab formájában.

Infravörös spektrum sávjai (hujol): 1710, 1680, 1640, 1605 cm^{-1} .

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,62 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,73–8,0 (13H, m), 7,47 (1H, s) ppm.

33. példa

E-2-[2-(3-Piridin-2-il-oxil-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (a II. táblázatban feltüntetett 1. sz. vegyület) előállítása

2,0 g az 1. példában leírtak szerint előállított E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter 15 ml dimetil-formamiddal készített oldatához keverés közben 0,92 g kálium-karbonátot, katalitikus mennyiségű réz(II)-kloridot, katalitikus mennyiségű bronzot, végül 1,94 g 2-fluor-piridint adunk. A kapott elegyet 3 órán át 130 °C-on keverjük. A reakcióelegyet lehűtjük, vízzel hígítjuk, és éterrel kétszer extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vizes nátrium-hidroxid oldattal, vízzel, majd vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, végül bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként éter és hexán elegyeit használjuk. 1,68 g (67%) cím szerinti vegyületet kapunk narancssárga, gumyszerű olaj formájában.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,72–7,32 (10H, m), 7,48 (1H, s), 7,67 (1H, m), 8,19 (1H, m) ppm.

34. példa

E-2-[2-(3-6-Klór-piridazin-3-il-oxil-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (a II. táblázatban feltüntetett 130. sz. vegyület) előállítása

2,01 g az 1. példában leírtak szerint előállított E-2-[2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil]-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter 30 ml dimetil-formamiddal készített oldatához keverés közben 0,93 g kálium-karbonátot, katalitikus mennyiségű réz(II)-kloridot, végül 1,0 g 3,6-diklór-piridazint adunk. A kapott elegyet 1,75 órán át 95 °C-on keverjük, majd lehűtjük, vízzel hígítjuk, és éterrel kétszer extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vizes nátrium-hidroxid oldattal, vízzel, majd vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A maradékot kromatografáljuk, eluálószerként éter és hexán elegyeit használjuk. 1,71 g (62%) cím szerinti vegyületet kapunk sárga, gumyszerű anyagként.

NMR spektrum vonalai (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,73–7,36 (9H, m), 7,46 (1H, m), 7,50 (1H, s) ppm.

35. példa

Emulgeálható koncentrátum előállítás

A következő összetételű emulgeálható koncentrátumot állítjuk elő:

212. sz. vegyület (I. táblázat)	10 tömeg%
Benzil-alkohol	30 tömeg%
Kalcium-dodecil-benzol-szulfonát	5 tömeg%
Nonil-fenol 13 mól etilén-oxiddal képezett kondenzátuma	10 tömeg%
Alkil-benzolok elegye	45 tömeg%

A komponenseket összemérjük, és az elegyet a komponensek teljes mértékű feloldódásáig keverjük.

36. példa

Granulátum előállítás

A következő összetételű granulátumot állítjuk elő:

212 sz. vegyület (I. táblázat)	5 tömeg%
Attapulgit granulátum	95 tömeg%

A hatóanyagot metilén-dikloridban oldjuk, és az oldatot az attapulgit-granulátumra permetezzük. Ezután az oldószert elpárologtatjuk.

37. példa

Magcsávázószer előállítás

A komponensek összekeverésével és a keverék őrléses homogenizálásával állítjuk elő a következő összetételű magcsávázószert:

212. sz. vegyület (I. táblázat)	50 tömeg%
Ásványolaj	2 tömeg%
Porcelánföld	48 tömeg%

38. példa

Beporzószer előállítás

A komponensek összekeverésével és a keverék őrléses homogenizálásával állítjuk elő a következő összetételű beporzószert:

212. sz. vegyület (I. táblázat)	5 tömeg%
Talkum	95 tömeg%

39. példa

Szuszpenziós koncentrátum előállítás

A komponensek összekeverésével és a keverék golyós malomban végzett őrlésével állítjuk elő a következő összetételű szuszpenziós koncentrátumot:

212. sz. vegyület (I. táblázat)	40 tömeg%
Nátrium-lignin-szulfonát	10 tömeg%
Bentonit	1 tömeg%
Víz	49 tömeg%

Ezt a kompozíciót magvakra közvetlenül felvihetjük, vagy vízzel hígítva permetléként használhatjuk.

40. példa

Nedvesíthető porkészítmény előállítás

A komponensek összekeverésével és a keverék őrléses homogenizálásával állítjuk elő a következő összetételű nedvesíthető porkészítményt:

212. sz. vegyület (I. táblázat)	25 tömeg%
Nátrium-lauril-szulfát	2 tömeg%
Nátrium-lignin-szulfonát	5 tömeg%
Szulfícium-dioxid	25 tömeg%
Porcelánföld	43 tömeg%

41. példa

Fungicid hatás vizsgálata

Az (I) általános képletű vegyületek fungicid hatását növények levelein élősködő gombakártevőkkel szemben vizsgáltuk a következő módszerrel:

- A növényeket 1. vagy 2. sz. John Innes komposztal töltött, 4 cm átmérőjű apró cserepekben termesztettük. A vizsgálandó vegyületet golyós malomban vizes Dispersol T oldattal összeőröltük, vagy acetonban vagy acetone és etanol elegyében oldottuk, és ezeket a koncentrátumokat közvetlenül a felhasználás előtt hígítottuk vízzel a végső hatóanyag-tartalomra. Amennyiben mást nem közlünk, a kezelésekhez 100 ppm hatóanyag-tartalmú permetleveket használtunk fel. A permetleveket a növények leveleire vittük fel, és a talaj kezelésével juttattuk a gyökerekhez. A permetleveket maximális retenció eléréséig juttattuk a növények leveleire, és a gyökerekhez körülbelül 40 ppm hatóanyag/száraz talajnak megfelelő mennyiségű permetlevelet juttattunk. Gabonafélék kezelése esetén a permetlevekhöz Tween 20-at is adtunk 0,05 tömeg% végső koncentrációban.

- A legtöbb kísérletben a permetlevelet egy vagy két nappal a növény megfertőzése előtt vittük fel a levelekre és a gyökerekre. Kivételt képeztek az Erysiphe graminis-szal végzett kísérletek; ebben az esetben a növényeket a bepermetezés előtt 24 órával fertőztük meg. A gombakártevőket spóraszuszpenzió formájában permeteztük a növények leveleire. Megfertőzés után a növényeket a fertőzés kifejlődésének kedvező környezetbe helyeztük, és a fertőzés kialakulásáig (4–14 napig) ilyen körülmények között tároltuk. Ezután kezeletlen kontrollokat összehasonlítva meghatároztuk a készítmény fungicid aktivitását. Az eredményeket a VI. táblázatban foglaljuk össze. A fungicid aktivitást 0 és 4 közötti számskálával jellemeztük, ahol az egyes számértékek jelentése a következő:

4 = fertőzés nem észlelhető

3 = nyomnyi – 5%-os fertőzés a kezeletlen kontrollhoz képest

- 2 = 6–25%-os fertőzés a kezeletlen kontrollhoz képest
- 1 = 6–59%-os fertőzés a kezeletlen kontrollhoz képest
- 0 = 6–100%-os fertőzés a kezeletlen kontrollhoz képest

A VI. táblázatban használt betűjelzések jelentése a következő:

- (A) Puccinia recondita (búzán)
 - (B) Erysiphe graminis (árpán)
 - (C) Venturia inaequalis (almán)
 - (D) Pyricularia oryzae (rizsen)
 - (E) Cercospora arachidicola (földimogyorón)
 - (F) Plasmopara viticola (szőlőn)
 - (G) Pythophthora infestans (paradicsomon)
 - (a) 25 ppm hatóanyag-tartalmú készítmény
 - (b) 15 ppm hatóanyag-tartalmú készítmény
 - (c) 10 ppm hatóanyag-tartalmú készítmény
- A VI. táblázatban lévő vízszintes vonalak azt jelzik, hogy nem végeztünk kísérletet.

VI. táblázat

A vegyület sor-száma	A táblázat sor-száma	Fungicid aktivitás						
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
1.	I.	4	4	4	4	4	4	3
2.	I.	4	2	4	4	4	4	0

VI. táblázat folytatása

A vegyü- let sor- száma	A táblá- zat sor- száma	Fungicid aktivitás							5
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	
3.	I.	3	0	4	2	4	4	0	
4.	I.	4	4	4	3	4	4	3	
5.	I.	4	4	4	3	4	4	2	10
6.	II.	4	4	4	4	4	4	4	
7.	I.	3	4	4	3	4	4	0	
12.	I.	4	3	4	4	4	4	4	
18.	I.	4	3	4	4	—	4	4	
21.	I.	4	4	0	0	4	4	4	15
22.	II.	4	4	4	3	4	4	4	
1.	IV.	4	0	4	4	4	4	3	
23.	I.	4	3	4	4	4	4	4	
24.	I.	4	4	4	3	4	4	2	
25.	I.	4	3	4	3	4	4	3	20
27.	I.	4	0	4	4	3	4	3	
29.	I.	4	3	4	0	4	4	3	
38.	I.	4	3	3	4	4	4	4	
38.	II.	4	4	4	4	2	4	3	
47.	II.	0	4	4	3	4	4	3	25
49.	I.	4	2	4	3	4	4	3	
50.	I.	3	0	3	2	0	4	2	
51.	I.	4	4	3	4	4	4	4	
52.	II.	4	4	4	4	4 ^a	—	0	
53.	II.	4	3	4	4	4	4	4	30
62.	I.	4	3	4	4	4	3	4	
67.	I.	3	4	4	3	3	4	3	
81.	II.	4	4	0	3	1	4	3	
83.	II.	3	4	4	4	2	4	3	
84.	I.	3	0	4	0	0	4	0	35
84.	II.	4	4	4	3	4	4	1	
85.	II.	4	4	4	4	4	4	4	
86.	I.	1	0	4	1	4	4	0	
86.	II.	0	0	0	0	0	2	0	
87.	II.	3	4	4	4	2	4	3	40
2.	IV.	3 ^a	0 ^a	4 ^a	3 ^a	4 ^a	4 ^a	0 ^a	
89.	II.	4	4	4	3	4	4	3	
90.	II.	4	4	4	4	4	4	3	
93.	II.	4	3	4	3	2	4	0	
94.	II.	4	3	4	4	4	4	4	45
95.	II.	1	0	4	0	1	4	0	
96.	I.	4	4	4	2	4	4	2	
96.	II.	4	0	3	1	0	4	3	
98.	II.	4	4	4	4	4	4	4	
99.	II.	3	4	4	3	1	4	0	50
100.	II.	4	4	4	4	4	4	3	
105.	II.	3	4	4	4	4	4	3	
111.	I.	3	0	4	3	2	4	0	
115.	I.	4	3	4	4	4	4	3	
119.	I.	4	4	4	4	4	4	4	55
120.	I.	4	3	4	3	4	4	4	
122.	I.	4	4	4	3	4	4	4	
124.	I.	4	4	4	4	4	4 ^a	4	
125.	I.	4	4	4	3	4	4	4	
126.	I.	4	3	4	3	4	4	3	60
127.	I.	4	3	4	4	4	4	2	
128.	I.	4	4	4	3	4	4	4	
129.	I.	4	4	4	4	4	4	4	
130.	I.	4	3	4	—	4	4	4	
131.	I.	4 ^a	4 ^a	4 ^a	4 ^a	—	4 ^a	4 ^a	65

VI. táblázat folytatása

A vegyü- let sor- száma	A táblá- zat sor- száma	Fungicid aktivitás							
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	
3.	III.	0 ^a	0 ^a	4 ^c	4 ^a	4 ^a	0 ^c	0 ^c	
132.	I.	4	4	4	4	4	4	3	
133.	I.	4	2	4	4	4	4	2	
134.	I.	4	4	4	4	4	4	4	
135.	I.	4	4	4	4	4	4	3	
138.	I.	4	4	4	3	4	4	4	
141.	I.	4	4	4	3	4	4	0	
143.	I.	4	4	4	3	4	3	3	
144.	I.	4	4	4	3	4	4	0	
145.	I.	4	3	4	3	4	4	1	
150.	I.	3	3	4	4	3 ^a	—	0	
157.	I.	3	3	4	3	4	0	0	
171.	I.	4	4	4	4	3 ^a	—	0	
175.	I.	4	4	4	4	3	4	0	
177.	I.	4	4	4	3	—	4	0	
179.	I.	1	1	0	0	2	4	0	
204.	I.	4	4	4	4	4 ^a	—	0	
205.	I.	4	4	4	4	3 ^a	—	1	
206.	I.	4	4	4	4	4	4	3	
208.	I.	4	4	4	—	3	4	3	
212.	I.	4	4	4	4	4	4	0	
214.	I.	4	4	4	—	4	4	4	
216.	I.	4	3	4	—	4	4	4	
217.	I.	4	4	4	3	3 ^a	—	0	
218.	I.	4	3	3	—	4	4	4	
220.	I.	4	3	4	2	4	4	0	
230.	I.	4	2	4	4	4	4	0	
247.	I.	4	4	4	0	3	4	3	
248.	I.	4	3	4	—	4	4	2	
282.	I.	4	2	4	0	4	4	2	
283.	I.	4	3	4	4	3	4	0	
284.	I.	4	4	4	4	3	4	0	
285.	I.	4	4	4	4	3	4	2	
288.	I.	4	3	4	4	4	4	0	
290.	I.	4	1	4	3	4	4	0	
291.	I.	4	0	0	3	—	4	1	
294.	I.	3	4	4	4	4	4	1	
295.	I.	4	0	4	1	4	4	0	
296.	I.	4	0	4	4	—	4	0	
332.	I.	0 ^a	0 ^a	—	2 ^a	—	4 ^a	2 ^a	
333.	I.	4	1	2	3	—	4	0	
360.	I.	4	4	4	4	4	4	1	
365.	I.	4	3	4	3	—	4	3	
366.	I.	0 ^a	4 ^a	3 ^a	0 ^a	—	4 ^a	0 ^a	
367.	I.	3 ^a	1 ^a	0 ^a	1 ^a	4 ^a	3 ^a	3 ^a	
368.	I.	1	0	0	0	—	0	0	
369.	I.	4	0	3	2	—	4	0	
370.	I.	4	2	4	4	—	4	4	
371.	I.	4	4	4	3	4	4	3	
372.	I.	4	4	4	3	4	4	2	
373.	I.	3	4	4	3	4	4	3	
374.	I.	3	4	4	4	3	4	3	
375.	I.	4	4	4	3	1	4	2	
376.	I.	4	3	0	4	1	4	3	
377.	I.	4	4	0	4	3	4	3	
378.	I.	3	4	0	4	4	4	4	
380.	I.	3	4	0	4	4	4	3	
381.	I.	3	4	0	4	4	4	4	

VI. táblázat folytatása

A vegyü- let sor- száma	A táblá- zat sor- száma	Fungicid aktivitás							5
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	
382.	I.	4	4	4	3	4	4	2	
383.	I.	4	3	4	4	4	4	0	
384.	I.	4	4	4	4	4	0	0	10
385.	I.	4	1	4	4	4	4	0	
386.	I.	4	4	4	3	4	4	2	
387.	I.	4	1	0	4	4	4	3	
388.	I.	3 ^a	4 ^a	4 ^a	4 ^a	4 ^a	3 ^a	0 ^a	
389.	I.	4	3	4	3	4	4	4	15
390.	I.	4	4	4	2	4	4	2	
391.	I.	4	3	4	4	4	4	2	
392.	I.	4	2	4	4	4	4	0	
393.	I.	4	4	4	4	4	4	0	
394.	I.	4	3	4	4	4	4	0	20
395.	I.	3 ^a	1 ^a	4 ^b	4 ^a	4 ^a	4 ^b	3 ^b	
396.	I.	4	3	4	3	4	4	3	
397.	I.	4	4	4	4	4	4	0	
398.	I.	3	0	3	2	2	4	2	
399.	I.	4 ^a	3 ^a	4 ^a	4 ^a	4 ^a	4 ^a	2 ^a	25
400.	I.	2	0	4	4	2	4	0	
401.	I.	4 ^a	3 ^a	4 ^a	4 ^a	4 ^a	—	0 ^a	
402.	I.	4	2	2	3	4	4	3	
403.	I.	4	4	4	3	3	3	0	
404.	I.	4	3	3	0	4	3	0	30
405.	I.	4	4	4	4	4 ^a	—	0	
406.	I.	3	0	4	0	0	4	0	
407.	I.	4	4	4	0	—	4	0	
408.	I.	3	0	4	1	4	4	0	
409.	I.	4	0	3	0	4	4	0	35
410.	I.	4	2	4	3	4	4	1	
4.	III.	4	2	3	3	—	4	1	
411.	I.	4	3	4	4	4	4	3	
5.	III.	4	2	3	0	0	3	0	
412.	I.	4	3	4	4	4	4	2	40
413.	I.	4	2	4	4	4	4	0	
414.	I.	4	1	4	3	4	4	0	
423.	I.	4	4	4	4	4	4	3	
424.	I.	4	3	4	4	4	3	4	
7.	II.	4	4	4	—	4	4	4	45
14.	II.	4	3	3	—	4	4	4	
21.	II.	4	3	3	—	4	4	4	
57.	II.	—	4	4	4	4	4	4	
59.	II.	4	4	4	—	4	4	3	
65.	II.	4	2	3	—	3	4	4	50
68.	I.	3	4	2	—	3	4	4	
110.	II.	4	4	4	—	4	4	3	
111.	II.	4 ^c	4 ^c	4 ^c	3 ^c	4 ^c	4 ^c	1 ^c	
135.	II.	3	2	4	0	2	4	0	
204.	II.	—	4	4	4	4	4	4	55
207.	II.	—	4	4	4	4	4	2	
208.	II.	4 ^c	3 ^c	4 ^c	0 ^c	0 ^c	4 ^c	1 ^c	
211.	II.	3	0	4	0	3	4	0	
212.	II.	—	4 ^d	4	3 ^d	4 ^d	4	1	
216.	II.	4	4	4	—	4	4	4	60
219.	II.	0 ^c	0 ^c	3 ^c	0 ^c	0 ^c	—	0 ^c	
277.	II.	4	4	4	4	4	4	0	
278.	II.	4	3	4	2	4	4	3	
279.	II.	4	4	4	4	4	4	0	
281.	II.	3	3	4	2	4	4	0	65

VI. táblázat folytatása

A vegyü- let sor- száma	A táblá- zat sor- száma	Fungicid aktivitás						
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
282.	II.	—	0	3	4	3	4	1
284.	II.	4	4	4	2	—	4	3
286.	II.	3	4	4	2	3	4	2
300.	II.	3 ^c	2 ^c	—	2 ^c	2 ^c	0 ^c	0 ^c
303.	II.	3	4	4	0	3	4	2
306.	II.	—	4	4	3	2	4	2
309.	II.	—	4	4	4	4	4	4
311.	II.	4	4	4	4	4	4	3
316.	II.	4	4	4	0	—	4	0
318.	II.	4	3	4	2	—	4	4
321.	II.	3	0	4	—	3	4	4
322.	II.	4	1	2	—	3	4	0
323.	II.	3	0	4	—	2	4	4
324.	II.	4	4	4	—	4	4	4
325.	II.	3	0	4	—	1	4	3
327.	II.	4	4	4	—	4	4	3
328.	II.	4	3	4	—	3	4	3
329.	II.	0	0	0	—	3	4	0
330.	II.	3	3	1	—	3	4	0
331.	II.	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a	1 ^a	0 ^a	0 ^a
332.	II.	4	4	4	—	3	4	0
333.	II.	4	4	4	—	4	4	4
334.	II.	4	0	3	—	4	4	4
335.	II.	4	3	4	—	4	4	4
336.	II.	4	4	4	—	4	4	4
337.	II.	3	0	3	—	2	4	0
338.	II.	4	4	4	—	4	4	3
339.	II.	4 ^c	4 ^c	—	3 ^c	4 ^c	4 ^c	4 ^c
340.	II.	3	0	4	—	2	4	4
341.	II.	4	3	2	—	3	4	0
342.	II.	4	3	4	—	4	4	2
343.	II.	0	4	4	0	2	4	0
344.	II.	4	2	4	—	2	4	4
345.	II.	4	3	4	—	3	4	4
346.	II.	4	3	4	—	4	4	3
347.	II.	3	0	4	—	3	4	1
348.	II.	4	2	4	—	4	4	2
349.	II.	4	4	4	—	4	4	2
350.	II.	4	2	3	—	4	4	2
351.	II.	0 ^a	0 ^a	4 ^c	0 ^a	0 ^a	—	0
352.	II.	—	0	0	4	2	4	2
353.	II.	—	0	0	1	4	4	2
354.	II.	—	2	0	4	3	4	4
355.	II.	—	2	4	3	2	4	0
357.	II.	4	4	4	3	—	4	1
358.	II.	4	4	4	4	4	4	4
359.	II.	4	4	4	4	4	4	3
360.	II.	4	4	4	4	3	4	4
361.	II.	4	3	4	0	—	4	4
362.	II.	4	4	4	3	—	4	0
363.	II.	4	4	4	0	4	4	0
364.	II.	4	4	4	0	4	4	0
365.	II.	—	4 ^c	4 ^c	2 ^c	4 ^c	4 ^c	0 ^c
366.	II.	—	4	4	3	4	4	1
367.	II.	—	4	4	3	4	4	3
368.	II.	4	3	3	0	4	2	0
369.	II.	—	4	4	4	4	4	4
370.	II.	—	4 ^c	4 ^c	2 ^c	4 ^c	4 ^c	0 ^c

VI. táblázat folytatása

A vegyület sor-száma	A táblázat sor-száma	Fungicid aktivitás						
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
372.	II.	— ^c	0 ^c	—	0 ^c	2 ^c	—	—
373.	II.	3	0	4	0	4	4	3
374.	II.	4	1	3	3	4	4	3
375.	II.	3 ^c	1 ^c	4 ^c	3 ^c	2 ^c	4 ^c	0 ^c
376.	II.	4	4	4	4	4	4	4
377.	II.	4	4	4	3	2	4	2
378.	II.	0	1	0	0	1	—	0
379.	II.	4	2	0	0	2	4	3
380.	II.	3	1	0	2	0	4	0
382.	II.	0	2	4	4	0	4	4
383.	II.	3	0	4	0	—	4	4
384.	II.	3	0	4	0	—	4	4
385.	II.	4	4	4	1	—	4	3
386.	II.	4	2	4	0	3	4	0
387.	II.	4	4	4	4	4	—	4
388.	II.	4	4	4	4	4	4	4
389.	II.	4 ^c	0 ^c	4 ^c	3 ^c	2 ^c	3 ^c	0 ^c
390.	II.	0	0	3	0	—	4	0
391.	II.	4	4	4	3	4	4	4
446.	I.	1	0	0	0	0	3	0
447.	I.	4	4	4	—	4	4	3
448.	I.	3	2	4	—	3	4	3
449.	I.	3	0	4	2	4	4	0
450.	I.	4	4	4	—	3	4	4
451.	I.	2	4	3	—	2	4	3
452.	I.	0	3	1	—	0	2	0
453.	I.	3	4	4	—	3	4	4
454.	I.	3	4	4	—	4	4	4
455.	I.	4	3	4	—	4	4	3
456.	I.	4	1	4	—	4	4	2
457.	I.	4	2	4	—	4	4	3
458.	I.	—	0	0	0	4	4	3
459.	I.	4	1	4	—	4	4	2
460.	I.	4	4	4	0	4	4	0
461.	I.	2	0	3	—	3	4	1
78.	I.	4	0	4	3	0	4	4
398.	I.	3	0	3	2	2	4	2
415.	I.	3	3	4	4	4	0	0
416.	I.	3	4	4	4	4	4	0
417.	I.	3	4	4	4	4	4	0
425.	I.	4	4	4	4	4	4	2
443.	I.	2	2	4	4	2	3	0
315.	II.	3	2	4	4	0	4	1
15.	I.	4	4	4	4	4	4	3
83.	I.	3	0	4	0	0	4	0
418.	I.	4	3	3	2	4	4	0
426.	I.	4	4	4	2	3	4	3
427.	I.	4	3	4	2	2	4	2
428.	I.	4	2	4	3	2	4	2
271.	II.	2	0	4	0	3	4	0
313.	II.	4	3	4	—	4	4	0
273.	II.	4	4	4	4	4	4	2
272.	II.	4	4	4	4	3	4	2
274.	II.	4	4	4	4	4	4	2
103.	II.	3	4	4	4	4	4	4
88.	II.	3	0	3	—	0	4	3
104.	II.	4	2	4	2	4	4	4
23.	I.	4 ^f	—	4 ^f	2 ^f	3 ^f	4 ^f	4 ^f

(d) A leveleket és a gyökereket 15 ppm hatóanyag-tartalmú permetlével kezeltük.

(e) Csak a leveleket kezeltük 40 ppm hatóanyag-tartalmú permetlével.

5 (f) Csak a leveleket kezeltük 5 ppm hatóanyag-tartalmú permetlével.

42. példa

(E)-3-Metoxi-2-[2-(3-/2-(trifluor-metil)-fenoxil-fenoxi)-fneil]-propénkarbonsav-metil-észter előállítása

1,61 g di-izopropil-aminból és 5,95 ml 2,5 mólos hexános n-butil-lítium-oldatból készített lítium-di-izopropil-amid oldatba 30 ml tetrahydrofuránt juttatunk, majd az oldatba -70 °C-on, keverés közben, 15 perc alatt 4,268 g 2-[3-(3-/trifluor-metil-fenoxi)-fenoxi]-fenil-ecetsav-metil-észter (a 44. példában leírtak szerint kapott vegyület) 15 ml tetrahydrofuránnal készített oldatát csepegtetjük. Az elegyet 30 percig ugyanezen a hőmérsékleten tartjuk, majd -70 °C-on, 15 perc alatt 2,88 g trimetil-szilil-klorid 5 ml tetrahydrofuránnal készített oldatát csepegtetjük be. Újabb 10 perc elteltével a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni. A tetrahydrofuránt csökkentett nyomáson lepároljuk, a maradékot vízmentes éterrel eldörzsöljük, szűrjük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároljuk. Sárga olaj formájában 4,80 g szilil-ketén-acetált kapunk, amit további tisztítás nélkül használunk fel a következő lépésben.

1,12 g ortohangyasav-trimetil-észter 25 ml diklór-metánnal készített, -70 °C-os oldatába keverés közben 10,62 ml 1,0 mólos diklór-metános titán-tetraklorid oldatot csepegtetünk. Exoterm reakció indul be, és fehér szuszpenzió képződik. 15 perc elteltével a reakcióelegybe becsepegtetjük az előző lépés szerint kapott 4,80 g szilil-ketén-acetát 25 ml diklór-metánnal készített oldatát. A reagenst -70 °C-on, 20 perc alatt adagoljuk be. Az elegyet 30 percig -70 °C-on tartjuk, majd 5 ml 5 tömeg%-os vizes kálium-karbonát oldatot adunk hozzá, és szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni. Az elegyet további 95 ml 5 tömeg%-os vizes kálium-karbonát oldattal hígítjuk, és diklór-metánnal extraháljuk. A szerves extraktumokat vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, bepároljuk, és a maradékot kromatografálással tisztítjuk. Eluálószerként 10 térfogat%-tól 50 térfogat%-ig növekvő mennyiségű étert tartalmazó éter/hexán elegyeket használunk. Halványsárga olaj formájában 0,977 g (a fenil-acetátra vonatkoztatva 19%) 3,3-dimetoxi-2-[2-/2-(trifluor-metil)-fenoxi-fenoxi]-fenil]-propánkarbonsav-metil-észtert kapunk.

50 Infravörös spektrum jellemző sávja (film): 1736 cm⁻¹. NMR spektrum vonalai: 3,19 (3H, s), 3,43 (3H, s), 3,60 (3H, s), 4,47 (1H, d), 5,03 (1H, d) ppm.

0,215 g, a fentiek szerint kapott acetál és katalitikus mennyiségű kálium-hidrogén-szulfát 5 ml dimetil-szulfiddal készített elegyét 6,5 órán át 110 °C-on keverjük. A reakcióelegyet hagyjuk lehűlni, majd jeges vízbe öntjük, és a vizes elegyet éterrel extraháljuk. Az extraktumot vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, bepároljuk, és a maradékot kromatografáljuk. Eluálószerként 10 térfogat%-tól 50 térfogat%-ig növekvő mennyiségű étert tartalmazó éter/hexán elegyeket használunk. Színtelen olaj formájában 0,123 g (62%) cím szerinti terméket kapunk; a termék spektrum-adatai megegyeznek a 44. példában közöltekkel.

65

43. példa

(E)-3-Metoxi-2-[2-(3-(2-(trifluor-metil)-fenoxil)-fenoxi)-fenil]-propánkarbonsav-metil-észter előállítás

0,095 g di-izopropilaminból és 0,59 ml 1,5 mólos n-hexános n-butil-lítium-oldatból készített lítium-di-izopropil-amid 5 ml tetrahidrofuránnal készült oldatába keverés közben, -70°C és -60°C közötti hőmérsékleten, 15 perc alatt 0,304 g 3,3-dimetoxi-2-[2-(3-(2-(trifluor-metil)-fenoxi)-fenoxi)-fenil]-propánkarbonsav-metil-észter (a 42. példában leírtak szerint előállított vegyület) 5 ml tetrahidrofuránnal készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet további 30 percig -70°C -on keverjük, majd vízbe öntjük, és a vizes elegyet éterrel extraháljuk. Az extraktumot vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk. Az olajos maradékot kromatografálással tisztítjuk; eluálószerként az első lépésben 10 térfogat%-tól 50 térfogat%-ig növekvő mennyiségű étert tartalmazó éter/hexán elegyet, a második lépésben 7 : 3 térfogatarányú diklór-metán/hexán elegyet használunk. Az eluátumot csontszén-nel derítjük. Szintelen olaj formájában 0,141 g (50%) cím szerinti vegyületet kapunk; a termék spektrum-adatai megegyeznek a 44. példában közltekkel.

44. példa

(E)- és (Z)-3-Metoxi-2-[2-(3-(2-(trifluor-metil)-fenoxil)-fenoxi)-fenil]-propénkarbonsav-metil-észter előállítás

3,06 g 2-(3-hidroxi-fenoxi)-fenil-ecetsav (a megfelelő metil-észter hidrolízisével előállított vegyület), 2,82 g 2-(trifluor-metil)-bróm-benzol, 3,46 g kálium-karbonát, katalitikus mennyiségű réz(I)-klorid és 5 ml dimetil-formamid elegyet 1 órán át 110°C -on és 4 órán át 150°C -on tartjuk. A reakcióelegyet lehűlni hagyjuk, és vízbe öntjük. A kapott elegyet megsavanyítjuk és éterrel extraháljuk. Az extraktumot vízzel mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A kapott viszkózus, sötétbarna olajat néhány csepp tömény kénsavat tartalmazó 40 ml metanolban oldjuk, és az oldatot 2 órán át visszafolyatás közben forraljuk. Az elegyet lehűtjük, vízbe öntjük, és éterrel extraháljuk. Az extraktumot vizes nátrium-hidroxid oldattal, vízzel, végül vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, bepároljuk, és a maradékot kromatografáljuk. Eluálószerként 10 térfogat%-tól 20 térfogat%-ig növekvő mennyiségű étert tartalmazó éter/hexán elegyet használunk. Sárga olaj formájában 3,04 g (a fenil-ecetsavra vonatkoztatva 60%) 2-(3-(2-(trifluor-metil)-fenoxi)-fenoxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kapunk.

Infravörös spektrum jellemző sávja (film): 1741 cm^{-1} .
NMR spektrum vonalai: 3,53 (3H, s), 3,60 (2H, s), 6,6–7,6 (12H, m) ppm.

3,04 g így kapott fenil-ecetsav-észter, 2,10 g szelén-dioxid és 1 ml dimezil-formamid elegyet 3 órán át 20°C -on keverjük. Az elegyet lehűtjük, további 1,7 g szelén-dioxidot és 1 csepp tömény sósavoldatot adunk hozzá, és újabb 7 órán át 200°C -on tartjuk. Az elegyet lehűlés után kromatografáljuk, eluálószerként 10 térfogat%-tól 50 térfogat%-ig növekvő mennyiségű diklór-metán tartalmazó diklór-metán/hexán elegyet használunk. A megfelelő eluátumfrakciókat egyesítjük, bepároljuk, és a maradékot éter és pentán elegyével eldörzsöljük. Halvány krémszínű szilárd anyagként 0,659 g (21%) 2-[3-(2-(trifluor-metil)-fenoxi)-fenoxi]-benzoi-lyangyasav-metil-észtert kapunk; op.: $68,5-70,5^{\circ}\text{C}$.

NMR spektrum vonalai: 3,70 (3H, s), 7,75–7,96 (12H, m) ppm.

0,74 g (metoxi-metil)-trifenil-foszfónium-klorid 50 ml éterrel készített szuszpenziójához keverés közben, egy részletben 0,22 g kálium-terc-butoxidot adunk. 30 perc elteltével a narancsvörös elegyhez keverés közben, egy részletben 0,300 g, a fentiek szerint kapott formiát 20 ml éterrel készített oldatát adjuk. A reakció-elegy azonnal kivilágosodik. Az elegyet 6 órán át keverjük, majd vízbe öntjük. A fázisokat elválasztjuk egymástól, és a vizes fázist éterrel extraháljuk. Az éteres oldatokat egyesítjük, vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, majd bepároljuk. A halvány-sárga, olajos maradékot pentán és éter elegyével eldörzsölve kevés trifenil-foszfín-oxidot választunk el. A terméket kromatografáljuk, eluálószerként 10 térfogat%-tól 50 térfogat%-ig növekvő mennyiségű étert tartalmazó éter/hexán elegyet használunk. A következő anyagokat kapjuk:

(i) 130 mg (43%) reagálatlan benzoi-formiát kiindulási anyag (elsőként oldódik le);

(ii) a cím szerinti vegyület E-izomerje, 89 mg (28%) sárga olajos anyag (másodikként oldódik le);

NMR spektrum vonalai: 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,63–7,67 (13H, m), 7,48 ppm-nél olefin-szingulettet tartalmaz) ppm;

(iii) a cím szerinti vegyület Z-izomerje, 66 mg (20%) szintelen olajos anyag (harmadikként oldódik le).

NMR spektrum vonalai: 3,53 (3H, s), 3,88 (3H, s), 6,60 (1H, s), 6,63–7,68 (12H, m) ppm.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Fungicid kompozíció, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,0005–60 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaz – a képletben

A hidrogénatomot, halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxycsoportot, hidroxilcsoportot, fenoxycsoportot vagy (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot jelent,

B és E hidrogénatomot jelent,

K oxigénatomot vagy kénatomot jelent,

X jelentése O, S(O)_n, NH, NR¹, CH₂, CHR², CO, CH₂CH₂, CH=CH, OCH₂, (CH₂)_mO, CHR¹O, OCH₂O, S(O)_nCH₂, S(O)CH₂O, NR¹CH₂, COO, OOC, SO₂O, COCH₂O, COCHR¹O, CONH, NHCO, NHSO₂, COS, SCO, N=N, CH₂OCO, CH₂SCO, CH₂NHCO, CH₂ON=CH, OCH₂CH₂O, NR¹N=CH, CH₂OCONH, CH=CHCH₂O, (R²)₂P⁺CH₂Q⁻, N(COR¹), N=CH, CH(OH), CO₂CH₂, SCH₂O, NR¹CO, S(O)₂NH vagy CONR¹ képletű csoport,

amelyekben

R¹ 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,

R² fenilcsoportot jelent,

n értéke 0, 1 vagy 2,

m értéke 1, 2, 3, 4 vagy 5 és

Q halogenid aniont jelent, és

Z jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1–(1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil)-2-(1–4 szénatomos alkoxi)-vinil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkoxi- vagy (1–4 szénatomos alko-

xi)-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, 1-4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; naftilcsoport; kinolinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkil-, (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, halogén-, nitro-, (1-4 szénatomos alkil)-karbonil-amino vagy di-(1-4 szénatomos alkil-szulfonil)-amino-csoporttal monoszubsztituált, vagy trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano-, di-(1-4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal diszubsztituált, vagy egy nitrocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1-4 szénatomos alkilcsoporttal triszubsztituált piridinil-csoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkil-tio-, ciano-, nitro-, fenil- vagy 1-4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal mono-, di- vagy triszubsztituált, vagy egy halogénatommal és egy monohalogénezett 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monoszubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált pirazinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal mono- vagy diszubsztituált piridazinilcsoport; benzotiazolil-csoport; adott esetben pirazolil-, 1-4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil-pirazolil-, piridinil- vagy nitro-piridinil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienilcsoport; 1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monoszubsztituált kinoxalinilcsoport; két halogénatommal vagy egy halogénatommal és egy 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal szubsztituált 1,3,5-triazinilcsoport; adott esetben nitrocsoporttal monoszubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált tiazolilcsoport; benzoxazolilcsoport; piridinil-N-oxid csoport; tieno[2,3-d]-pirimidinil-csoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált pirrolilcsoport; 1-4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált izoxazolilcsoport; 1,3,4-tiadiazolil-csoport; egy halogénatommal és két 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirazolil-csoport; vagy fenilcsoporttal monoszubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport,

azzal a feltétellel, hogy ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és X és K oxigénatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő jelentésű lehet –,

szilárd vagy folyékony, szerves vagy szervetlen hordozó- vagy hígítóanyaggal, előnyösen nátrium-acetáttal, agyagásvánnal, talkummal, szilícium-dioxiddal, ásványolajjal, szénhidrogénnel, klórozott szénhidrogénnel és vízzel, és adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyaggal, előnyösen etilén-oxid alkil-fenollal képezett kondenzátumával, szulfonált aromás vegyü-

let sójával vagy alifás kénsav-monoészter-sóval együtt. (Elsőbbsége: 1988. 09. 07.)

2. Fungicid kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,0005–60 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaz – a képletben

A hidrogénatomot, halogénatomot, 1-4 szénatomos alkilcsoportot, 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal, hidroxilcsoportot, fenoxicsoporthal vagy (1-4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot jelent,

B és E hidrogénatomot jelent,

K oxigénatomot vagy kénatomot jelent,

X jelentése O, S(O)_n, NH, NR¹, CH₂, CHR², CO, CH₂CH₂, CH=CH, OCH₂, (CH₂)_mO, CHR¹O, S(O)_nCH₂, NR¹CH₂, COO, OOC, SO₂O, COCH₂O, COCHR¹O, CONH, NHCO, NHSO₂, COS, SCO, N=N, CH₂OCO, CH₂SCO, CH₂NHCO, CH₂ON=CH, NR¹N=CH, CH=CHCH₂O, (R²)₂P⁺CH₂Q⁻, N(COR¹), N=CH, CH(OH), CO₂CH₂, NR¹CO, S(O)₂NH vagy CONR¹ képletű csoport, amelyekben

R¹ 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent,

R² fenilcsoportot jelent,

n értéke 0, 1 vagy 2,

m értéke 1 vagy 2, és

Q halogenid aniont jelent, és

Z jelentése adott esetben 1-6 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1-/(1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil)-2-(1-4 szénatomos alkoxi)-vinil-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkoxi- vagy (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, 1-4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; naftilcsoport; kinolinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy 1-4 szénatomos alkil-, (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, nitro-, (1-4 szénatomos alkil)-karbonil-amino vagy di-(1-4 szénatomos alkil)-szulfonil-amino-csoporttal monoszubsztituált, vagy trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal diszubsztituált, vagy egy nitrocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano-, di-(1-4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1-4 szénatomos alkilcsoporttal triszubsztituált piridinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkil-tio-, ciano-, nitro-, fenil- vagy 1-4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy halogénatommal mono-, di- vagy triszubsztituált, vagy halogénatommal és egy 1-4 szénatomos alkil-, monohalogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monoszubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált pirazinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatom-

- mal mono- vagy diszubsztituált piridazinilcsoport; benzotiazolilcsoport; adott esetben pirazolil-, 1-4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil-pirazolil-, piridinil- vagy nitro-
5 piridinil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienilcsoport; 1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monoszubsztituált kinoxalililcsoport; halogénatommal diszubsztituált vagy halogénatommal és 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal diszubsztituált 1,3,5-triazinil-csoport; adott esetben nitrocsoporthal monoszubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált tiazolilcsoport; benzoxazolilcsoport; piridinil-N-oxi-csoport; tieno[2,3-d]pirimidinil-csoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált
10 pirrolilcsoport; 1-4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált izoxazolilcsoport; 1,3,4-tiadiazolilcsoport; halogénatommal és két 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirazolilcsoport; vagy fenilcsoporttal monoszubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport;
- azzal a feltétellel, hogy ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és X és K oxigénatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő jelentésű lehet –,
szilárd vagy folyékony, szerves vagy szervetlen hordozó- vagy hígítóanyaggal, előnyösen nátrium-acetáttal, agyagásvánnyal, talkummal, szilícium-dioxiddal, ásványolajjal, szénhidrogénekkel, klórozott szénhidrogénekkel és vízzel, és adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyaggal, előnyösen etilén-oxid alkil-fenollal képezett kondenzátumával, szulfonált aromás vegyület sójával vagy alifás kénsav-monoészter-sóval együtt. (Elsőbbsége: 1988. 06. 21.)
3. Fungicid kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy 0,0005–60 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaz – a képletben
- A hidrogénatomot, halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal, hidroxilcsoportot, fenoxicsoporthal vagy (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot jelent,
40 és E hidrogénatomot jelent,
- B oxigénatomot vagy kénatomot jelent,
- X jelentése O, S(O)_n, NH, NR¹, CH₂, CHR², CO, CH₂CH₂, CH=CH, OCH₂, (CH₂)_mO, CHR¹O, S(O)_nCH₂, NR¹CH₂, COO, OOC, SO₂O, COCH₂O, COCHR¹O, CONH, NHCO, NHSO₂, COS, SCO, N=N, NR¹N=CH, CH=CHCH₂O, N(COR¹), N=CH, S(O)₂NH vagy CONR¹ képletű csoport, amelyekben
50 R¹ 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent, R² fenilcsoportot jelent, n értéke 0, 1 vagy 2, m értéke 1 vagy 2, és Q halogenid aniont jelent, és
- Z jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1–(1–4 szénatomos alkoxi/-karbonil)-2-(1–4 szénatomos alkoxi)-vinil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkoxi- vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; naftilcsoport; kinolinilcsoport; 65

adott esetben halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, nitro-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-amino vagy di-(1–4 szénatomos alkil)-szulfonil-amino-csoporttal monoszubsztituált, vagy trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal diszubsztituált, vagy egy nitrocsoporthal és egy halogénatommal vagy ciano-, di-(1–4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal triszubsztituált piridinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, ciano-, nitro-, fenil- vagy 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal mono-, di- vagy triszubsztituált, vagy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkil-, monohalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy 1–4 szénatomos alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált pirazinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal mono- vagy diszubsztituált piridazinilcsoport; adott esetben pirazolil-, 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, piridinil- vagy nitro-piridinil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienilcsoport; 1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monoszubsztituált kinoxalililcsoport; halogénatommal diszubsztituált vagy halogénatommal és 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal diszubsztituált 1,3,5-triazinil-csoport; adott esetben nitrocsoporthal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált tiazolil-csoport; benzoxazolilcsoport; piridinil-N-oxid-csoport; tieno[2,3-d]pirimidinil-csoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált pirrolilcsoport; 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált izoxazolilcsoport; 1,3,4-tiadiazolil-csoport; halogénatommal és két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirazolilcsoport; vagy fenilcsoporttal monoszubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport;
55 azzal a feltétellel, hogy ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és X és K oxigénatomot jelent, A jelentése csak hidrogénatomtól eltérő lehet –,
szilárd vagy folyékony, szerves vagy szervetlen hordozó- vagy hígítóanyaggal, előnyösen nátrium-acetáttal, agyagásvánnyal, talkummal, szilícium-dioxiddal, ásványolajjal, szénhidrogénekkel, klórozott szénhidrogénekkel és vízzel, és adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyaggal, előnyösen etilén-oxid alkil-fenollal képezett kondenzátumával, szulfonált aromás vegyület sójával vagy alifás kénsav-monoészter-sóval együtt. (Elsőbbsége: 1988. 03. 17.)

4. Fungicid kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy ható-

anyagként 0,0005–60 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaz – a képletben

- A hidrogénatomot, halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxicsoporthat, hidroxilcsoportot, fenoxicsoporthat vagy (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot jelent,
- B és E hidrogénatomot jelent,
- K oxigénatomot jelent,
- X jelentése O , $S(O)_n$, NH , NR^1 , CH_2 , CHR^2 , CO , CH_2CH_2 , $CH=CH$, OCH_2 , $(CH_2)_mO$, CHR^1O , $S(O)_nCH_2$, NR^1CH_2 , COO , OOC , SO_2O , $COCH_2O$, $COCHR^1O$, $CONH$, $NHCO$, $NHSO_2$, COS , SCO , $N=N$, $NR^1N=CH$, $CH=CHCH_2O$, $N(COR^1)$, $N=CH$, NR^1CO , $S(O)_2NH$ vagy $CONR^1$ képletű csoport, amelyekben
- R^1 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,
- R^2 fenilcsoportot jelent,
- n értéke 0, 1 vagy 2,
- m értéke 1 vagy 2, és
- Q halogenid iont jelent, és
- Z jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1–/(1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-2-(1–4 szénatomos alkoxi)-vinil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkoxi- vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; naftilcsoport; kinolinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, halogén-, nitro-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-amino vagy di-(1–4 szénatomos alkil)-szulfonil-amino-csoporttal monoszubsztituált, vagy trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano-, di-(1–4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthat diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal triszubsztituált piridinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-, ciano-, nitro-, fenil- vagy 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthat mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal mono-, di- vagy triszubsztituált, vagy egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkil-, monohalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy 1–4 szénatomos alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált pirazinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal mono- vagy diszubsztituált piridazinilcsoport; adott esetben pirazolil-, 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, piridinil- vagy nitropiridinil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienilcsoport;

1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monoszubsztituált kinoxalinilcsoport; halogénatommal diszubsztituált vagy egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthat diszubsztituált 1,3,5-triazinil-csoport; adott esetben nitrocsoporttal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált tiazolilcsoport; benzoxazolilcsoport; piridinil-N-oxid-csoport; tieno[2,3-d]pirimidinil-csoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált pirrolilcsoport; 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált izoxazolilcsoport 1,3,4-tiadiazolil-csoport; halogénatommal és két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirazolilcsoport; vagy fenil-csoporttal monoszubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport;

azzal a feltétellel, hogy ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és X oxigénatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő jelentésű lehet –,

szilárd vagy folyékony, szerves vagy szervetlen hordozó- vagy hígítóanyaggal, előnyösen nátrium-acetáttal, agyagásvánnyal, talkummal, szilícium-dioxiddal, ásványolajjal, szénhidrogénekkel, klórozott szénhidrogénekkel és vízzel, és adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyaggal, előnyösen etilén-oxid alkil-fenollal képezett kondenzátumával, szulfonált aromás vegyület sójával vagy alifás kénsav-monoészter-sóval együtt. (Elsőbbsége: 1988. 01. 22.)

5. Fungicid kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,0005–60 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaz – a képletben

- A hidrogénatomot, halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthat jelent,
- B és E hidrogénatomot jelent,
- K oxigénatomot jelent,
- X jelentése O , $S(O)_n$, NH , NR^1 , CH_2 , CO , CH_2CH_2 , $CH=CH$, OCH_2 , $(CH_2)_mO$, CHR^1O , $S(O)_nCH_2$, NR^1CH_2 , COO , OOC , SO_2O , $CONH$, $NHCO$, $NHSO_2$, COS , SCO , $N=N$, $NR^1N=CH$, $CH=CHCH_2O$, $N(COR^1)$, $N=CH$, NR^1CO , $S(O)_2NH$ vagy $CONR^1$ képletű csoport, amelyekben
- R^1 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,
- n értéke 0, 1 vagy 2, és
- m értéke 1 vagy 2,
- Z jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1–/(1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-2-(1–4 szénatomos alkoxi)-vinil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkoxi- vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; naftilcsoport; kinolinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, halogén-, nitro-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-amino vagy di-(1–4 szénatomos alkil)-szulfonil-amino-csoporttal monoszubsztituált, vagy trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthat diszubsztituált, vagy egy

nitrocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano-, di-(1-4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1-4 szénatomos alkil-csoporttal trisubsztituált piridinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkil-tio-, ciano-, nitro-, fenil- vagy 1-4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monosubsztituált, vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal mono-, di- vagy trisubsztituált, vagy halogénatommal és egy 1-4 szénatomos alkil-, monohalogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monosubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkil-csoporttal diszubsztituált pirazinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monosubsztituált vagy halogénatommal mono- vagy diszubsztituált piridazinilcsoport; benztiazolilcsoport; adott esetben pirazolil-, 1-4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil-pirazolil- vagy nitro-piridinil-csoporttal monosubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienil-csoport; 1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monosubsztituált kinoxalinilcsoport; halogénatommal diszubsztituált vagy halogénatommal és 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal diszubsztituált 1,3,5-triazinil-csoport; adott esetben nitrocsoporttal monosubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált tiazolil-csoport; benzoxazolilcsoport, piridinil-N-oxid-csoport; tieno[2,3-d]pirimidinil-csoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkil-csoporttal monosubsztituált pirrolilcsoport; 1-4 szénatomos alkil-csoporttal monosubsztituált izoxazolilcsoport; 1,3,4-tiadiazolil-csoport; egy halogénatommal és két 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirazolilcsoport; vagy fenilcsoporttal monosubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport;

a) a feltétellel, hogy ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és X oxigénatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő jelentésű lehet –,

szilárd vagy folyékony, szerves vagy szervetlen hordozó- vagy hígítóanyaggal, előnyösen nátrium-acetáttal, agyagásvánnyal, talkummal, szilícium-dioxiddal, ásványolajjal, szénhidrogénekkel, klórozott szénhidrogénekkel és vízzel, és adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyaggal, előnyösen etilén-oxid alkil-fenollal képezett kondenzátumával, szulfonált aromás vegyület sójával vagy alifás kénsav-monoészter-sóval együtt. (Elsőbbsége: 1987. 09. 15.)

6. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek és sztereoizomerjeik előállítására – a képletben

A hidrogénatomot, halogénatomot, 1-4 szénatomos alkilcsoportot, 1-4 szénatomos alkoxicsoportot, hidroxilcsoportot, fenoxicsoportot vagy (1-4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot jelent,

B és E hidrogénatomot jelent,

K oxigénatomot vagy kénatomot jelent,

X jelentése O, S(O)_n, NH, NR¹, CH₂, CHR², CO, CH₂CH₂, CH=CH, OCH₂, (CH₂)_mO, CHR¹O, OCH₂O, S(O)_nCH₂, S(O)CH₂O, NR¹CH₂, COO,

OOC, SO₂O, COCH₂O, COCHR¹O, CONH, NHCO, NHSO₂, COS, SCO, N=N, CH₂OCO, CH₂SCO, CH₂NHCO, CH₂ON=CH, OCH₂CH₂O, NR¹N=CH, CH₂OCONH, CH=CHCH₂O, (R²)₂P⁺CH₂Q⁻, N(COR¹), N=CH, CH(OH)CO₂CH₂, SCH₂O, NR¹CO, S(O)₂NH vagy CONR¹ képletű csoport, amelyekben

R¹ 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent,

R² fenilcsoportot jelent,

n értéke 0, 1 vagy 2,

m értéke 1, 2, 3, 4 vagy 5, és

Q halogénid aniont jelent, és

Z jelentése adott esetben 1-6 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1-/(1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil)-2-(1-4 szénatomos alkoxi)-vinil-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkoxi- vagy (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal monosubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, 1-4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; naftilcsoport; kinolinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy 1-4 szénatomos alkil-, (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, nitro-, (1-4 szénatomos alkil)-karbonil-amino vagy di-(1-4 szénatomos alkil)-szulfonil-amino- vagy CH(O)NH-csoporttal monosubsztituált, vagy trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal diszubsztituált, vagy egy nitrocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano-, di-(1-4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1-4 szénatomos alkilcsoporttal trisubsztituált piridinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkil-tio-, ciano-, nitro-, fenil- HO₂C-, (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil- vagy 1-4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monosubsztituált, vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal mono-, di- vagy trisubsztituált, vagy egy halogénatommal és/vagy egy 1-4 szénatomos alkil-, monohalogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monosubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált pirazinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monosubsztituált vagy halogénatommal mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal és 1-4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált piridinilcsoport; benztiazolilcsoport; adott esetben pirazolil-, 1-4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil-pirazolil-, piridinil- vagy nitro-piridinil-csoporttal monosubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienil-csoport; 1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monosubsztituált kinoxalinilcsoport; halogénatommal diszubsztituált vagy egy halogénatommal és egy 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal

diszubsztituált 1,3,5-triazinil-csoport; adott esetben nitrocsoporthal monosubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporthal mono- vagy diszubsztituált tiazolilcsoporthal; benzoxazolilcsoporthal; piridinil-N-oxid-csoport; tieno[2,3-d]pirimidinil-csoport; 5
adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporthal monosubsztituált pirrolilcsoporthal; 1-4 szénatomos alkilcsoporthal monosubsztituált izoxazolilcsoporthal; 1,3,4-tiadiazolil-csoport; halogénatommal és két 10
1-4 szénatomos alkilcsoporthal szubsztituált pirazolilcsoporthal; vagy fenilcsoporthal monosubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport;

de ha Z szubsztituálatlan fenilcsoporthal és X és K oxigénatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő jelentésű lehet –, azzal jellemezve, hogy

a) (IV) általános képletű vegyületekből – a képletben A, B, E, K, Z és X jelentése a tárgyi kör szerinti – savas vagy bázikus körülmények között metanolt hasítunk le; vagy

b) (VI) általános képletű ketoésztereket – a képletben A, B, K, E, Z és X jelentése a tárgyi kör szerinti – metoxi-metilénező reagenssel reagáltatunk; vagy

c) (IX) általános képletű vegyületeket – a képletben A és B jelentése a tárgyi kör szerinti, L kilépő csoportot jelent és W –XZ csoportot vagy ismert módon –ZX csoportú alakítható más csoportot képvisel – bázis jelenlétében (X) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletben E és K jelentése a tárgyi kör szerinti, és Y 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportot, 1,3-dioxolan-2-il-csoportot vagy hidroxil-karbonil-metil-csoportot jelent, és

(i) az így kapott, Y helyén 1,3-dioxolan-2-il-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas kezeléssel, azt követő, katalizátor jelenlétében végzett $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SOCH}_3$ -os reakcióval, azt követő, metanolban végzett acetyl-kloridos reakcióval, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk, vagy

(ii) az így kapott, Y helyén hidroxil-karbonil-metil-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas metanollal végzett kezeléssel, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk; vagy

d) (XI) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében (XII) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletekben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti, W, L és Y jelentése a c) pontban megadott –, és szükség esetén a kapott vegyület Y csoportját a c) pontban megadott (i) vagy (ii) módszerrel 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk; vagy

e) (XIIa) általános képletű vegyületeket – a képletben E jelentése a tárgyi kör szerinti és Y' halogénatomot jelent – (XIa) általános képletű fenol vagy tiofenol – a képletben A, B, K, X és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – sójával vagy bázis jelenlétében (XIa) általános képletű fenollal vagy tiofenollal reagáltatunk, és a reakciót előnyösen átmeneti fém-, átmeneti fémsó- vagy átmeneti fémvegyület katalizátor vagy ezek elegyének jelenlétében végezzük; vagy

f) (XIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti –

(i) X helyén oxigénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZL általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy

(ii) X helyén SO_2O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZSO_2O általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy

(iii) X helyén CHR^4O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCHR^4O általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy

(iv) X helyén COO csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCO általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a reagens képleteiben Z jelentése a tárgyi kör szerinti, L kilépő csoportot jelent, Q és Hal halogénatomot jelent, és R^4 hidrogénatomot vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporthal képvisel –, vagy

g) (XX) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, E és K jelentése a tárgyi kör szerinti, R^2 hidrogénatomot jelent és L kilépő csoportot jelent – bázis jelenlétében

(i) X helyén OCH_2 csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZOH általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy

(ii) ha L halogénatomot jelent, X helyén $(\text{R}^2)_2\text{P}^+\text{CH}_2\text{Q}^-$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására $\text{Z}(\text{R}^2)_2\text{P}$ általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy

(iii) X helyén COOCH_2 csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCOOH általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a reagens képleteiben Z és R^2 jelentése a tárgyi kör szerinti –, vagy

h) X helyén $\text{CH}=\text{CH}$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XXII) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében $\text{ZR}^1\text{C}=\text{O}$ általános képletű karbonilvegyületekkel reagáltatunk – a képletekben A, B, E, K és Z és R^1 jelentése a tárgyi kör szerinti –, vagy

j) X helyén $\text{CH}=\text{CH}$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására az X helyén $(\text{R}^2)_2\text{P}^+\text{CHR}^2\text{Q}^-$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket bázissal, majd ZCOH általános képletű karbonilvegyületekkel reagáltatunk – a képletekben Z és R^2 jelentése a tárgyi kör szerinti –, vagy

k) X helyén CONR^4 csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R^4 hidrogénatomot vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporthal jelent – (XXVI) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti és R^4 jelentése a k) pontban megadott – bázis jelenlétében ZCOQ általános képletű savhalogénidekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Q halogénatomot jelent –, vagy

l) X helyén $\text{CH}(\text{OH})$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XXIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti – ZMgHal általános képletű Grignard-reagenssekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal halogénatomot jelent –, vagy

m) X helyén OOC csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XXX) általános képletű savkloridokat – a képletben A, B, K és E jelentése a

tárgyi kör szerinti – oldószer és bázis jelenlétében ZOH általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti –; vagy

n) X helyén OCH_2 csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XXVIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti – ZL általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és L kilépő csoportot jelent –; vagy

p) X helyén $\text{N}=\text{N}$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XLIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti – $\text{ZN}^+=\text{N Hal}^-$ általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal halogénatomot jelent –; vagy

q) X helyén NHSO_2 csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XLIV) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti – ZNH_2 általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti. (Elsőbbsége: 1988. 09. 07.)

7. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek és sztereoizomerjeik előállítására – a képletben

A hidrogénatomot, halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxycsoportot, hidroxilcsoportot, fenoxycsoportot vagy (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot jelent,

B és E hidrogénatomot jelent,

K oxigénatomot vagy kénatomot jelent,

X jelentése O , S(O)_n , NR , NR^1 , CH_2 , CHR^2 , CO , CH_2CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}$, OCH_2 , $(\text{CH}_2)_n\text{O}$, CHR^1O , $\text{S(O)}_n\text{CH}_2$, NR^1CH_2 , COO , OOC , SO_2O , COCH_2O , COCHR^1O , CONH , NHCO , NHSO_2 , COS , SCO , $\text{N}=\text{N}$, CH_2OCO , CH_2SCO , CH_2NHCO , $\text{CH}_2\text{ON}=\text{CH}$, $\text{NR}^1\text{N}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}$, $(\text{R}^2)_2\text{P}^+\text{CH}_2\text{Q}^-$, $\text{N(COR}^1)$, $\text{N}=\text{CH}$, CH(OH) , CO_2CH_2 , NR^1CO , $\text{S(O)}_n\text{NH}$ vagy CONR^1 képletű csoport, amelyekben R^1 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent, R^2 fenilcsoportot jelent,

n értéke 0, 1 vagy 2,

m értéke 1 vagy 2, és

Q halogenid iont jelent, és

Z jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1–/(1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil)-2-(1–4 szénatomos alkoxi)-vinil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkoxi- vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; naftilcsoport; kinolinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, halogén-, nitro-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-amino, di-(1–4 szénatomos alkil)-szulfonil-amino- vagy CH(O)NH -csoporttal monoszubsztituált, vagy trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano- vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal diszubsztituált, vagy egy nitrocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano-, di-(1–4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoport-

tal diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal triszubsztituált piridinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, ciano-, nitro-, fenil- HOOC -, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, vagy 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal mono-, di- vagy triszubsztituált, vagy egy halogénatommal és/vagy egy 1–4 szénatomos alkil-, monohalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált pirazinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált piridinilcsoport; benzotiazolilcsoport; adott esetben pirazolil-, 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, piridinil- vagy nitro-piridinil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienilcsoport; 1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monoszubsztituált kinoxalinilcsoport; halogénatommal diszubsztituált vagy halogénatommal és 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal diszubsztituált 1,3,5-triazinil-csoport; adott esetben nitrocsoporttal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált tiazolilcsoport; benzoxazolilcsoport; piridinil-N-oxid-csoport; tieno-[2,3-d]pirimidinil-csoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált pirrolilcsoport; 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált izoxazolilcsoport; 1,3,4-tiadiazolil-csoport; halogénatommal és két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirazolilcsoport; vagy fenilcsoporttal monoszubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport;

de ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és X és K oxigénatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő jelentésű lehet –,

azzal jellemezve, hogy

a) (VI) általános képletű ketoésztereket – a képletben A, B, K, E, Z és X jelentése a tárgyi kör szerinti – metoxi-metilénező reagenssel reagáltatunk; vagy

b) (IV) általános képletű vegyületekből – a képletben A, B, E, K, Z és X jelentése a tárgyi kör szerinti – savas vagy bázikus körülmények között metanolt hasítunk le; vagy

c) (IX) általános képletű vegyületeket – a képletben A és B jelentése a tárgyi kör szerinti, L kilépő csoportot jelent és W –XZ csoportot vagy ismert módon –XZ csoporttá alakítható más csoportot képvisel – bázis jelenlétében (X) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletben E és K jelentése a tárgyi kör szerinti, és Y 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportot, 1,3-dioxolan-2-il-csoportot vagy hidroxil-karbonil-metil-csoportot jelent, és

(i) az így kapott, Y helyén 1,3-dioxolan-2-il-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas kezeléssel, azt követő, katalizátor jelenlétében végzett

- CH₃SCH₂SOCH₃-os reakcióval, azt követő, metanolban végzett acetyl-kloridos reakcióval, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk, vagy
- (ii) az így kapott, Y helyén hidroxi-karbonil-metil-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas metanollal végzett kezeléssel, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk; vagy
- d) (XI) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében (XII) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletekben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti, W, L és Y jelentése a c) pontban megadott –, és szükség esetén a kapott vegyület Y csoportját a c) pontban megadott (i) vagy (ii) módszerek 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk; vagy
- e) (XIIa) általános képletű vegyületeket – a képletben E jelentése a tárgyi kör szerinti és Y' halogénatomot jelent – (XIIa) általános képletű fenol vagy tiofenol – a képletben A, B, K, X és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – sójával vagy bázis jelenlétében (XIIa) általános képletű fenollal vagy tiofenollal reagáltatunk, és a reakciót előnyösen átmeneti fém-, átmeneti fémsó- és/vagy átmeneti fémvegyület-katalizátor jelenlétében végezzük; vagy
- f) (XIII) általános képletű vegyületeket – a képletben, A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti –
- (i) X helyén oxigénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZL általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy
- (ii) X helyén SO₂O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZSO₂Q általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy
- (iii) X helyén CHR⁴O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCHR⁴L általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy
- (iv) X helyén COO csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCO–Hal általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a reagensek képleteiben Z jelentése a tárgyi kör szerinti, L kilépő csoportot jelent, Q és Hal halogénatomot jelent, és R⁴ hidrogénatomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot képvisel –; vagy
- g) (XX) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, E és K jelentése a tárgyi kör szerinti, R³ hidrogénatomot jelent és L kilépő csoportot jelent – bázis jelenlétében
- (i) X helyén OCH₂ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZOH általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy
- (ii) ha L halogénatomot jelent, X helyén (R²)₂P⁺CH₂Q csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására Z(R²)₂P általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy
- (iii) X helyén COOCH₂ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCOOH általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a reagensek képleteiben Z és R² jelentése a tárgyi kör szerinti –; vagy
- h) X helyén CH=CH csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XXII) általános

képletű vegyületeket bázis jelenlétében ZR¹C=O általános képletű aldehidekkel vagy ketonokkal reagáltatunk – a képletekben A, B, E, K, Z és R¹ jelentése a tárgyi kör szerinti –; vagy

- 5 j) X helyén CH=CH csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására az X helyén (R²)₂CH₂Q csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket bázissal, majd ZCOH általános képletű karbonilvegyületekkel reagáltatunk – a képletekben Z és R² jelentése a tárgyi kör szerinti –; vagy

- 10 k) X helyén CONR⁴ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R⁴ hidrogénatomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent – (XXVI) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti és R⁴ jelentése a k) pontban megadott – bázis jelenlétében ZCOQ általános képletű savhalogénidekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Q halogénatomot jelent –; vagy

- 20 l) X helyén CH(OH) csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XXIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti – ZMgHal általános képletű Grignard-reagensekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal halogénatomot jelent –; vagy

- 25 m) X helyén OOC csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XXX) általános képletű savkloridokat oldószer és bázis jelenlétében ZOH általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletekben A, B, K, E és Z jelentése a tárgyi kör szerinti –; vagy

- 30 n) X helyén OCH₂ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XXVIII) általános képletű vegyületeket ZL általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletekben A, B, K, E és Z jelentése a tárgyi kör szerinti és L kilépő csoportot jelent –; vagy

- 35 p) X helyén N=N csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XLI) általános képletű vegyületeket ZN⁺=N–Hal[–] általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletekben A, B, K, E és Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal halogénatomot jelent. (Elsőbbsége: 1988. 06. 21.)

- 40 8. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek és sztereoizomerjeik előállítására – a képletben

- 45 A hidrogénatomot, halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxycsoportot, hidroxilcsoportot, fenoxycsoportot vagy (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot jelent,

- 50 B és E hidrogénatomot jelent,
K oxigénatomot vagy kénatomot jelent,
X jelentése O, S(O)_n, NH, NR¹, CH₂, CHR², CO, CH₂CH₂, CH=CH, OCH₂, (CH₂)_mO, CHR¹O, S(O)_nCH₂, NR¹CH₂, COO, OOC, SO₂O, COCH₂O, COCHR¹O, CONH, NHCO, NHSO₂, COS, SCO, N=N, NR¹N=CH, CH=CHCH₂O, N(COR¹), N=CH, CH(OH), CO₂CH₂, SCH₂O, NR¹CO, S(O)₂NH vagy CONR¹ képletű csoport, amelyekben

- 60 R¹ 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,
R² fenilcsoportot jelent,
n értéke 0, 1 vagy 2,
m értéke 1 vagy 2, és
Q halogénid iont jelent, és

- 65 Z jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkil-, 1–4

szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1-(/1-4 szénatomos alkoxi-/karbonil)-2-(1-4 szénatomos alkoxi)-vinil-, 1-4 szénatomos trihalogénezett 1-4 szénatomos alkoxi- vagy (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, 1-4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; naftilcsoport; kinolinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkil-, (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, halogén-, nitro-, (1-4 szénatomos alkil)-karbonil-amino-, di-(1-4 szénatomos alkil)-szulfonil-amino- vagy CH(O)NH csoporttal monoszubsztituált, vagy 1-4 szénatomos trihalogénezett alkil- vagy ciano-csoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy amino-csoporttal és egy halogénatommal vagy ciano- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsopottal diszubsztituált, vagy egy nitrocsoporttal és egy halogénatommal, ciano-, di-(1-4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsopottal diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1-4 szénatomos alkilcsoporttal triszubsztituált piridinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkil-tio-, ciano-, nitro-, fenil-, HOOC-, (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil- vagy 1-4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy 1-4 szénatomos alkoxicsopottal mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal mono-, di- vagy triszubsztituált, vagy egy halogénatommal és/vagy egy 1-4 szénatomos alkil- monohalogénezett 1-4 szénatomos alkil-, vagy 1-4 szénatomos alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monoszubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált pirazinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy halogénatommal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy halogénatommal és egy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált piridazinilcsoport; benzotiazolilcsoport; adott esetben pirazolil-, 1-4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil-pirazolil-, piridinil- vagy nitro-piridinil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienilcsoport; 1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monoszubsztituált kinoxalinilcsoport; halogénatommal diszubsztituált vagy halogénatommal és 1-4 szénatomos alkoxicsopottal diszubsztituált 1,3,5-triazinil-csoport; adott esetben nitrocsoporttal monoszubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált tiazolilcsoport; benzoxazolilcsoport; piridinil-N-oxid-csoport; tieno[2,3-d]pirimidinil-csoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált pirrolilcsoport; 1-4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált izoxazolilcsoport; 1,3,4-triadiazolil-csoport; halogénatommal és két 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirazolilcsoport; vagy fenilcsoporttal monoszubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport;

de ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és X és K oxigénatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő jelentésű lehet –, *azzal jellemezve, hogy*

génatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő jelentésű lehet –, *azzal jellemezve, hogy*

a) (IV) általános képletű vegyületekből – a képletben A, B, E, K, Z és X jelentése a tárgyi kör szerinti – savas vagy bázikus körülmények között metanolt hasítunk le; vagy

b) (VI) általános képletű ketorésztereket – a képletben A, B, K, E, Z és X jelentése a tárgyi kör szerinti – metoxi-metilénező reagenssel reagáltatunk; vagy

c) (IX) általános képletű vegyületeket – a képletben A és B jelentése a fenti, L kilépő csoportot jelent és W –XZ csoportot vagy ismert módon –XZ csoportú alakítható más csoportot képvisel – bázis jelenlétében (X) általános képletű vegyületekkel ragáltatunk – a képletben E és K jelentése a fenti, és Y 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportot, 1,3-dioxolan-2-il-csoportot vagy hidroxi-karbonil-metil-csoportot jelent, és

(i) az így kapott, Y helyén 1,3-dioxolan-2-il-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas kezeléssel, azt követő, katalizátor jelenlétében végzett $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SOCH}_3$ -os reakcióval, azt követő, metanolban végzett acetil-kloridos reakcióval, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk, vagy

(ii) az így kapott, Y helyén hidroxi-karbonil-metil-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas metanollal végzett kezeléssel, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk; vagy

d) (XI) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében (XII) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletekben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti, W, L és Y jelentése a c) pontban megadott –, és szükség esetén a kapott vegyület Y csoportját a c) pontban megadott (i) vagy (ii) módszerrel 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk; vagy

e) (XIIa) általános képletű vegyületeket – a képletben E jelentése a tárgyi kör szerinti és Y' halogénatomot jelent – (XIa) általános képletű fenol vagy tiofenol – a képletben A, B, K, X és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – sójával vagy bázis jelenlétében (XIa) általános képletű fenollal vagy tiofenollal reagáltatunk, és a reakciót előnyösen átmeneti fém-, átmeneti fémsó- és/vagy átmeneti fémvegyület-katalizátor jelenlétében végezzük; vagy

f) (XIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti –

(i) X helyén oxigénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyület előállítására ZL általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy

(ii) X helyén SO_2O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZSO_2Q általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy

(iii) X helyén CHR^4O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCHR^4L általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy

(iv) X helyén COO csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCO–Hal általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a reagens képleteiben Z jelentése a tárgyi kör szerinti, L kilépő

- csoportot jelent, Q és Hal halogénatomot jelent, és R^4 hidrogénatomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot képvisel –; vagy
- g) (XX) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, E és K jelentése a tárgyi kör szerinti, R^3 hidrogénatomot jelent és L kilepő csoportot jelent – bázis jelenlétében X helyén OCH_3 csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZOH általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy
- h) X helyén $CH=CH$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XXII) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében $ZR^1C=O$ általános képletű karbonilvegyületekkel reagáltatunk – a képletekben A, B, E, K, Z és R^1 jelentése a tárgyi kör szerinti –; vagy
- i) X helyén $CONR^4$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R^4 hidrogénatomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent – (XXVI) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti és R^4 jelentése a j) pontban megadott – bázis jelenlétében ZCOQ általános képletű savhalogenidekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Q halogénatomot jelent –; vagy
- k) X helyén $N=N$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XLIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti – $ZN^+=N Hal^-$ általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal halogénatomot jelent. (Elsőbbsége: 1988. 03. 17.)
9. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek és sztereoizomerjeik előállítására – a képletben
- A hidrogénatomot, halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxicsoporthoz, hidroxilcsoportot, fenoxicsoporthoz vagy (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot jelent,
- B és E hidrogénatomot jelent,
- K oxigénatomot jelent,
- X jelentése O , $S(O)_n$, NH , NR^1 , CH_2 , CHR^2 , CO , CH_2CH_2 , $CH=CHm$, OCH_2 , $(CH_2)_mO$, CHR^1O , $S(O)_nCH_2$, NR^1CH_2 , COO , OOC , SO_2O , $COCH_2O$, $COCHR^1O$, $CONH$, $NHCO$, $NHSO_2$, COS , SCO , $N=N$, $NR^1N=CH$, $CH=CHCH_2O$, $N(COR^1)$, $N=CH$, $CH(OH)$, CO_2CH_2 , SCH_2O , NR^1CO , $S(O)_2NH$ vagy $CONR^1$ képletű csoport, amelyekben
- R^1 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,
- R^2 fenilcsoportot jelent,
- n értéke 0, 1 vagy 2,
- m értéke 1 vagy 2, és
- Q halogenid iont jelent, és
- Z jelentése adott esetben 1–6 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1-/(1–4 szénatomos alkoxi/-karbonil)-2-(1–4 szénatomos alkoxi)-vinil-, 1–4 szénatomos trihalogénezett alkoxi- vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; naftilcsoport; kinolinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, halogén-, nitro-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-amino-, di-(1–4

- szénatomos alkil)-szulfonil-amino- vagy $CH(O)NH$ csoporttal monoszubsztituált, vagy trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy cianocsoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthoz diszubsztituált, vagy egy nitrocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano-, di-(1–4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthoz diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal triszubsztituált piridinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, ciano-, nitro-, fenil- $HO-OC-$ 1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil- vagy 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthoz mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal mono-, di- vagy triszubsztituált, vagy halogénatommal és/vagy egy 1–4 szénatomos alkil-, monohalogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy 1–4 szénatomos alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált pirazinilcsoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált vagy monoszubsztituált, vagy halogénatommal és 1–4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált piridazinilcsoport; benzotiazolilcsoport; adott esetben pirazolil-, 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1–4 szénatomos alkil-pirazolil-, piridinil- vagy nitropiridinil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienilcsoport; 1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monoszubsztituált kinoxalinilcsoport; halogénatommal diszubsztituált vagy halogénatommal és 1–4 szénatomos alkoxicsoporthoz diszubsztituált 1,3,5-triazinil-csoport, adott esetben nitrocsoporttal monoszubsztituált vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált tiazolilcsoport; benzoxazolilcsoport; piridinil-N-oxid-csoport; tieno[2,3-d]pirimidinil-csoport; adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált pirrolilcsoport; 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált izoxazolilcsoport; 1,3,4-tiadiazolil-csoport; halogénatommal és két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirazolilcsoport; vagy fenilcsoporttal monoszubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport;
- de ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és X oxigénatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő jelentésű lehet –, azzal jellemezve, hogy
- a) (IV) általános képletű vegyületekből – a képletben A, B, E, K, Z és X jelentése a tárgyi kör szerinti – savas vagy bázikus körülmények között metanolt hasítunk le; vagy
- b) (VI) általános képletű ketoésztereket – a képletben A, B, K, E, Z és X jelentése a tárgyi kör szerinti – metoxi-metilénező reagenssel reagáltatunk; vagy
- c) (IX) általános képletű vegyületeket – a képletben A és B jelentése a tárgyi kör szerinti, L kilepő csoportot

- jelent és W -XZ csoportot vagy ismert módon -XZ csoportot alakítható más csoportot képvisel - bázis jelenlétében (X) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk - a képletben E és K jelentése a tárgyi kör szerinti, és Y 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportot, 1,3-dioxolan-2-il-csoportot vagy hidroxil-karbonil-metil-csoportot jelent, és
- (i) az így kapott, Y helyén 1,3-dioxolan-2-il-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas kezeléssel, azt követő, katalizátor jelenlétében végzett $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -os reakcióval, azt követő, metanolban végzett acetil-kloridos reakcióval, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk, hogy
- (ii) az így kapott, Y helyén hidroxil-karbonil-metil-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas metanolban végzett kezeléssel, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk; vagy
- d) (XI) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében (XII) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk - a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti, W, L és Y jelentése a c) pontban megadott -, és szükség esetén a kapott vegyület Y csoportját a c) pontban megadott (i) vagy (ii) módszerrel 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk; vagy
- e) (XIIa) általános képletű vegyületeket - a képletben E jelentése a tárgyi kör szerinti és Y⁺ halogénatomot jelent - (XIa) általános képletű fenol - a képletben A, B, K, X és Z jelentése a tárgyi kör szerinti - sójával vagy bázis jelenlétében (XIa) általános képletű fenollal reagáltatunk, és a reakciót előnyösen átmeneti fém-, átmeneti fémsó- és/vagy átmeneti fémvegyület-katalizátor jelenlétében végezzük; vagy
- f) (XIII) általános képletű vegyületeket - a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti -
- (i) X helyén oxigénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZL általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy
- (ii) X helyén SO_2O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZSO_2Q általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy
- (iii) X helyén CHR^4O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCHR^4L általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy
- (iv) X helyén COO csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCO-Hal általános képletű vegyületekkel reagáltatunk - a reagensek képleteiben Z jelentése a tárgyi kör szerinti, L kilépő csoportot jelent, Q és Hal halogénatomot jelent, és R⁴ hidrogénatomot vagy 1-4 szénatomos alkilcsoportot képvisel -; vagy
- g) X helyén OCH_2 csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XX) általános képletű vegyületeket - a képletben A, B, E és K jelentése a tárgyi kör szerinti, R³ hidrogénatomot jelent és L kilépő csoportot jelent - bázis jelenlétében ZOH általános képletű vegyületekkel reagáltatunk - a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti -; vagy
- h) X helyén $\text{CH}=\text{CH}$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XXII) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében $\text{ZR}^1\text{C}=\text{O}$ általános képletű karbonilvegyületekkel reagáltatunk - a képletben A, B, E, K, Z és R¹ jelentése a tárgyi kör szerinti -; vagy
- j) X helyén CONR^4 csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására - a képletben R⁴ hidrogénatomot vagy 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent - (XXVI) általános képletű vegyületeket - a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti és R⁴ jelentése a j) pontban megadott - bázis jelenlétében ZCOQ általános képletű savhalogénidekkel reagáltatunk - a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Q halogénatomot jelent -; vagy
- k) X helyén $\text{N}=\text{N}$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XLI) általános képletű vegyületeket - a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti - $\text{ZN}^+=\text{N Hal}^-$ általános képletű vegyületekkel reagáltatunk - a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal halogénatomot jelent. (Elsőbbsége: 1988. 01. 22.)
10. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek és sztereoizomereik előállítására - a képletben
- A hidrogénatomot, halogénatomot, 1-4 szénatomos alkilcsoportot, 1-4 szénatomos alkoxycsoportot, jelent,
- B és E hidrogénatomot jelent,
- K oxigénatomot jelent,
- X jelentése O, S(O)_n, NH, NR¹, CH₂, CO, CH₂CH₂, CH=CH, OCH₂, (CH₂)_mO, CHR¹O, S(O)_nCH₂, NR¹CH₂, COO, OOC, SO₂O, CONH, NHCO, NHSO₂, COS, SCO, N=N, NR¹N=CH, CH=CHCH₂O, N(COR¹), N=CH, NR¹CO, S(O)₂NH vagy CONR^1 képletű csoport, amelyekben
- R¹ 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent,
- n értéke 0, 1 vagy 2,
- m értéke 1 vagy 2, és
- Z jelentése adott esetben 1-6 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil-, fenoxi-, fenil-, amino-, hidroxil-, 1-(1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil)-2-(1-4 szénatomos alkoxi)-vinil-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkoxi- vagy (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal vagy nitro-, ciano-, vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport; nafilcsoport; kinolinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkil-, (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, amino-, halogén-, nitro-, (1-4 szénatomos alkil)-karbonil-amino-, di-(1-4 szénatomos alkil)-szulfonil-amino- vagy CH(O)NH csoporttal monoszubsztituált, vagy trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy ciano-csoporttal mono- vagy diszubsztituált, vagy egy aminocsoporttal és egy ciano- vagy 1-4 szénatomos alkoxycsoporttal vagy halogénatommal diszubsztituált, vagy egy nitrocsoporttal és egy halogénatommal vagy ciano-, di-(1-4 szénatomos alkil)-amino- vagy 1-4 szénatomos alkoxycsoporttal diszubsztituált, vagy egy cianocsoporttal és két 1-4 szénatomos alkilcsoporttal triszubsztituált piridinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkil-tio-, ciano-, nitro-, fenil-, HO-

OC-, (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil- vagy 1-4 szénatomos alkil-szulfonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal mono- vagy diszubsztituált, vagy halogénatommal mono-, di- vagy triszubsztituált, vagy halogénatommal és/vagy egy 1-4 szénatomos alkil- monohalogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos alkil-tio-csoporttal diszubsztituált pirimidinilcsoport; adott esetben halogénatommal vagy cianocsoporttal monoszubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált pirazinilcsoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy amino-karbonil-csoporttal monoszubsztituált, vagy halogénatommal diszubsztituált, vagy egy halogénatommal és egy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált piridazinilcsoport; benzotiazolilcsoport; adott esetben pirazolil-, 1-4 szénatomos alkil-pirazolil-, trihalogénezett 1-4 szénatomos alkil-pirazolil-, piridinil- vagy nitro-piridinil-csoporttal monoszubsztituált vagy halogénatommal diszubsztituált tienilcsoport; 1,2,4-triazolil-csoport; halogénatommal monoszubsztituált kinoxalinilcsoport; halogénatommal diszubsztituált vagy halogénatommal és 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal diszubsztituált 1,3,5-triazinil-csoport; adott esetben nitrocsoporttal monoszubsztituált vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált tiazolilcsoport; benzoxazolilcsoport; piridinil-N-oxid-csoport; tieno[2,3-d]pirimidinil-csoport; adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált pirrolilcsoport; 1-4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált izoxazolilcsoport; 1,3,4-tiadiazolilcsoport; halogénatommal és két 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirazolilcsoport; vagy fenilcsoporttal monoszubsztituált 1,2,4-triazinil-csoport;

de ha Z szubsztituálatlan fenilcsoportot és X oxigénatomot jelent, A csak hidrogénatomtól eltérő jelentésű lehet –

azzal jellemezve, hogy

a) (IV) általános képletű vegyületekből – a képletben A, B, E, K, Z és X jelentése a tárgyi kör szerinti – savas vagy bázikus körülmények között metanolt hasítunk le; vagy

b) (VI) általános képletű ketoésztereket – a képletben A, B, K, E, Z és X jelentése a tárgyi kör szerinti – metoxi-metilénező reagenssel reagáltatunk; vagy

c) (IX) általános képletű vegyületeket – a képletben A és B jelentése a tárgyi kör szerinti, L kilépő csoportot jelent és W –XZ csoportot vagy ismert módon –XZ csoportú alakítható más csoportot képvisel – bázis jelenlétében (X) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletben E és K jelentése a tárgyi kör szerinti, és Y 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportot, 1,3-dioxolan-2-il-csoportot vagy hidroxikarbonil-metil-csoportot jelent, és

(i) az így kapott, Y helyén 1,3-dioxolan-2-il-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas kezeléssel, azt követő, katalizátor jelenlétében végzett $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SOCH}_3$ -os reakcióval, azt követő, metanolban végzett acetil-kloridos reakcióval, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(me-

toxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk, vagy

(ii) az így kapott, Y helyén hidroxikarbonil-metil-csoportot tartalmazó vegyület Y csoportját savas metanollal végzett kezeléssel, azt követő, nátrium-hidrid jelenlétében végzett metil-formiátos reakcióval és azt követő, lúgos körülmények között végzett dimetil-szulfátos reakcióval 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk; vagy

d) (XI) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében (XII) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletekben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti, W, L és Y jelentése a c) pontban megadott –, és szükség esetén a kapott vegyület Y csoportját a c) pontban megadott (i) vagy (ii) módszerrel 1-(metoxi-karbonil)-3-metoxi-eten-1-il-csoportú alakítjuk; vagy

e) (XIIa) általános képletű vegyületeket – a képletben E jelentése a tárgyi kör szerinti és Y' halogénatomot jelent – (XIa) általános képletű fenol – a képletben A, B, K, X és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – sójával vagy bázis jelenlétében (XIa) általános képletű fenollal reagáltatunk, és a reakciót előnyösen átmeneti fém-, átmeneti fémsó- és/vagy átmeneti fémvegyület-katalizátor jelenlétében végezzük; vagy

f) (XIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti –

(i) X helyén oxigénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZL általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy

(ii) X helyén SO_2O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZSO_2Q általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy

(iii) X helyén CHR^4O csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCHR^4L általános képletű vegyületekkel reagáltatunk, vagy

(iv) X helyén COO csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására ZCO-Hal általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a reagensek képleteiben Z jelentése a tárgyi kör szerinti, L kilépő csoportot jelent, Q és Hal halogénatomot jelent, és R^4 hidrogénatomot vagy 1-4 szénatomos alkilcsoportot képvisel –; vagy

g) X helyén OCH_2 csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XX) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, E és K jelentése a tárgyi kör szerinti, R^3 hidrogénatomot jelent és L kilépő csoportot jelent – bázis jelenlétében ZOH általános képletű vegyületekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti –; vagy

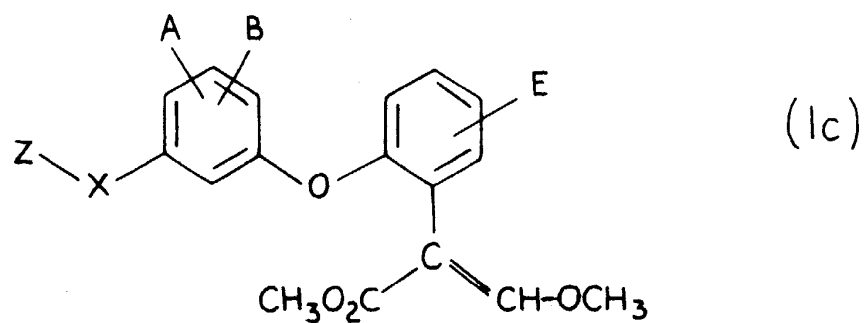
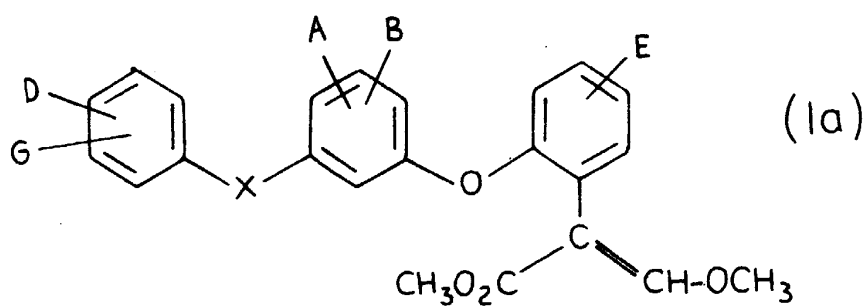
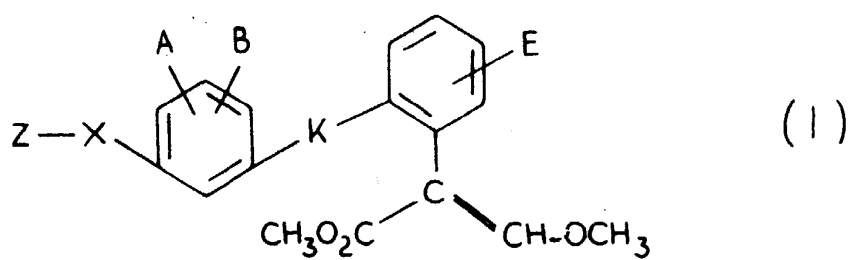
h) X helyén CH=CH csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására (XXII) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében $\text{ZR}^1\text{C=O}$ általános képletű karbonilvegyületekkel reagáltatunk – a képletekben A, B, E, K, Z és R^1 jelentése a tárgyi kör szerinti –; vagy

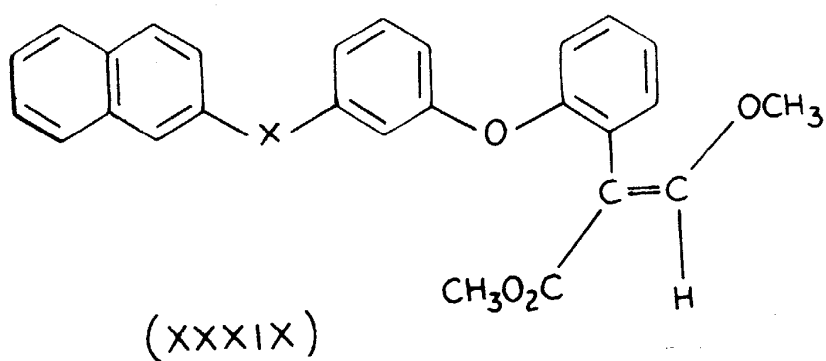
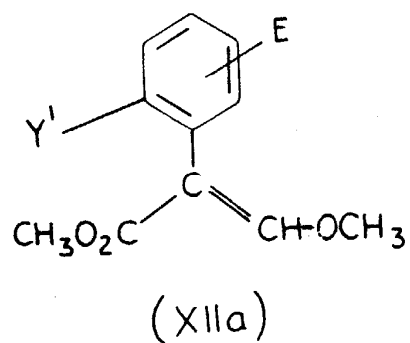
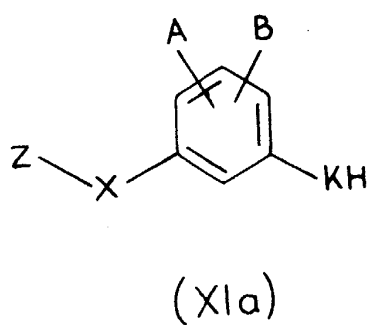
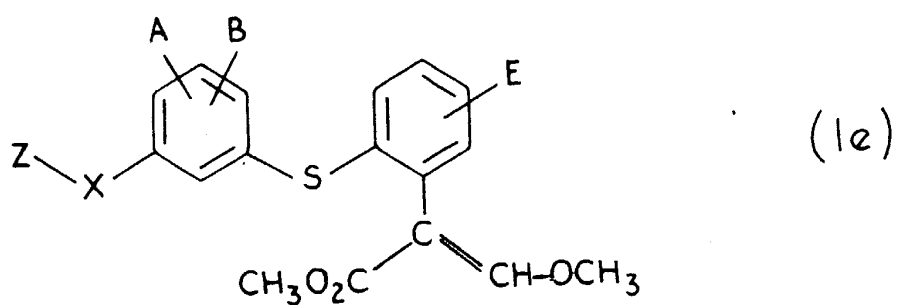
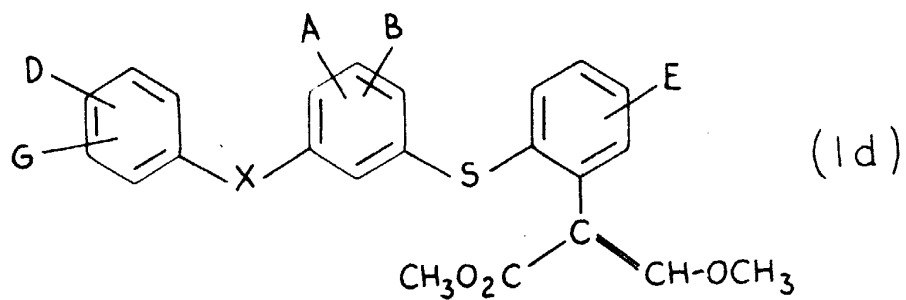
j) X helyén CONR^4 csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R^4 hidrogénatomot vagy 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent – (XXVI) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti és R^4 jelentése a j) pontban megadott – bázis jelenlétében ZCOQ általános képletű savhalogenidekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Q halogénatomot jelent –; vagy

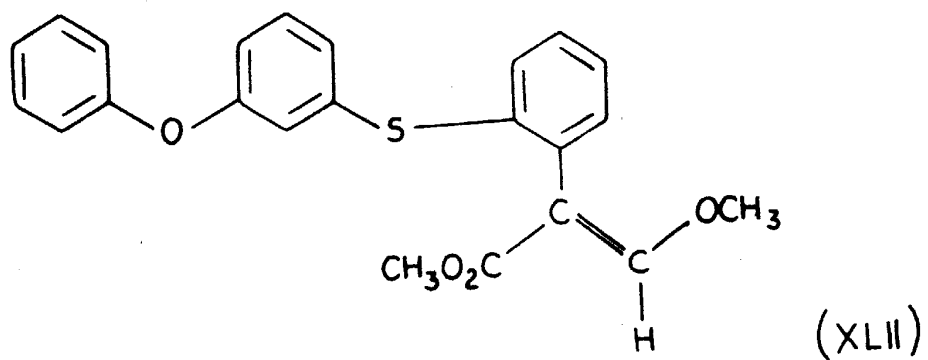
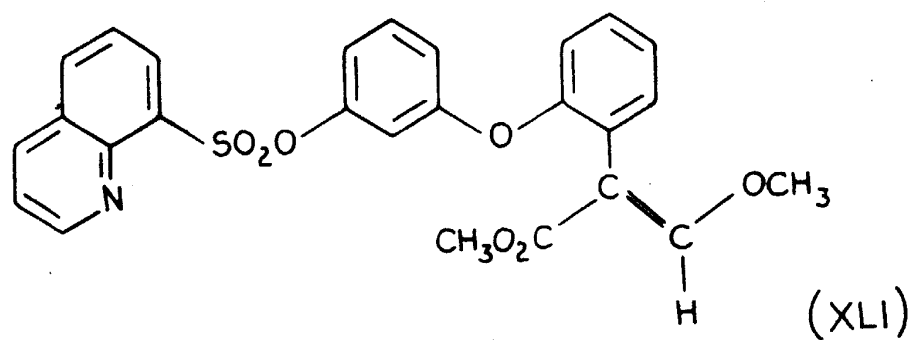
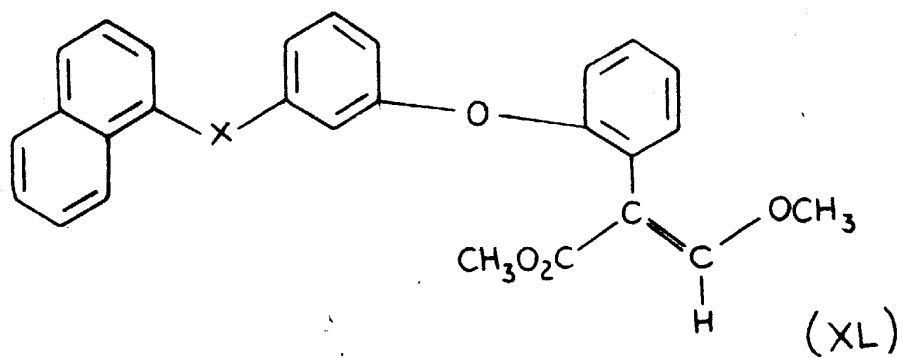
k) X helyén N=N csoportot tartalmazó (I) általános

képletű vegyületek előállítására (XLIII) általános képletű vegyületeket – a képletben A, B, K és E jelentése a tárgyi kör szerinti – $\text{ZN}^+=\text{N Hal}^-$ általános képletű ve-

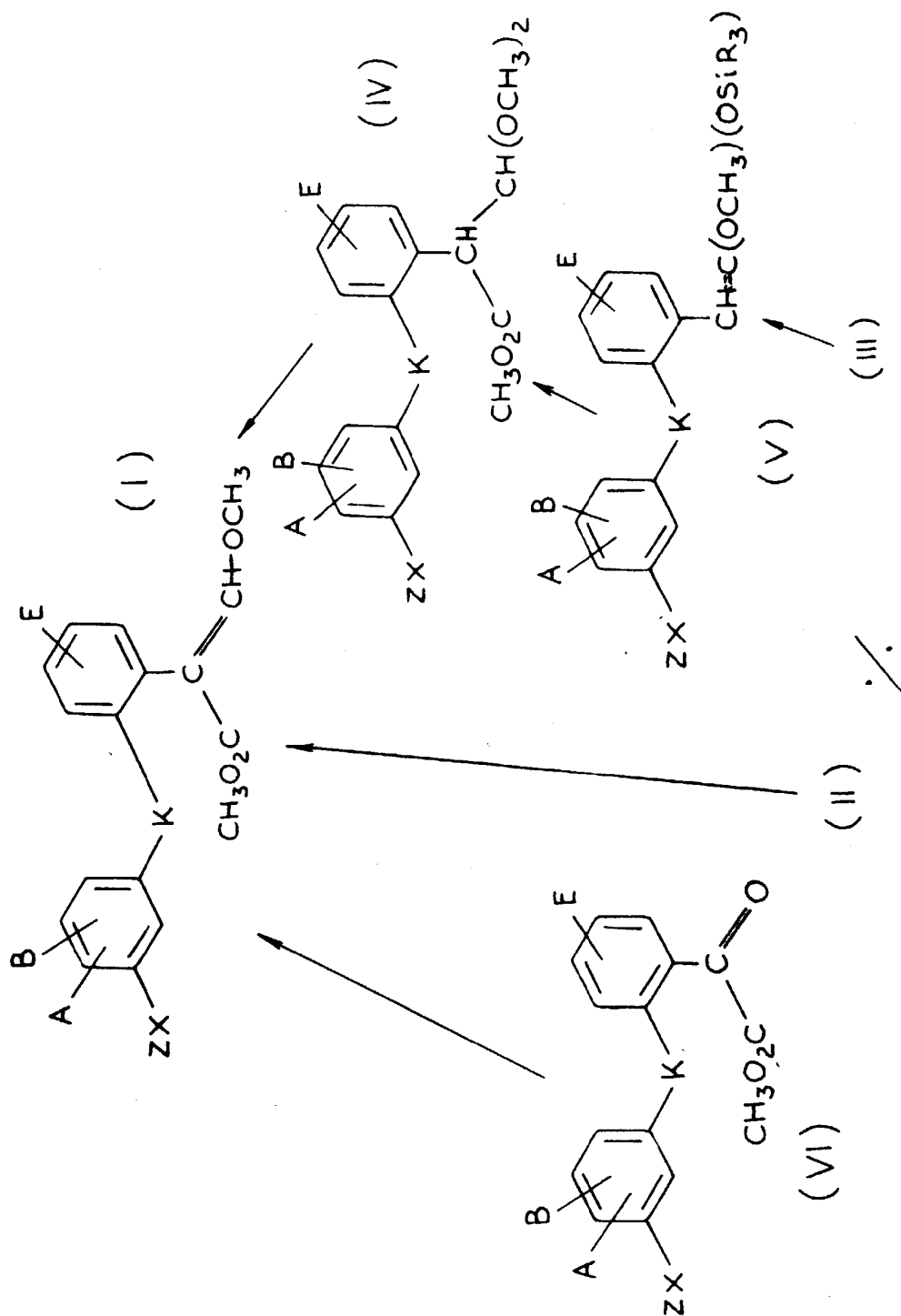
gyületekkel reagáltatunk – a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal halogénatomot jelent. (Elsőbbsége: 1987. 09. 15.)



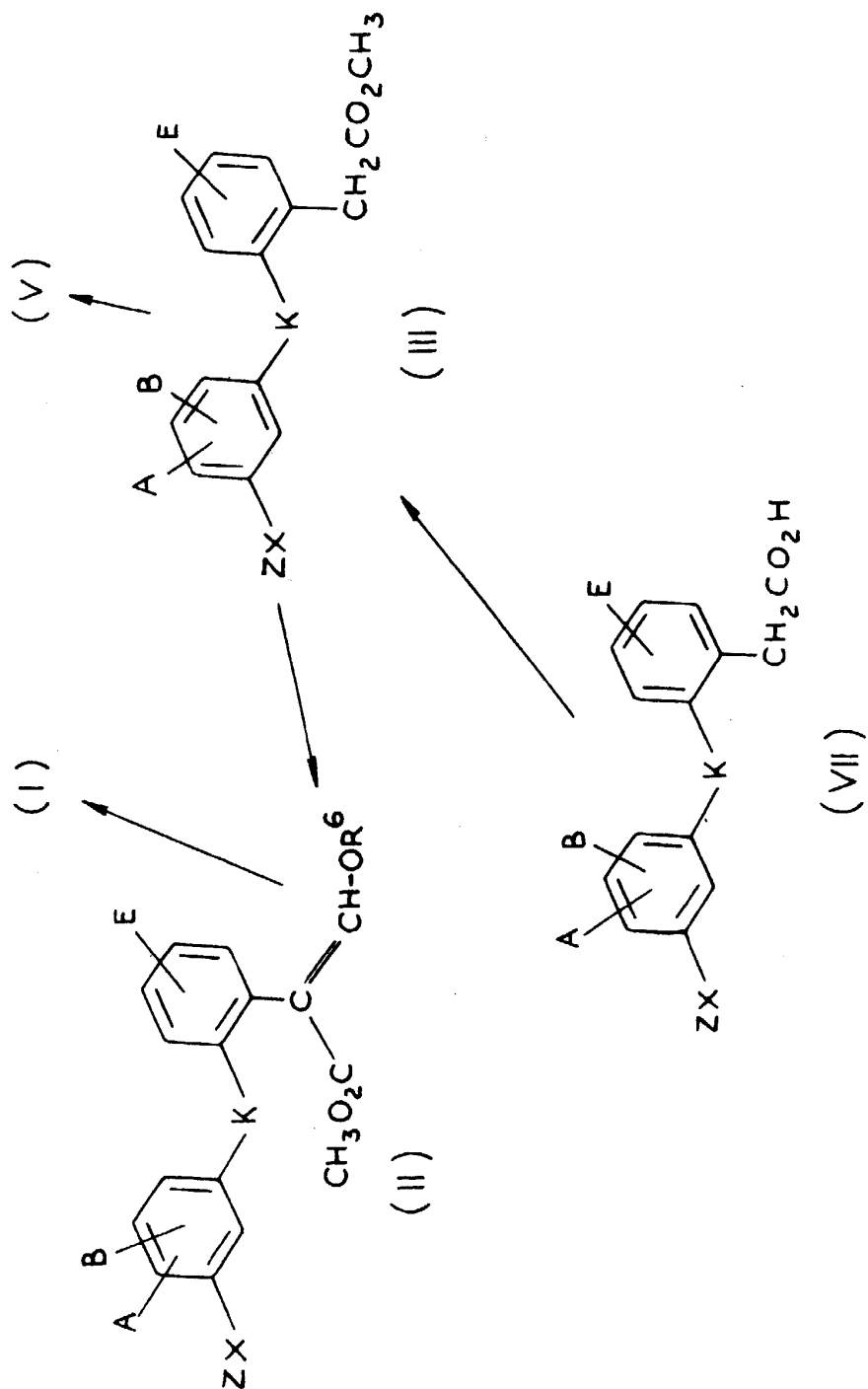




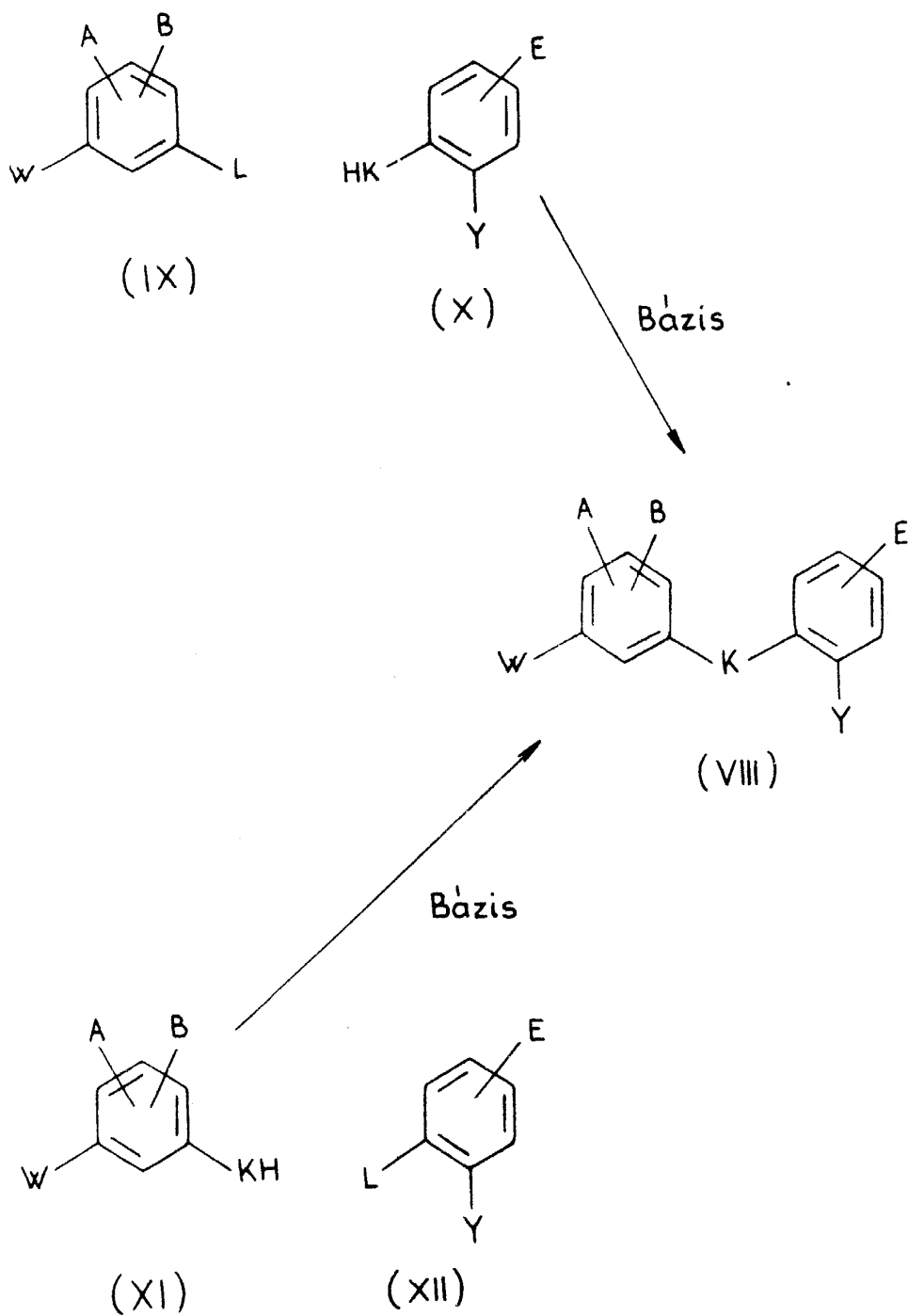
1. reakcióvázlat



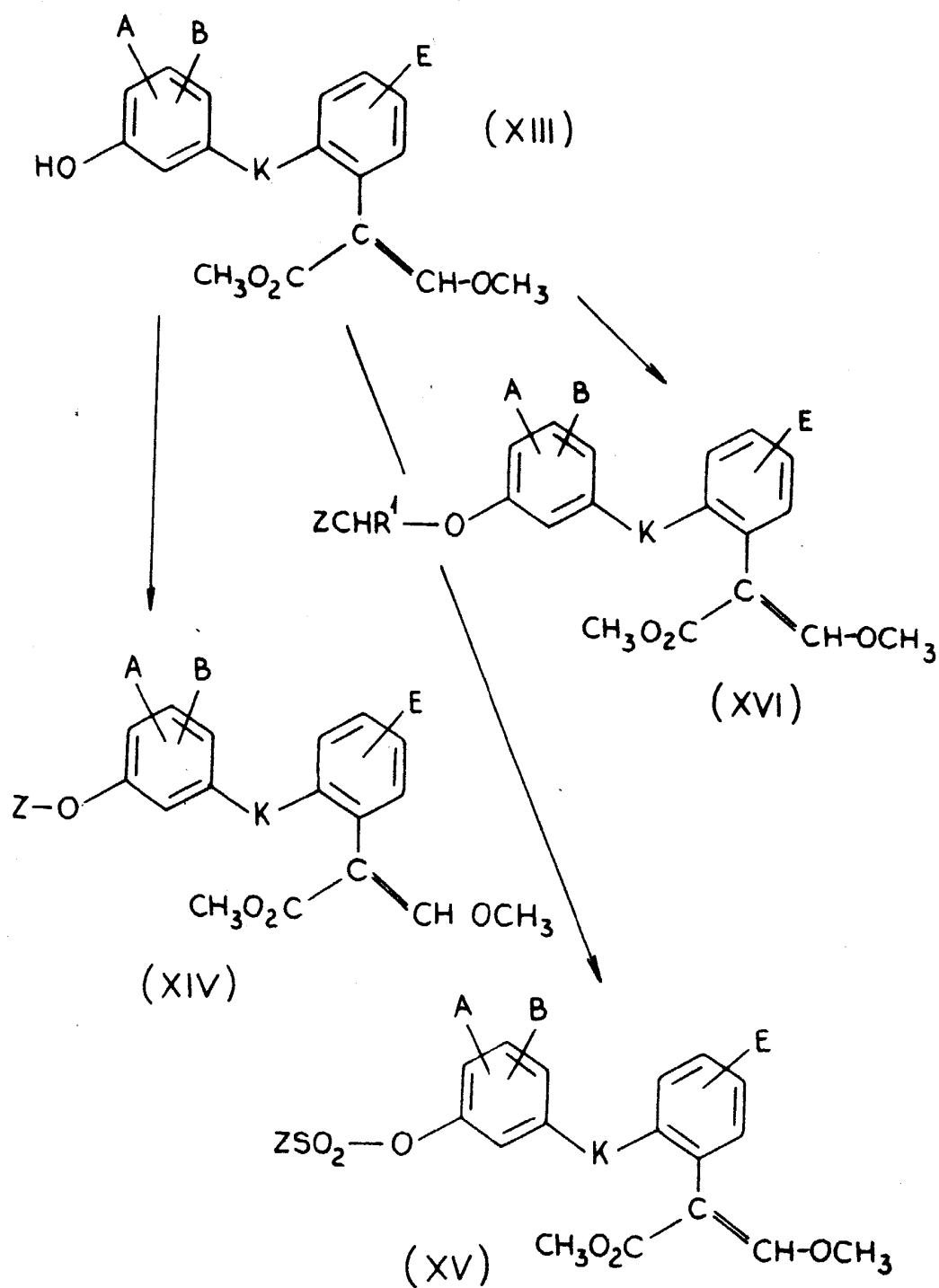
1. reakcióvázlat (folyt.)



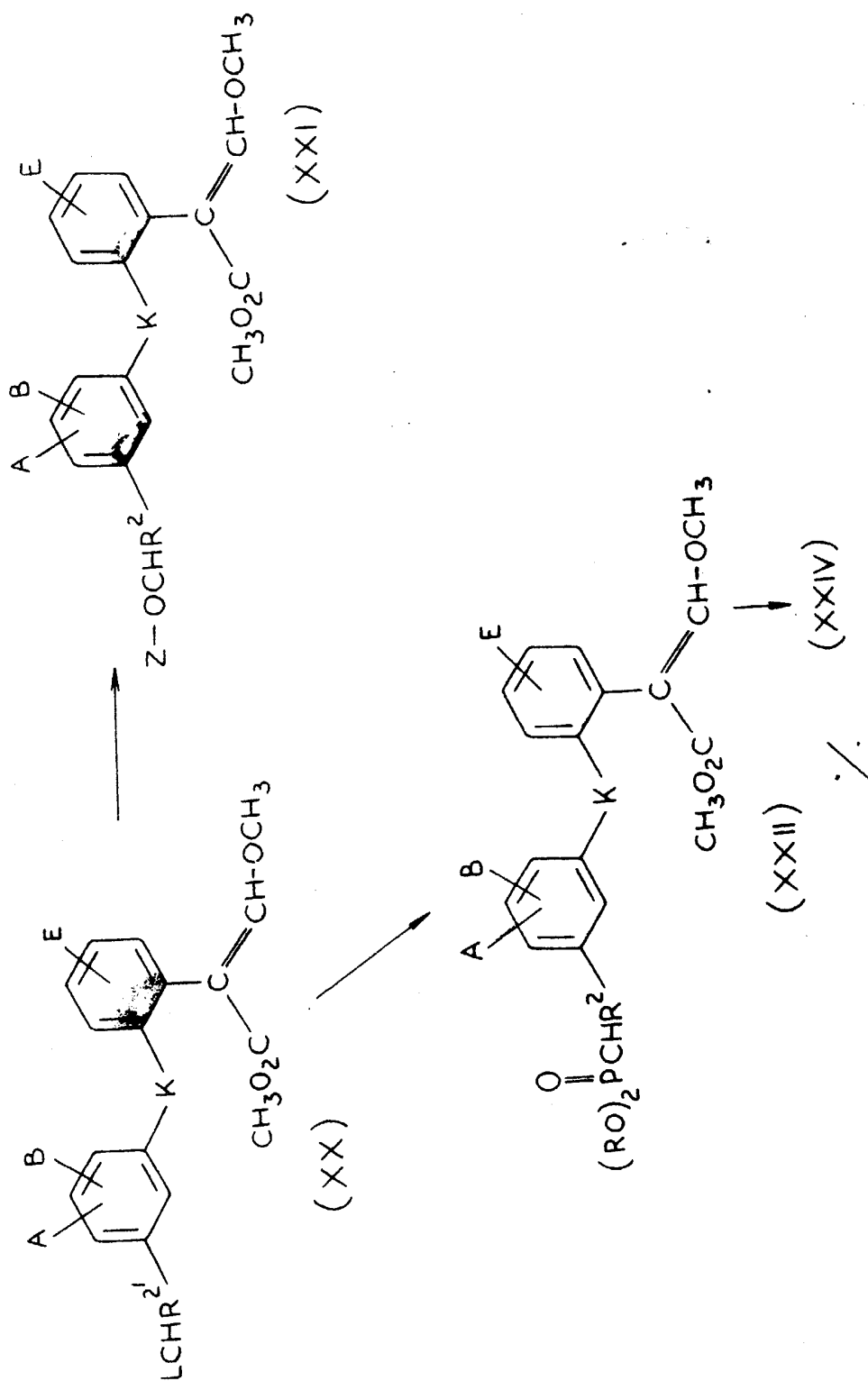
2. reakcióvázlat



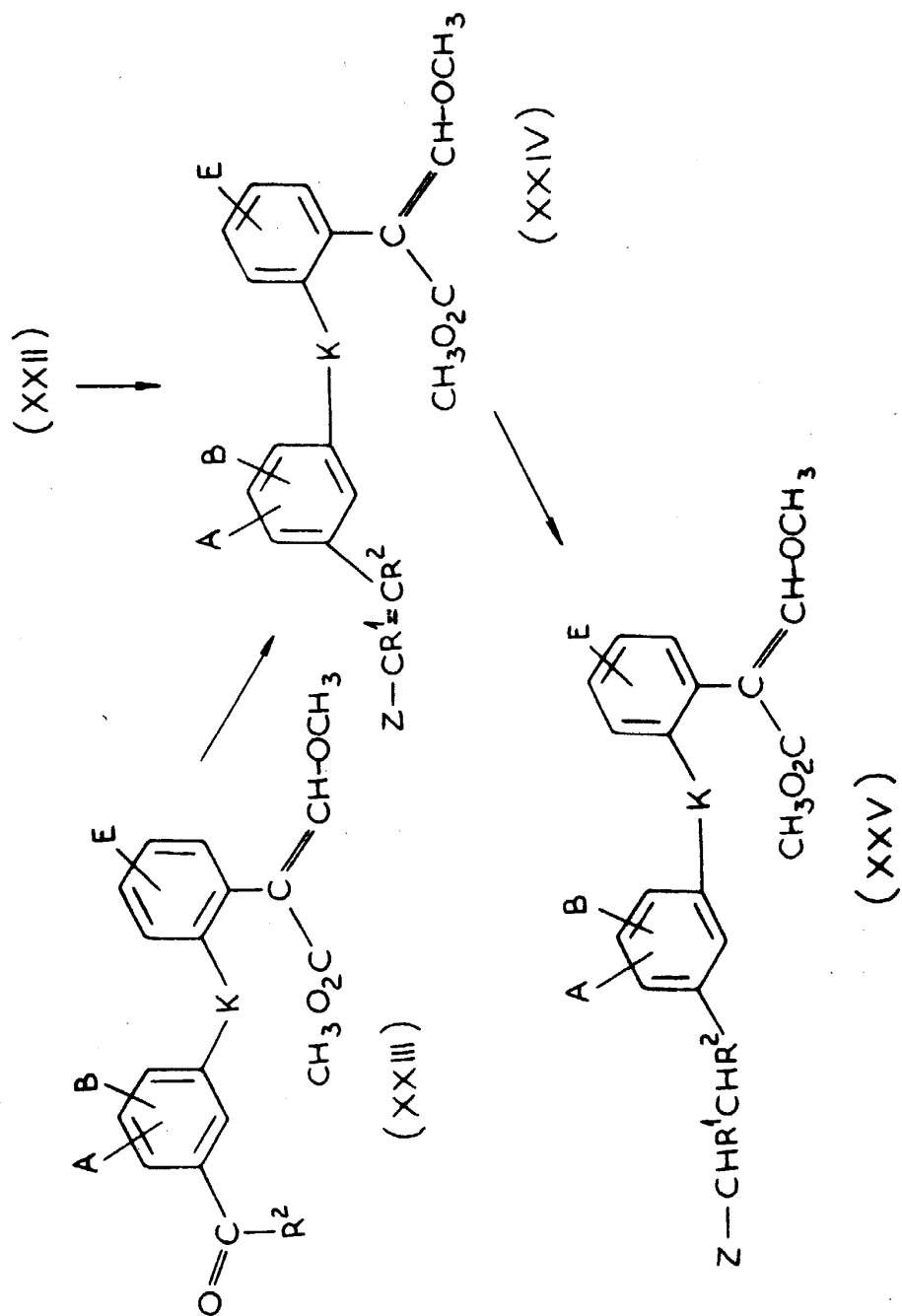
3. reakcióvázlat



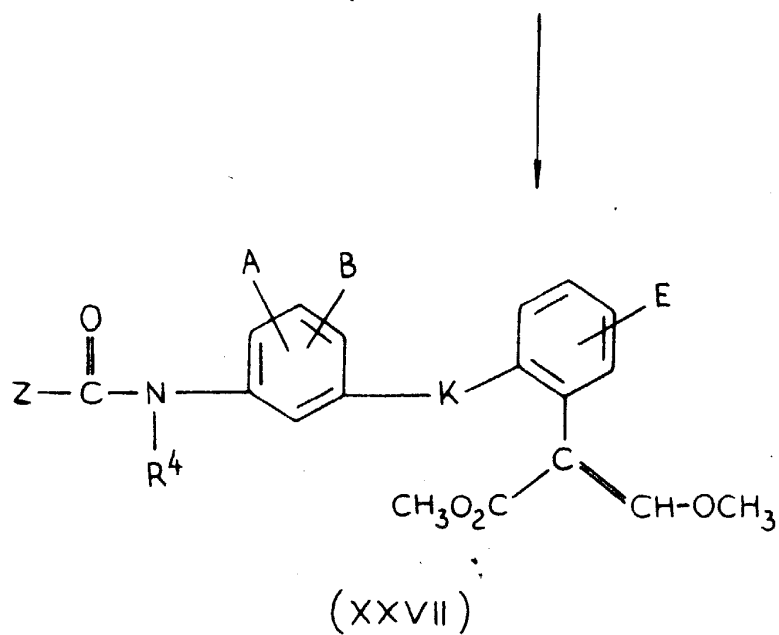
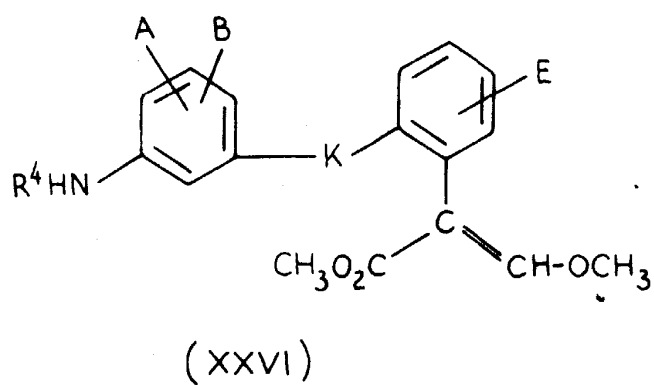
4. reakcióvázlat



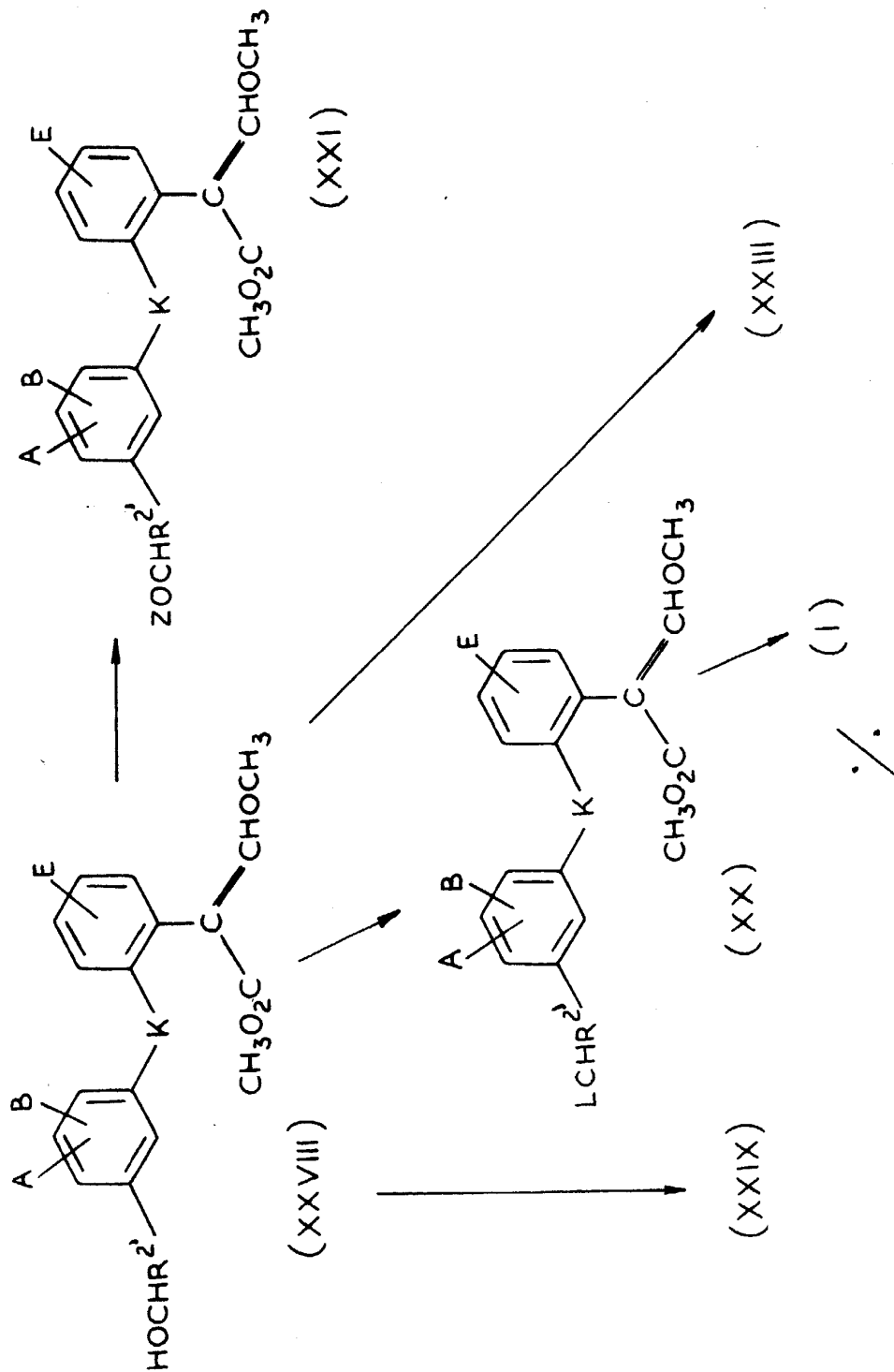
4. reakcióvázlat (folyt.)



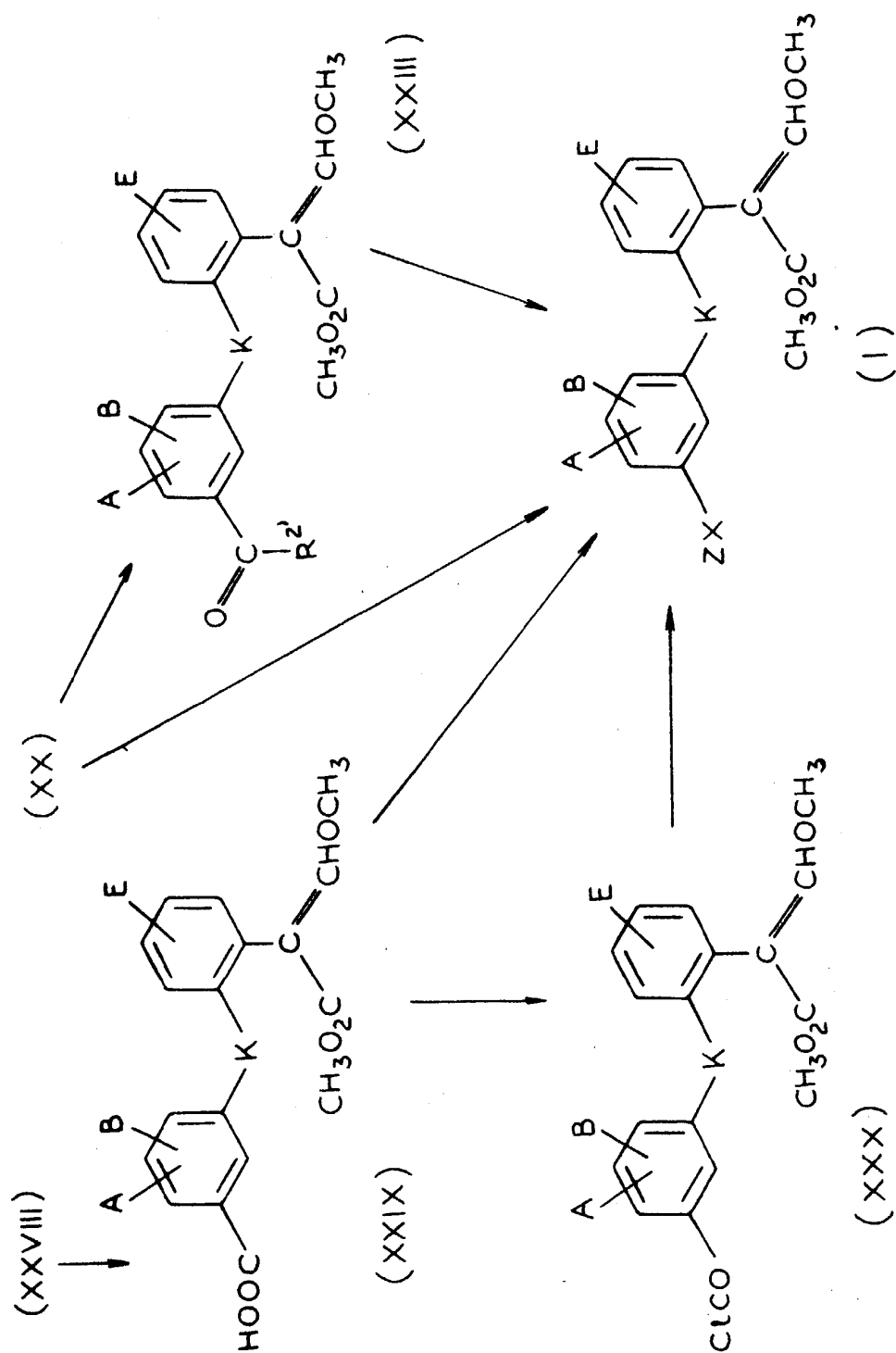
5. reakcióvázlat



6. reakcióvázlat

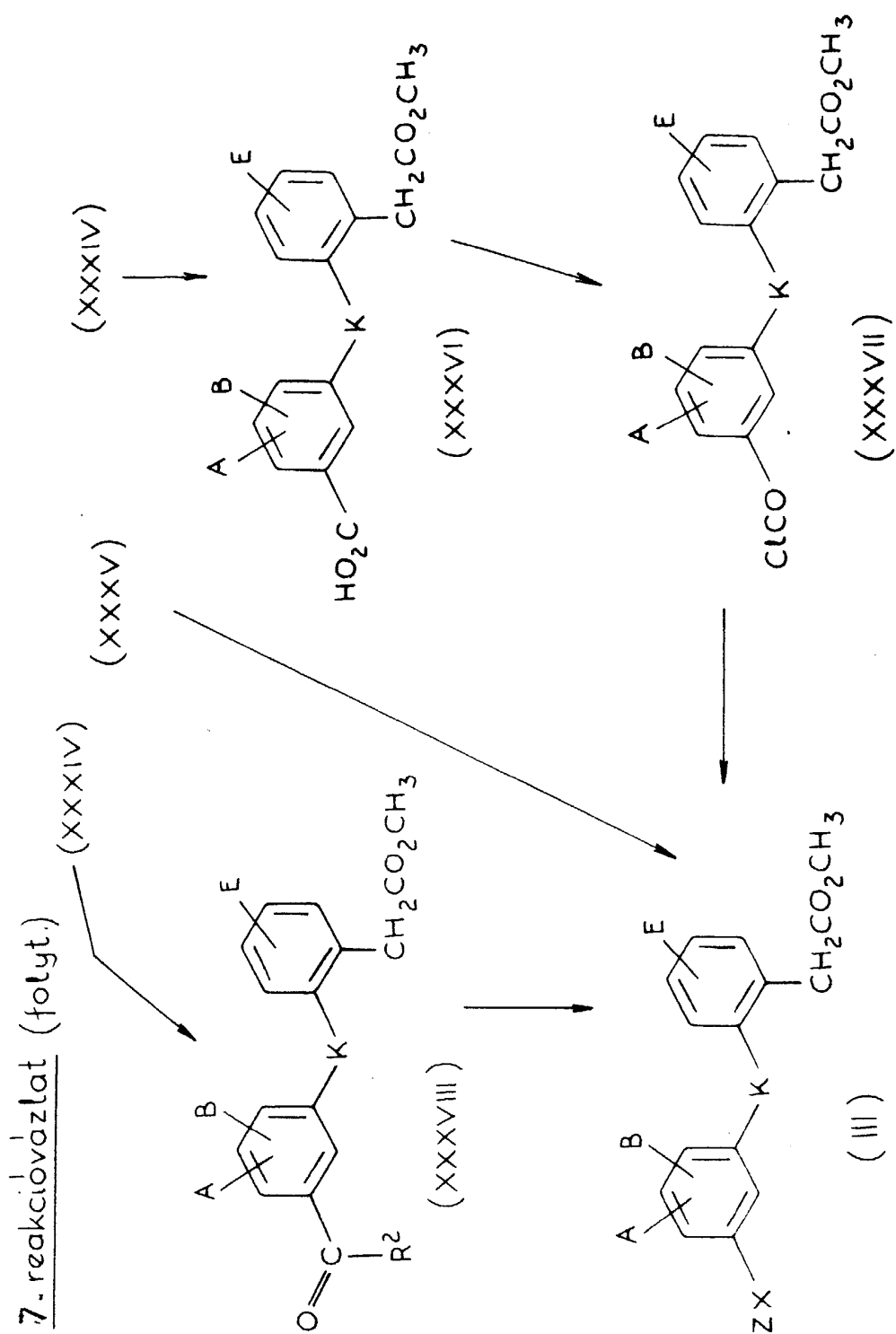


6. reakcióvázlat (folyt.)

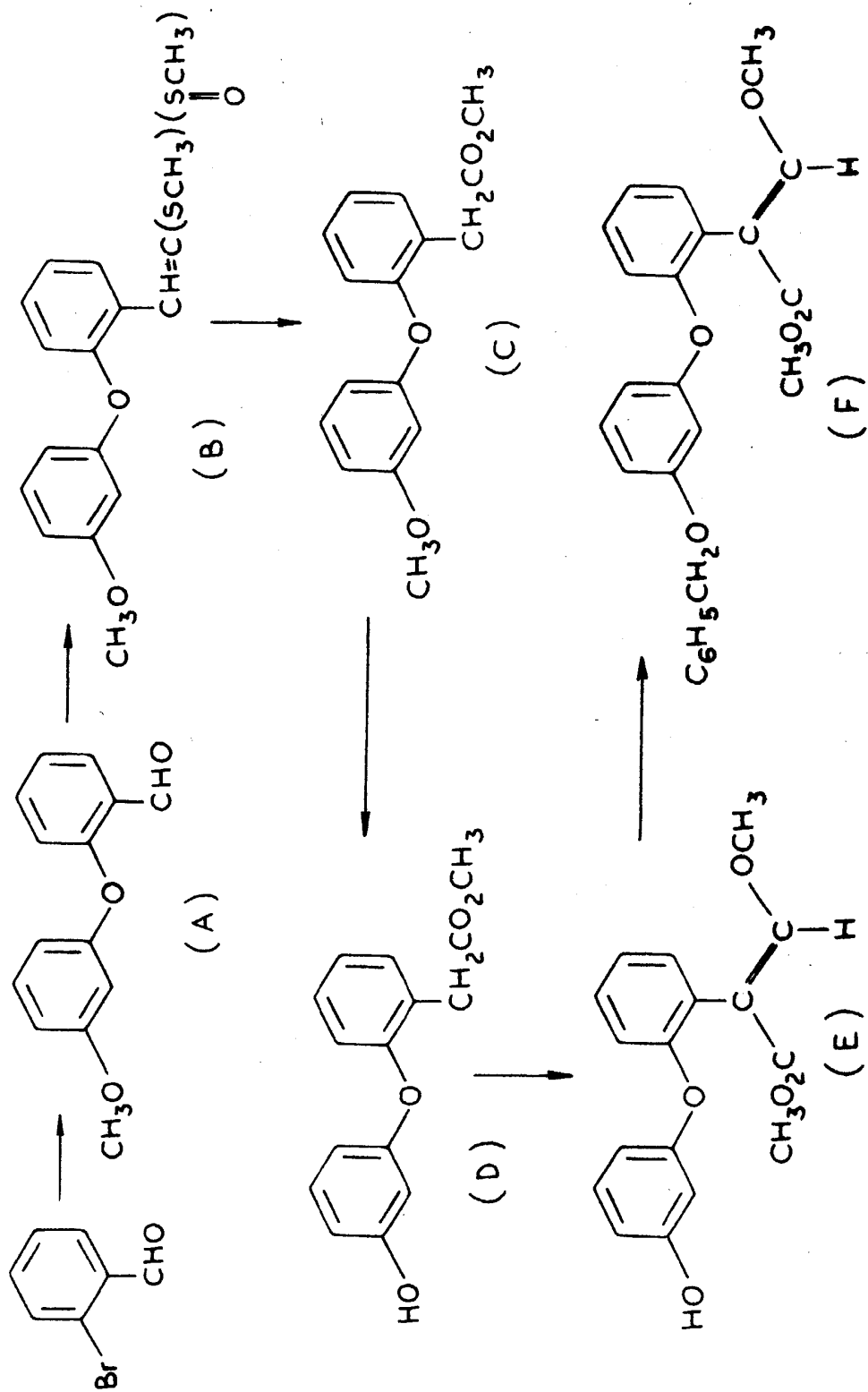


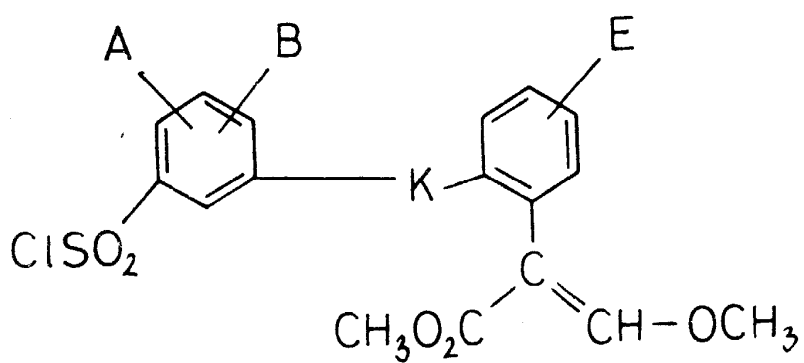
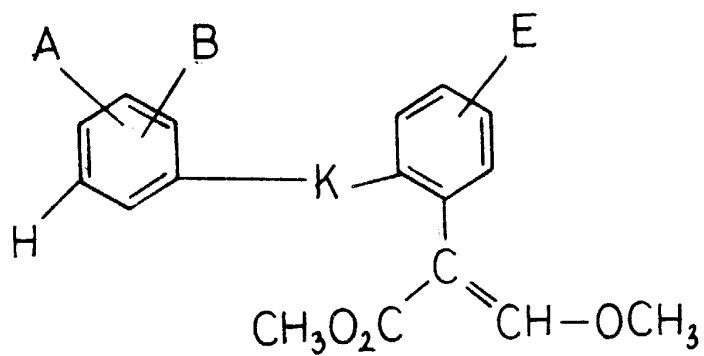
7. reakcióvázlat





2. reakcióvázlat





Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Szvoboda Gabriella osztályvezető

Babits – Magyar Amerikai Kiadó Rt., Szekszárd