

1668/93

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

33 154 A

57.135/BE

04032

K i v o n a t

Eljárás 2-amino-4-oxo-4H-benzo-piránok előállítására
és antidotumként való alkalmazására

BASF Aktiengesellschaft, LUDWIGSHAFEN,

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A bejelentés napja: 1991. 11. 29.

Elsőbbsége: 1990. 12. 08. (P 40 39 231.3)

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP91/02263

A nemzetközi közzététel száma: WO 92/10489

A találmány az (I) általános képletű 2-amino-4-oxo-
-4H-benzopiránszármazékok előállítására és antidotumként való
alkalmazására vonatkozik.

Az (I) általános képletben, bizonyos megszorítások-
kal,

R^1 jelentése hidrogén-, halogénatom, hidroxil-, nitro-, alkil-,
alkoxi-, halogén-alkil-, halogén-alkoxi-, alkil-tiocso-
port vagy $-NR^5R^6$ általános képletű csoport;

m értéke 0, 1 vagy 2 lehet;

R^2 hidrogénatomot vagy alkilcsoportot jelent;

R^3 hidrogénatomot, alkilcsoportot, $-CO-R^9$, $-OS-R^9$ vagy $-SO_2-R^{10}$
általános képletű csoportot jelent; vagy

R^2 és R^3 a közöttük levő nitrogénatommal együtt adott eset-

ben szubsztituált, 3 - 8 tagu telített vagy telítetlen gyűrűt képez; vagy R^2 és R^3 együtt $=CR^2R^{11}$ általános képletű csoportot jelent; és R^4 cianocsoportot, $-CO-R^{13}$, $-CS-R^{13}$ vagy $-CH=N-R^{14}$ általános képletű csoportot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületek előállítására (II) általános képletű vegyületet önmagában ismert módon a megfelelő (III) általános képletű vegyületté alakítják át, aminek aztán a szabad aminocsoportját $Hal-CX-R^9$ vagy $O=CR^2R^{11}$ általános képletű vegyülettel reagáltatják.

Az (I) általános képletű vegyületek fokozzák a hasznos növények tűrőképességét a (VIII) vagy (IX) általános képletű herbicid hatóanyagokkal szemben.

Ru

1008/93

A 57.185/BF

S.B.G. & K.
Bécsi Nemzetközi
Irodai Iroda
H-1061 Budapest, Daiszínház u. 10.
Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

REC
CCFD 311/22
ACIN 15/32
ACIN 15/15
ACIN 15/16
A 64532

Eljárás 2-amino-4-oxo-4H-benzo-piránok előállítására
és antidotumként való alkalmazására

BASF Aktiengesellschaft, LUDWIGSHAFEN,

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

Feltalálók: HAGEN Helmut, FRANKENTHAL,

NILZ Gerhard, DANNSTADT-SCHAUERNHEIM,

WALTER Helmut, OBRIGHEIM,

LANDES Andreas, LIMBURGERHOF,

FREUND Wolfgang, NEUSTADT,

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A bejelentés napja: 1991. 11. 29.

Elsőbbsége: 1990. 12. 08. (P 40 39 281.3)

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP91/02268

A nemzetközi közzététel száma: WO 92/10489

A találmány az (I) általános képletű 2-amino-4-oxo-
-4H-benzopiránszármazékok, a mezőgazdaságban alkalmazható
sóik előállítására és antidotumként való alkalmazására vonat-
kozik.

Az (I) általános képletben

R^1 jelentése hidrogén-, halogénatom, hidroxí-, nitro-, 1 - 6 szénatomos alkil-, 1 - 6 szénatomos alkoxi-, 1 - 6 szénatomos halogén-alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkoxi-, 1 - 4 szénatomos alkil-tio- vagy $-NR^5R^6$ általános képletű csoport, a képletben

R^5 hidrogénatomot vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoportot jelent, és

R^6 hidrogénatomot, 1 - 4 szénatomos alkil-, $-CO-R^7$, $-CS-R^7$ vagy $-SO_2-R^8$ általános képletű csoportot jelent, a képletekben

R^7 jelentése 1 - 20 szénatomos alkil-, 1 - 6 szénatomos halogén-alkil-, 3 - 8 szénatomos cikloalkil-, az alkilrészben 1 - 3 szénatomos fenil-alkil-, amino-, 1 - 4 szénatomos alkil-amino-, alkilrészenként 1 - 4 szénatomos dialkil-aminocsoport, olyan fenil- vagy fenil-aminocsoport, amelyben a fenilgyűrűt egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhatja, és

R^8 1 - 4 szénatomos alkil- vagy olyan fenilcsoportot jelent, amelyet egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhat;

m értéke 0, 1 vagy 2 lehet, és ha m értéke 2, úgy a két R^1 csoport egymástól különböző is lehet;

R^2 hidrogénatomot vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoportot jelent;

R^3 jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, $-CO-R^9$, $-CS-R^9$ vagy $-SO_2-R^{10}$ általános képletű csoport, a képletekben R^9 az R^7 -nél megnevezett csoportok egyikét, és R^{10} az R^8 -nél megnevezett csoportok egyikét jelenti; vagy

R^2 és R^3 a közöttük levő nitrogénatommal együtt olyan 3 - 8

tagu, telített vagy telítetlen gyűrűt képez, amelyet egy-három 1 - 4 szénatomos alkilcsoport szubsztituálhat; vagy

R^2 és R^3 együtt $=CR^2R^{11}$ általános képletű csoportot jelent, a képletben

R^{11} jelentése hidrogénatom, hidroxil-, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 8 szénatomos alkoxil-, 3 - 8 szénatomos cikloalkil-, benzilcsoport, olyan fenilcsoport, amelyet egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhat, $-O-CO-R^{12}$ vagy $-O-CS-R^{12}$ általános képletű csoport, a képletekben

R^{12} 1 - 20 szénatomos alkil-, 1 - 6 szénatomos halogén-alkil-, 3 - 8 szénatomos cikloalkil-, olyan fenil- vagy az alkilrészben 1 - 3 szénatomos fenil-alkilcsoportot jelent, amelyben a fenilgyűrűt egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhatja;

R^4 cianocsoportot, $-CO-R^{13}$, $-CS-R^{13}$ vagy $-CH=N-R^{14}$ általános képletű csoportot jelent, a képletekben

R^{13} jelentése hidrogénatom, 1 - 6 szénatomos alkil-, 1 - 6 szénatomos halogén-alkil-, amino-, 1 - 4 szénatomos alkil-amino-, alkilrészenként 1 - 4 szénatomos dialkil-amino-, hidrazino-, 1 - 6 szénatomos alkil-hidrazino- vagy olyan fenil-hidrazinocsoport, amelyben a fenilgyűrűt egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhatja, és

R^{14} az R^{11} -nél megnevezett csoportok egyikét jelent; azzal a megszorítással, hogy R^4 jelentése a ciano-, az amino-karbonil- vagy a formilcsoporttól eltérő, ha R^2 és R^3 hidro-

génatomot és ugyanakkor R^1 hidrogén-, klór-, brómatomot, metil-, metoxi-, fenil-, nitro- vagy dimetil-aminocsoportot jelent, és m értéke 1, valamint azzal a megszorítással, hogy R^4 jelentése a hidroximi-metilcsoporttól eltérő, ha R^1 , R^2 és R^3 hidrogénatomokat jelentenek.

A találmány tárgyát képezik továbbá azok a gyomirtó készítmények, amelyek

A./ 2-(4-heteroaril-oxi)- vagy 2-(4-aril-oxi)-fenoxi-ecetsavszármazékot vagy -propionsavszármazékot és/vagy

B./ ciklohexenonszármazékot, mint herbicid hatóanyagot és (I') általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékot, mint antidotumot tartalmaznak. Az (I') általános képlet annyiban tér el az (I) általános képlettől, hogy benne a szubsztituensek jelentése azonos az (I) általános képletnél megadottakkal, a megszorításokat kivéve.

A találmány tárgyát képezi továbbá a fenti gyomirtószerekkel való eljárás a gyomok szelektív irtására.

Az (I) általános képletű vegyületeket különböző módon nyerhetjük. 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékokat nyerünk például az adott esetben szubsztituált o-hidroxiacetofenonnak foszforil(V)-kloriddal és dimetil-formamiddal való formilézésével (H. Harnisch, Liebigs Ann. Chem. 765 (1972) 8; A. Nohara és társai, Tetrahedron Letters 1973, 1995). Az aldehid oximálásával, és a kapott oximnak alkalikus báziskatalizálta átrendeződési reakciójával (U. Petersen és társai, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1659). További lehetőség az (I) általános képletű vegyületek előállítására, az o-acetoxibenzoesav-klo-

ridszármazékoknak a malonsav-dinitrillel való reakciója (G. P. Ellis, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1986, 1643). A technika jelenlegi állása szerint ismeretlen a 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékoknak a növényeket védő hatása.

A találmány célja az volt, hogy olyan vegyületeket találjunk, amelyek a fent megnevezett (VIII) és (IX) általános képletű herbicid hatóanyagok alkalmazásánál fellépő hátrányokat legalább annyira kiküszöbölik, hogy ezek a herbicid hatóanyagok elviselhetőek legyenek a fűféle haszonnövényeknek (Gramineae család).

Azt találtuk, hogy ennek a feladatnak a fentiekben definiált (I) általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékok megfelelnek. Továbbá eljárást találtunk ezeknek az (I) általános képletű vegyületeknek az előállítására, valamint gyomirtás céljából az (I) általános képletű vegyületeknek a fent megnevezett (VIII) és/vagy (IX) általános képletű herbicid hatóanyagokkal való együttes alkalmazására. A találmány tárgyát képezik továbbá azok az (I') általános képletű vegyületeket tartalmazó készítmények is, amelyeknél közömbös, hogy a herbicid hatóanyagot és az antidotumot együtt vagy egymástól elkülönítve készítjük és juttatjuk ki, illetve hogy az elkülönített kijuttatás esetén a herbicid hatóanyagot és az antidotumot milyen sorrendben alkalmazzuk.

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületeket több szintézisúton állíthatjuk elő. Így például a fentiekben megadott szakirodalmi forrás alapján úgy, hogy (VI) általános képletű 2-hidroxi-acetofenonszármazékot közömbös, aprotikus, poláros oldószerben dimetil-formamid/foszforil(V)-

-klorid eleggyel formilezünk, a kapott aldehidet oximmá alakítjuk át, és ezt alkalikus báziskatalízis közben végzett átrendeződési reakció során (II) általános képletű o-amino-aldehiddé alakítjuk át, az [A] reakcióvázlat szerint.

Szokásosan úgy járunk el, hogy a (VI) általános képletű kiindulási vegyületet és a foszforil(V)-kloridot sztöchiometrikus arányban reagáltatjuk. Az egyik vagy másik komponensnek feleslegben való alkalmazása egyes esetekben vagy akár mindig előnyös lehet.

A reakciót végrehajthatjuk szakaszosan vagy folyamatosan, légköri-, túlnyomáson vagy vákuumban, az erre a célra szokásos technikával. A reakcióhőmérséklet általában -10°C -tól 100°C -ig, főleg azonban 0°C -tól 40°C -ig terjedő érték.

A reakcióban oldószerként szolgálhatnak például az alifás és az aromás klórozott szénhidrogének, így a metilén-diklorid, a kloroform és a klór-benzol, vagy a feleslegben alkalmazott dimetil-formamid.

Olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyek képletében R^4 cianocsoportot jelent, a megfelelő aldehidet ($\text{R}^4 = -\text{CHO}$) hangyasavban hidroxilamin-hidrokloriddal reagáltatjuk (P. Kurtz; Hoben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie", 8. kötet, 325.-330. oldal vagy Oláh; Synthesis 1979, 122).

Tiokarbonsavamidokat ($\text{R}^4 = -\text{CS}-\text{NH}_2$) a kénhidrogénnek a cianocsoportra ($\text{R}^4 = -\text{CN}$) való addíciós reakciójával állítunk elő, piridin/trietil-amin elegyben, mint oldószerben. Végül az $\text{R}^{13} = -\text{NH}_2$ csoportot aromás vagy alifás aminokkal szubsztituálhatjuk (lásd A. Schöberl; Houben-Weyl: "Methoden

der organischen Chemie", 9. kötet, 762.-769. oldal).

Karbonsavszármazékokat ($R^4 = -CO-R^{13}$) nitrilek ($R^4 = -CN$) hidrolizisével és a keletkezett karbonsavnak alkoholokkal vagy aminokkal való reakciójával állíthatunk elő. Karbonsavamidot ($R^4 = -CO-NH_2$) víznek nitrilre ($R^4 = -CN$) való addíciós reakciójával nyerhetünk (lásd H. Henecka; Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie" 8. kötet 427.-432. és 661.-665. oldal).

Schiff-bázisokat ($R^4 = -CH=N-R^{14}$) nyerünk például az aldehideknek ($R^4 = CHO$) aromás szénhidrogénekben, primer aminokkal savkatalízis közben végzett reakciójával, a reakció során keletkező vizet leválasztva (lásd H. Freytag; Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie", 11/2. kötet, 73.-98. oldal).

Az aminocsoport származékainak előállítását úgy valósítjuk meg, hogy a 2-amino-nitrilt ($R^2 = R^3 = H$, $R^4 = CN$) vagy a 2-amino-oximot ($R^2 = R^3 = H$, $R^4 = -CH=NOH$) karbonsav-anhidriddel vagy -kloriddal reagáltatjuk (lásd H. Henecka; Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie" 8. kötet, 655.-658. oldal).

Tekintettel az (I) általános képletű vegyületeknek a találmány szerinti antidotunként való alkalmazására, az (I) általános képletben a szubsztituensek a következő jelentésűek lehetnek:

m értéke 0, 1 vagy 2; és ha $m = 2$, úgy a két R^1 egymástól eltérő jelentésű is lehet;

R^1 jelentése hidrogénatom, hidroxil-, nitrocsoport,

halogénatom, így fluor-, klór-, bróm- és jódatom, főleg

klór- és brómatom, 1 - 6 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butyl-, 1-metil-propil- és 1,1-dimetil-etilcsoport, különösen előnyösen metil- és etilcsoport, 1 - 6 szénatomos alkoxicssoport, így metoxi-, etoxi-, n-propoxi-, izopropoxi-, n-butoxi-, 1-metil-propoxi-, 2-metil-propoxi-, hexil-oxicssoport, főleg metoxi- és etoxicssoport,

1 - 6, főleg 1 - 2 szénatomos halogén-alkilcsoport, így fluor-metil-, difluor-metil-, trifluor-metil-, klór-difluor-metil-, diklór-fluor-metil-, triklór-metil-, 1- vagy 2-fluor-etil-, 2,2-difluor-etil-, 2,2,2-trifluor-etil-, 2-klór-2,2-difluor-etil-, 2,2-diklór-2-fluor-etil-, 2,2,2-triklór-etil- és pentafluor-etilcsoport, különösen előnyösen triklór-metil- és trifluor-metilcsoport,

1 - 4, főleg 1 - 2 szénatomos halogén-alkoxicssoport, így difluor-metoxi-, trifluor-metoxi-, klór-difluor-metoxi-, diklór-fluor-metoxi-, 1-fluor-etoxi-, 2,2-difluor-etoxi-, 1,1,2,2-tetrafluor-etoxi-, 2,2,2-trifluor-etoxi-, 2-klór-1,1,2-trifluor-etoxi- és pentafluor-etoxicssoport, különösen előnyösen 2,2,2-trifluor-etoxicssoport,

1 - 4 szénatomos alkil-tiocsoport, így metil-tio-, etil-tio-, propil-tio-, izopropil-tio-, butil-tio-, 1-metil-propil-tio-, 2-metil-propil-tio- és 1,1-dimetil-etil-tiocsoport, főleg metil-tiocsoport,

-NR⁵R⁶ általános képletű csoport, a képletben

R⁵ hidrogénatomot vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoportot, így metil-, etil-, izopropil- és terc-butilcsoportot jelent, és

R^6 hidrogénatomot, 1 - 4 szénatomos alkilcsoportot, így metil-, etil-, izopropil- és terc-butilcsoportot, $-CO-R^7$, $-CS-R^7$ vagy $-SO_2-R^8$ általános képletű csoportot jelent, a képletekben

R^7 jelentése 1 - 20 szénatomos alkilcsoport, így az R^1 -nél megnevezett csoportok, valamint oktil-, dodecil-, hexadecil- és oktadecilcsoport, előnyösen 1 - 6 szénatomos alkilcsoport, főleg metil- és etilcsoport, halogén-alkilcsoport, így az R^1 -nél megnevezett csoportok, 3 - 8 szénatomos cikloalkilcsoport, így ciklopropil-, ciklobutil-, ciklopentil-, ciklohexil-, cikloheptil-, ciklooktilcsoport, főleg ciklohexilcsoport,

az alkilrészben 1 - 3 szénatomos fenil-alkilcsoport, így benzil-, 2-fenil-etil-, 3-fenil-propilcsoport, előnyösen benzilcsoport,

aminocsoport, amelyet egy vagy két az R^1 -nél megnevezett alkilcsoport, főleg metilcsoport szubsztituálhat, és a diszubsztituált aminocsoport esetében a két szubsztituens egymástól különböző lehet, főleg metil-benzil-aminocsoport,

fenil-aminocsoport, amelyben az aromás gyűrűt egy-három az R^1 csoportnál megnevezett csoport szubsztituálhatja,

fenilcsoport, amelyet egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhat;

R^8 jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, így az R^1 -nél megnevezett csoport, főleg metil- vagy etilcso-

port,

fenilcsoport, amelyet egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhat;

R^2 hidrogénatomot, 1 - 4 szénatomos alkilcsoportot, így metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butyl- vagy terc-butylcsoportot, előnyösen metil- és etilcsoportot jelent;

R^3 jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butyl- vagy terc-butylcsoport, előnyösen metil- vagy etilcsoport, $-CO-R^9$ vagy $-CS-R^9$ általános képletű csoport, főleg az alkilrészben 1 - 6 szénatomos alkil-karbonilcsoport,

$-SO_2-R^{10}$ általános képletű csoport, főleg metil-szulfonil-, etil-szulfonil- és fenil-szulfonilcsoport, a képletekben

R^9 jelentése 1 - 20 szénatomos alkilcsoport, így az R^1 -nél megnevezett csoportok, valamint oktil-, dodecil-, hexadecil-, oktadecilcsoport, előnyösen 1 - 6 szénatomos alkilcsoport, főleg metil- vagy etilcsoport, halogén-alkilcsoport, így az R^1 -nél megnevezett csoportok,

3 - 8 szénatomos cikloalkilcsoport, így ciklopropil-, ciklobutil-, ciklopentil-, ciklohexil-, cikloheptil-, ciklooktilcsoport, főleg ciklohexilcsoport, az alkilrészben 1 - 3 szénatomos fenil-alkilcsoport, így fenil-metil-, 2-fenil-etil-, 3-fenil-propilcsoport, főleg fenil-metilcsoport,

aminocsoport, amelyet egy vagy két az R^1 -nél megnevezett csoport, főleg metilcsoport szubsztituálhat, és a diszubsztituált aminocsoport esetében a két szubsztitu-

ens egymástól különböző is lehet, főleg metil-benzil-aminocsoport,

fenil-aminocsoport, amelyben az aromás gyűrűt egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhatja, fenilcsoport, amelyet egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhat;

R^{10} jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, így az R^1 -nél megnevezett csoport, főleg metil- vagy etilcsoport, fenilcsoport, amelyet egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhat;

R^4 cianocsoportot, $-CO-R^{13}$, $-CS-R^{13}$ vagy $-CH=N-R^{14}$ általános képletű csoportot jelent, a képletekben

R^{13} jelentése hidrogénatom, alkil- vagy halogén-alkilcsoport, így az R^1 -nél megnevezett csoportok, főleg metil-, etil-, trifluor-metil-, triklór-metilcsoport, aminocsoport, amelyet egy vagy két az R^1 -nél megnevezett alkilcsoport, főleg metilcsoport szubsztituálhat, és a diszubsztituált aminocsoport esetében a két szubsztituens egymástól különböző lehet, főleg metil-benzil-aminocsoport,

hidrazinocsoport, amelyet az R^2 -nél megnevezett csoportok egyike vagy olyan fenilcsoport szubsztituálhat, amely maga is egy-három az R^1 -nél megnevezett csoporttal lehet szubsztituált; vagy

R^2 és R^3 a közöttük levő nitrogénatommal együtt 3 - 8, főleg 5 vagy 6 tagu telített vagy telítetlen gyűrűt képezhet, amelyet egy-három 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, például metilcsoport szubsztituálhat, ilyen lehet például a pipe-

ridil- vagy az adott esetben szubsztituált pirrolilcsoport, ami az aminnak ($R^2 = R^3 = H$) adott esetben szubsztituált 2,5-dimetoxi-tetrahidrofuránszármazékkal vagy 1,4-diketonokkal, így acetoniil-acetonnal való reakciójával nyerhető (Robba, Chem. Pharm. Bull. 33 (1985) 2798); vagy R^2 és R^3 együtt $=CR^2R^{11}$ általános képletű csoportot jelent, a képletben

R^{11} jelentése hidrogénatom, hidroxicssoport,

3 - 8 szénatomos cikloalkilcsoport, így ciklopropil-, ciklopentil-, ciklohexil-, cikloheptil- vagy ciklooktilcsoport, főleg ciklohexilcsoport, fenilcsoport, amelyet egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhat, benzilcsoport,

1 - 4 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil- vagy terc-butilcsoport, előnyösen metil- vagy etilcsoport,

1 - 6 szénatomos alkoxicssoport, így az R^1 -nél megnevezett csoport,

$-O-CO-R^{12}$ vagy $-O-CS-R^{12}$ általános képletű csoport, a képletekben

R^{12} jelentése 1 - 20 szénatomos alkilcsoport, így az R^1 -nél megnevezett csoportok, valamint n-oktil-, dodecil-, hexadecil- és oktadecilcsoport, főleg 1 - 6 szénatomos alkilcsoport, így az R^1 -nél megnevezett csoportok, előnyösen metil- vagy etilcsoport,

halogén-alkilcsoport, így az R^1 -nél megnevezett

csoportok, főleg klór-etilcsoport,
3 - 8 szénatomos cikloalkilcsoport, így ciklopropil-, ciklopentil-, ciklohexil-, cikloheptil- vagy ciklooktilcsoport, főleg ciklohexilcsoport,
az alkilrészben 1 - 3 szénatomos fenil-alkilcsoport, így benzil-, 2-fenil-etil- és 3-fenil-propilcsoport, előnyösen benzilcsoport,
fenilcsoport, amelyet egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhat.

Az (I) általános képletű vegyület sóiként szerepelhetnek a mezőgazdaságban használható sók, például az alkálifém sók, főleg a kálium vagy nátrium só, az alkáliföldfém sók, főleg a kalcium, magnézium vagy a bárium só, a mangán, réz, cink vagy vas só, valamint az ammónium, foszfónium, tetraalkil-ammónium, benzil-trialkil-ammónium, trialkil-szulfónium vagy a trialkil-szulfoxónium sók.

Az (I) és (I') általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékok, mint antidotumok alkalmasak arra, hogy a herbicid hatóanyagokat a haszonnövények számára, így a köles, rizs, kukorica, a gabona félék (a búza, rozs, árpa, zab), a gyapot, a cukorrépa, a cukornád és a szója számára elviselhetővé tegyék. Ezek antagonisztikusan hatnak a különböző vegyületcsoportba tartozó herbicid hatóanyagokra, így a triazinszármazékokra, fenil-karbamid-származékokra, karbamátokra, tiolkarbamátokra, halogén-acetanilidekre, benzoésav-származékokra, valamint főleg a halogén-fenoxi-ecetsavészterekre, a szubsztituált fenoxi-fenoxi-ecetsavészterekre, a fenoxi-fenoxi-propionsavészterekre és a ciklohexenonszármazé-

kokra.

A (VIII) általános képletű 2-(4-heteroaril-oxi)- vagy 2-(4-aril-oxi)-fenoxi-ecetsavszármazékok csoportjába tartozó herbicid hatóanyagok a szakirodalomból ismertek, lásd például DE-A-22 23 894, DE-A-24 33 067, DE-A-25 76 251, DE-A-30 04 770, BE-A-868 875 és BE-A-858 618.

A (VIII) általános képletben

R^a jelentése olyan fenil-, piridil-, benzoxazolil-, benztiazolil- vagy benzpirazinilcsoport, amelyeket az alábbi csoportok közül legfeljebb kettő szubsztituálhat:

halogénatom, nitro-, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil- és/vagy 1 - 4 szénatomos halogén-alkoxicsoport,

R^b jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy ekvivalensnyi, a haszonnövények számára elfogadható kation, és

R^c hidrogénatomot vagy metilcsoportot jelent.

Ezek a vegyületek a Gramineae családba tartozó gyomnövények leküzdésére szolgálnak. A haszonnövényeknek ezekkel a vegyületekkel szembeni tűrőképessége azonban a szubsztitúensek fajtájától és a felhasznált mennyiségtől függően a szokásosan elfogadható és az el nem fogadható között változik.

Ugyanez a helyzet a (IX) általános képletű ciklohexanon származékoknál, a képletben

R^d 1 - 4 szénatomos alkilcsoportot, így metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil- vagy terc-butilcsoportot, előnyösen etil- vagy n-propilcsoportot jelent;

R^e jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil-,

n-propil-, izopropil-, n-butyl- vagy terc-butylcsoport, előnyösen etil- vagy n-propilcsoport, 3 - 4 szénatomos alkenilcsoport, előnyösen allilcsoport, 3 - 4 szénatomos alkinilcsoport vagy 3 - 4 szénatomos halogén-alkenilcsoport, előnyösen 3-klór-2-propenilcsoport, olyan 1 - 4 szénatomos alkilén- vagy alkenilénlác, amelyeket egy-három 1 - 3 szénatomos alkilcsoport és/vagy halogénatom szubsztituálhat, vagy adott esetben 1 - 3 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált olyan 3 - 6 tagu alkilén- vagy 4 - 6 tagu alkenilénlác, amely egy, az oximéterrésszel nem közvetlenül szomszédos oxigén- vagy kénatomot, mint lánc tagot tartalmaz, és a fent felsorolt valamennyi lác az oximéterrésszel ellentétes végén olyan fenilcsoporthoz kapcsolódik, amely az alábbi csoportból kiválasztott egy-három szubsztituenszt tartalmazhat: egy benzil-oxi-karbonil- vagy fenilcsoport és a következő szubsztituensek közül egy-három szubsztituens: halogénatom, nitro-, ciano-, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos alkoxi-, 1 - 4 szénatomos alkil-tio-, részben vagy teljesen halogénezett 1 - 4 szénatomos alkil-, részben vagy teljesen halogénezett 1 - 4 szénatomos alkoxi-, karboxi- és az alkoxirészben 1 - 4 szénatomos alkoxi-karbonilcsoport, és amely fenilcsoportot még annyi halogénatom szubsztituálhat, hogy az összes szubsztituens száma 4 vagy 5 lehet, ezek közül a csoportok közül különösen előnyös a 4-(p-fluor-fenil)-3-butenil-, a 4-(p-klór-fenil)-3-butenil- és a 2-(p-klór-fenoxi)-propilcsoport, adott esetben egy halogénatommal szubsztituált tienilcso-

port;

R^f jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, így az R^d -nél megnevezett csoportok, amelyeket egy vagy két 1 - 4 szénatomos alkil-tio- vagy 1 - 4 szénatomos alkoxics csoport szubsztituálhat,

5 - 6 tagu telített vagy egy telítetlen kötést tartalmazó olyan gyűrű, amely a szénatomokon, mint gyűrűtagokon kívül még egy oxigénatomot, egy kénatomot vagy egy szulfoxid- vagy szulfoncsoportot tartalmazhat, előnyösen tetrahidropiránil-, dihidropiránil- és tetrahidrotiopiránilcsoport, és amely gyűrűt még egy-három halogénatom, hidroxil-, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil-, 1 - 4 szénatomos alkoxi- és 1 - 4 szénatomos alkil-tiocsoport szubsztituálhat,

10 tagu telített vagy egy telítetlen kötést tartalmazó olyan heterociklusos csoport, amely két nem szomszédos oxigén- vagy kénatomot tartalmaz, és amelyet egy-három 1 - 4 szénatomos alkilcsoport és/vagy metoxics csoport szubsztituálhat,

olyan fenil-, piridil-, tiazolil-, pirazolil-, pirrolil- vagy izoxazolilcsoport, amelyet egy-három halogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil-, 1 - 4 szénatomos alkoxi-, 1 - 4 szénatomos alkil-tio-, 3 - 6 szénatomos alkenil-oxi-, 3 - 6 szénatomos alkinil-oxi-, az alkoxirészben 1 - 4 szénatomos és az alkilrészben 1 - 3 szénatomos alkoxi-alkil-, alkoxirészenként 1 - 4 szénatomos és az alkilrészben 1 - 3 szénatomos dialkoxi-alkil-, formil- vagy benzoil-aminocsoport szubsztituálhat;

- R^g hidrogénatomot, hidroxicsoportot vagy ha R^f jelentése 1 - 6 szénatomos alkilcsoport, úgy 1 - 6 szénatomos alkilcsoportot, előnyösen hidrogénatomot jelent;
- R^h jelentése hidrogén-, halogénatom, cianocsoport, az alkoxi-részben 1 - 4 szénatomos alkoxi-karbonilcsoport vagy 1 - 4 szénatomos alkil-ketoximcsoport, előnyösen hidrogénatom;
- R^i hidrogénatomot vagy ekvivalensnyi, a mezőgazdaságban alkalmazható kationt jelent.

Ezeket a vegyületeket a szakirodalom (lásd például EP-A 228 598, EP-A 230 235, EP-A 238 021, EP-A 368 227, US-A 4 432 786, DE-A 24 39 104, DE-A 40 14 986 és DE-A 40 33 423) szintén mint herbicid hatóanyagokat ismerteti, és ezek főleg a kétszikű haszonnövények és a nem a Gramineae családkhoz tartozó fűvek között szolgálnak a fű féle gyomnövények leküzdésére. A szubsztituensek szerkezetétől és az alkalmazás dózisától függően az ebbe a csoportba tartozó vegyületeket felhasználhatjuk a fű féle gyomnövények szelektív leküzdésére is a Gramineae családkba tartozó haszonnövények, így a búza és a rizs között.

Olyan (IX) általános képletű ciklohexenonszármazékokat, amelyek képletében R^e adott esetben szubsztituált alkil- vagy alkenil-fenilcsoportot, például butil- vagy butenil-fenilcsoportot jelent, önmagában ismert módon állíthatunk elő a már ismert (X) általános képletű származékoknak (lásd EP-A 80 301, EP-A 125 094, EP-A 142 741, US-A 4 249 937, EP-A 137 174 és EP-A 177 913) a (XI) általános képletű hidroxilaminszármazékokkal (lásd Houben-Weyl, 10/1 kötet, 1181. oldaltól) való reakciójával (lásd EP-A 169 521).

A reakciót célszerűen heterogén fázisban, oldószerben, $\sim 80^\circ\text{C}$ alatti hőmérsékleten, bázis jelenlétében hajtjuk végre, a (XI) általános képletű hidroxilaminszármazékot hidroxilammónium sóként alkalmazva.

A reakcióhoz alkalmas bázisok az alkálifém- vagy alkáliföldfém-karbonátok, -hidrogén-karbonátok, -acetátok, -alkoholátok vagy -oxidok, főleg a nátrium-hidroxid, kálium-hidroxid, magnézium-oxid vagy a kalcium-oxid. Ezenkívül szerves bázisokat, így piridint vagy tercier aminokat is alkalmazhatunk. A bázist az ammóniumvegyületre vonatkoztatva például 0,5 - 2 mólekvalensnyi mennyiségben adjuk a reakcióelegyhez.

A reakcióban oldószerként szerepelhetnek például a dimetil-szulfoxid, az alkoholok, így a metanol, etanol és izopropanol, az aromás szénhidrogének, így a benzol és a toluol, a klórozott szénhidrogének, így a kloroform és a diklór-etán, az alifás szénhidrogének, így a hexán és a ciklohexán, az észterek, így az etil-acetát, valamint az éterek, így a dietil-éter, dioxán és a tetrahidrofurán. Előnyös a reakciót metanolban, nátrium-hidrogén-karbonátnak, mint bázisnak a jelenlétében végrehajtani.

A reakció néhány óra múlva befejeződik. A terméket a reakcióelegyből úgy különíthetjük el, hogy például a reakcióelegyet bepároljuk, a bepárlási maradékot metilén-diklorid/víz kétfázisu elegyével felvesszük, és az oldószert vákuumban lehajtjuk.

A reakcióhoz azonban közvetlenül a szabad hidroxilamin bázist is felhasználhatjuk, például vizes oldata formájában; és a (X) általános képletű vegyülethez felhasznált ol-

dószertől függően egy- vagy kétfázisú reakcióelegyet nyerünk.

Ehhez a reakcióváltozathoz megfelelő oldószerek például az alkoholok, így a metanol, etanol, izopropanol és a ciklohexanol, az adott esetben klórozott, alifás és aromás szénhidrogének, így a hexán, ciklohexán, metilén-diklorid, toluol és a diklór-etán, az észterek, így az etil-acetát, a nitrilek, így az acetonitril valamint a gyűrűs éterek, így a dioxán és a tetrahydrofuran.

A (IX) általános képletű vegyületek alkálifém sóit úgy nyerhetjük, hogy a 3-hidroxivegyületet vízben vagy szerves oldószerben, így metanolban, etanolban, acetonban és toluolban nátrium- vagy kálium-hidroxiddal illetve -alkoholáttal reagáltatjuk.

A többi fém só, így a mangán, réz, cink, vas, kalcium, magnézium és bárium só a szokásos módon állíthatjuk elő az illető vegyület nátrium sójából, és ugyanígy az ammónium és foszfónium sókat ammóniával, ammónium-, foszfónium-, szulfónium- vagy szulfoxónium-hidroxidokkal nyerjük.

(X) általános képletű vegyületeket például (XII) általános képletű ciklohexán-1,3-dionszármazékokból - a képletben Z hidrogénatomot vagy metoxi-karbonilcsoportot és R^S hidrogénatomot jelent - ismert módszerekkel állíthatunk elő (lásd Tetrahedron Letters 2491 (1975)).

Úgy is eljárhatunk, hogy a (X) általános képletű vegyületet az enolészteren, mint köztiterméken keresztül állítjuk elő, amelyet (XII) általános képletű vegyületnek, bázis jelenlétében, savkloriddal való reakciójával nyerünk, és amit aztán bizonyos imidazol- vagy piridinszármazékokkal átrende-

zódási reakcióban reagáltatunk (lásd JP-OS 79/063 052), a [B] reakcióvázlat szerint.

Ismert kiindulási vegyületek ismert átalakítási reakcióival nyerjük a (XII) általános képletű vegyületeket.

Olyan (XI) általános képletű hidroxilaminszármazékokat, amelyek képletében R^e adott esetben szubsztituált fenil-butilcsoportot jelent, a [C] reakcióvázlat szerint állítunk elő.

Eszerint

- a./ (XIII) általános képletű gyűrűs hidroxí-imideket alkalmas fenil-butil-halogeniddel alkilezünk, és a kapott termékről például hidrazinnal vagy etanol-aminnal lehasítjuk a védőcsoportot az EP-A-244 786 számú szabadalmi irat példával analóg módon illetve a Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie" X/1. kötet 1152. oldalától szerint.
- b./ N-/(4-fenil-butenil)-oxi/-ftálimidszármazékokat, amelyeknek az előállítását a DE-A 38 38 310 számú szabadalmi irat ismerteti, alkalmas katalizátorral, így például palládium/aktívszén katalizátorral, a megfelelő közömbös oldószerben, így például metanolban, tetrahidrofuranban vagy dioxánban hidrogénezünk, majd a védőcsoportot a fentiek szerint lehasítjuk.

A hidrogénezést előnyösen 20 °C-tól az alkalmazott oldószer forráspontjáig terjedő hőmérsékleten, főleg szobahőmérsékleten, az erre a célra szokásos technikával hajtjuk végre, légköri nyomáson, túlnyomáson vagy részleges vákuumban. Előnyös nyomástartomány az 1 - 10, főleg az 1 - 2 bar.

A $[C]$ reakcióvázlat képletében Hal halogénatomot, Ph adott esetben szubsztituált fenilcsoportot jelent, és D például a következőket jelentheti:

etilén-, vinilén-, o-fenilén-, 2,3-piridindiil-, 1-ciklohexén-1,2-ilén-, 4-ciklohexén-1,2-ilén- és trimetiléncsoport.

c./ Az olyan (XI) általános képletű hidroxilaminszármazékok szintézisét, amelyek képletében R^e adott esetben szubsztituált fenil-butenilcsoportot jelent, és a csoportban a Ph-val jelölt fenilcsoport maga is szubsztituált lehet, a $[D]$ reakcióvázlat mutatja. Eszerint a kiindulási vegyületként szolgáló anilinszármazékot diazotáljuk, és a kapott diazónium só-t kapcsolási reakcióban reagáltatjuk a (XIV) általános képletű megfelelően szubsztituált butadiénnel. Az így nyert (XVa) és (XVb) általános képletű termékekegyet (XIII) általános képletű hidroxilaminszármazékkal reagáltatva nyerjük a (XVI) általános képletű védett hidroxilaminszármazékot, amiből aztán 2-amino-etanollal szabadítjuk fel a (XI') általános képletű hidroxilaminszármazékot.

A $[D]$ reakcióvázlat képleteiben Ph és D jelentése a $[C]$ reakcióvázlatnál megadott, Hal jelentése halogénatom, előnyösen klóratom, R^j , R^k és R^l pedig egymástól függetlenül hidrogénatomot, 1 - 3 szénatomos alkilcsoportot és/vagy halogénatomot jelent.

A (XI) általános képletű hidroxilaminszármazékok fenti szintéziséhez szükséges (XVa) általános képletű halogenideket a szakirodalomból ismert eljárások segítségével nyerjük, mint a (XVa) és a (XVb) általános képletű vegyületek

elegyét, például úgy, hogy az aromás és a heteroaromás anilinszármazékok diazónium sóit diénekkal reagáltatjuk. A reakció alkalmazási területét lásd: Organic Reactions 11 (1960) 189. illetve 24(1976) 225.

A (XVa) és (XVb) általános képletű izomer halogenideknek a (XIII) általános képletű gyűrűs hidroximiiddel való kapcsolási reakciója során kizárólag a (XVI) általános képletű gyűrűs imidéterek keletkeznek, amelyekből a nitrogénatom védőcsoportjának lehasítása után a (XI) általános képletű hidroxilaminszármazékokat nyerjük.

A (XIII) általános képletű hidroximiiddel való reakciót (a. és c. szintézisút) savmegkötőszernek és oldószernek a jelenlétében hajtjuk végre. Költségmegtakarítási okokból (XIII) általános képletű hidroximideként előnyösen N-hidroxiftalimidet alkalmazunk.

A reakcióban savmegkötőszerként használhatók az alkálifém-karbonátok, így a kálium- vagy a nátrium-karbonát, az alkálifém-hidrogén-karbonátok, így a kálium- és nátrium-hidrogén-karbonát, a tercier aminok, így a trimetil- és a trietil-amin, a bázikus heterociklusos vegyületek, így a piridin. Költségmegtakarítási okokból előnyösen kálium- és nátrium-karbonátot alkalmazunk.

A reakcióban oldószerként szerepelhetnek az aprotikus, dipoláros szerves oldószerek, így például a dimetil-formamid, a dimetil-szulfoxid és/vagy a szulfolán.

Továbbá az alkilezési reakciót kétfázisú reakcióelggyben, fázistranszfer katalizátor jelenlétében is végrehajthatjuk. Az ehhez a reakcióhoz használt szerves oldósze-

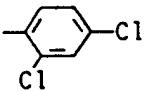
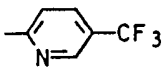
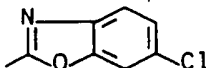
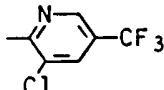
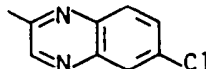
rek vízzel nem elegyedő oldószerek, ilyenek például a szénhidrogének vagy a klórozott szénhidrogének. Fázistranszfer katalizátorként kvaterner ammónium és foszfónium sókat alkalmazhatunk.

A (XVI) általános képletű gyűrűs imidéterek hasítása alkanol-aminokkal történik, az EP-A 244 786 számi szabadalmi íratban ismertetett eljárással analóg módon. Az így nyert (XI) általános képletű hidroxilaminszármazékokat a reakcióelegyből mint szabad bázisokat vagy savakkal való lecsapásuk után, mint sókat különíthetjük el. Jól kristályosodó sókat nyerünk, ha a bázisokat oxálsavval reagáltatjuk.

Az alábbi 1. táblázatban példaszerűen sorolunk fel olyan herbicid hatású (VIII) általános képletű heteroaril-oxi- illetve aril-oxi-fenoxi-ecetsavszármazékokat, amelyekkel szemben a haszonnövények tűrőképességét az (I) vagy (I') általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékok fokozhatják.

1. táblázat

(VIII) általános képletű vegyületek

Szám	R ^a	R ^b	R ^c	Szakirodalom
1.01		CH ₃	CH ₃	DE-A 22 23 894
1.02		n-C ₄ H ₉	CH ₃	BE-A 868 875
1.03		C ₂ H ₅	CH ₃	BE-A 858 618
1.04		CH ₃	CH ₃	BE-A 868 875
1.05		C ₂ H ₅	CH ₃	DE-A 30 04 770

Az alábbi 2. - 13. táblázatban példaszerűen sorolunk fel olyan herbicid hatású (IX) általános képletű ciklohexenonszármazékokat, amelyekkel szemben a haszonnövények tűrőképességét az (I) vagy (I') általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékok fokozhatják.

2. táblázat

Olyan (IX) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R^g , R^h és R^i hidrogénatomokat jelentenek, és R^e jelentése olyan 2-fenoxi-etilcsoport, amelyben a fenilgyűrű egy vagy több X szubsztituenst tartalmazhat.

Szám	R^d	R^f	X	^1H -NMR, δ (ppm); o.p. ($^{\circ}C$)
2.01	etil	tetrahidropirán-3-il	-	42- 45
2.02	propil	tetrahidropirán-3-il	-	3, 90 (m, 2H), 4, 20 (t, 2H), 4, 40 (m, 2H), 6, 80-7, 00 (m, 3H), 7, 13-7, 37 (m, 2H)
2.03	etil	tetrahidropirán-4-il	-	106-107
2.04	propil	tetrahidropirán-4-il	-	72- 73
2.05	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	52- 55
2.06	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	92
2.07	etil	tetrahidropirán-3-il	2-F	76- 78
2.08	propil	tetrahidropirán-3-il	2-F	72- 77
2.09	etil	tetrahidropirán-4-il	2-F	121-125
2.10	propil	tetrahidropirán-4-il	2-F	103-107
2.11	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-F	82- 86
2.12	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-F	81- 85
2.13	etil	tetrahidropirán-3-il	3-F	62- 68
2.14	propil	tetrahidropirán-3-il	3-F	3, 90 (m, 2H), 4, 20 (t, 2H), 4, 40 (m, 2H) 6, 70 (m, 3H), 7, 25 (m, 1H), 103-109
2.15	etil	tetrahidropirán-4-il	3-F	

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
2.16	propil	tetrahidropirán-4-il	3-F	73- 79
2.17	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-F	4, 20 (t, 2H), 4, 40 (m, 2H) 6, 70 (m, 3H), 7, 25 (m, 1H)
2.18	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-F	
2.19	etil	tetrahidropirán-3-il	4-F	64- 67
2.20	propil	tetrahidropirán-3-il	4-F	70- 72
2.21	etil	tetrahidropirán-4-il	4-F	101-103
2.22	propil	tetrahidropirán-4-il	4-F	107-109
2.23	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	105-108
2.24	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	82- 84
2.25	etil	tetrahidropirán-3-il	2-Cl	74- 80
2.26	propil	tetrahidropirán-3-il	2-Cl	67- 71
2.27	etil	tetrahidropirán-4-il	2-Cl	4, 00 (m, 2H), 4, 27 (t, 2H), 4, 47 (m, 2H), 7, 20 (t, 1H), 7, 37 (d, 1H)
2.28	propil	tetrahidropirán-4-il	2-Cl	68- 72
2.29	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-Cl	74- 78
2.30	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-Cl	72-78
2.31	etil	tetrahidropirán-3-il	3-Cl	
2.32	propil	tetrahidropirán-3-il	3-Cl	
2.33	etil	tetrahidropirán-4-il	3-Cl	
2.34	propil	tetrahidropirán-4-il	3-Cl	

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
2.35	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-Cl	
2.36	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-Cl	3,93 (m, 2H), 4,20 (t, 2H), 4,43 (m, 2H),
2.37	etil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	6,90 (m, 2H), 7,25 (m, 2H)
2.38	propil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,93 (m, 2H), 4,20 (t, 2H), 4,43 (m, 2H),
				6,90 (m, 2H), 7,25 (m, 2H)
2.39	etil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	116-118
2.40	propil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	104-106
2.41	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	74-77
2.42	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	86-88
2.43	etil	tetrahidropirán-3-il	2-CF ₃	
2.44	propil	tetrahidropirán-3-il	2-CF ₃	
2.45	etil	tetrahidropirán-4-il	2-CF ₃	
2.46	propil	tetrahidropirán-4-il	2-CF ₃	
2.47	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-CF ₃	
2.48	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-CF ₃	
2.49	etil	tetrahidropirán-3-il	3-CF ₃	
2.50	propil	tetrahidropirán-3-il	3-CF ₃	
2.51	etil	tetrahidropirán-4-il	3-CF ₃	
2.52	propil	tetrahidropirán-4-il	3-CF ₃	
2.53	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-CF ₃	

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
2.54	propil	tetrahidrotiopirán-3-il		
2.55	etil	tetrahidropirán-3-il		72- 77
2.56	propil	tetrahidropirán-3-il		3, 90 (m, 2H), 4, 27 (t, 2H), 4, 47 (m, 2H) 7, 00 (d, 2H), 7, 55 (d, 2H)
2.57	etil	tetrahidropirán-4-il		90- 94
2.58	propil	tetrahidropirán-4-il		73- 79
2.59	etil	tetrahidrotiopirán-3-il		
2.60	propil	tetrahidrotiopirán-3-il		4, 27 (t, 2H), 4, 47 (m, 2H), 7, 00 (d, 2H) 7, 55 (d, 2H)
2.61	etil	tetrahidropirán-3-il		73- 75
2.62	propil	tetrahidropirán-3-il		69- 73
2.63	etil	tetrahidropirán-4-il		4, 00 (m, 2H), 4, 25 (t, 2H), 4, 45 (t, 2H) 6, 87 (d, 1H), 7, 17 (d, 1H), 7, 37 (d, 1H)
2.64	propil	tetrahidropirán-4-il		4, 00 (m, 2H), 4, 25 (t, 2H), 4, 45 (t, 2H) 6, 87 (d, 1H), 7, 17 (d, 1H), 7, 37 (d, 1H)
2.65	etil	tetrahidrotiopirán-3-il		4, 25 (t, 2H), 4, 45 (t, 2H), 6, 87 (d, 1H) 7, 17 (d, 1H), 7, 37 (d, 1H)
2.66	propil	tetrahidrotiopirán-3-il		4, 25 (t, 2H), 4, 45 (t, 2H), 6, 87 (d, 1H) 7, 17 (d, 1H), 7, 37 (d, 1H)
2.67	etil	tetrahidropirán-3-il		90- 93
2.68	propil	tetrahidropirán-3-il		83- 87

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
2.69	etil	tetrahidropirán-4-il	2,4,6-Cl ₃	79-82
2.70	propil	tetrahidropirán-4-il	2,4,6-Cl ₃	4,00 (m,2H), 4,27 (t,2H), 4,45 (m,2H), 7,32 (s,2H)
2.71	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2,4,6-Cl ₃	105-108
2.72	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2,4,6-Cl ₃	4,27 (t,2H), 4,45 (m,2H), 7,82 (s,2H)
2.73	etil	tetrahidropirán-3-il	4-NO ₂	3,90 (m,2H), 4,32 (m,2H), 4,50 (m,2H), 7,00 (d,2H), 8,20 (d,2H)
2.74	propil	tetrahidropirán-3-il	4-NO ₂	3,90 (m,2H), 4,32 (m,2H), 4,50 (m,2H), 7,00 (d,2H), 8,20 (d,2H)
2.75	etil	tetrahidropirán-4-il	4-NO ₂	126-129
2.76	propil	tetrahidropirán-4-il	4-NO ₂	138-141
2.77	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-NO ₂	4,32 (m,2H), 4,50 (m,2H), 7,00 (d,2H), 8,20 (d,2H)
2.78	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-NO ₂	4,32 (m,2H), 4,50 (m,2H), 7,00 (d,2H), 8,20 (d,2H)

3. táblázat

Olyan (IX) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R^e , R^h és R^i hidrogénatomokat jelentenek, és R^e jelentése olyan 2-fenoxi-propilcsoport, amelyben a fenilgyűrű egy X szubsztituenszt tartalmazhat.

Szám	R^d	R^f	X	$^1\text{H-NMR}, \delta(\text{ppm}); \text{o.p. } (^\circ\text{C})$
3.01	etil	tetrahidropirán-3-il	-	
3.02	propil	tetrahidropirán-3-il	-	
3.03	etil	tetrahidropirán-4-il	-	
3.04	propil	tetrahidropirán-4-il	-	
3.05	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	
3.06	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	
3.07	etil	tetrahidropirán-3-il	4-F	
3.08	propil	tetrahidropirán-3-il	4-F	
3.09	etil	tetrahidropirán-4-il	4-F	
3.10	propil	tetrahidropirán-4-il	4-F	
3.11	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	
3.12	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	
3.13	etil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	
3.14	propil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	
3.15	etil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	1,35 (m, 3H), 4,05-4,30 (m, 2H), 4,60 (m, 1H), 6,80-7,40 (m, 4H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ (ppm); o.p. (°C)
3.16	propil	tetrahidropirán-4-il	4-cl	1,35 (m,3H), 4,05-4,30 (m,2H), 4,60 (m,1H), 6,80-7,40 (m,4H)
3.17	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-cl	1,35 (m,3H), 4,05-4,25 (m,2H), 4,60 (m,1H), 6,80-7,40 (m,4H)
3.18	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-cl	1,35 (m,3H), 4,05-4,30 (m,2H), 4,60 (m,1H), 6,80-7,40 (m,4H)

4. táblázat

Olyan (IX) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R^g , R^h és R^i hidrogénatomokat jelentenek, és R^e jelentése olyan 2-(fenil-tio)-etilcsoport, amelyben a fenilgyűrű egy vagy több X szubsztituenst tartalmazhat.

Szám	R^d	R^f	X	^1H -NMR, δ (ppm); o.p. ($^{\circ}C$)
4.01	etil	tetrahidropirán-3-il	-	3,90 (m, 2H), 4,23 (t, 2H), 7,17-7,43 (m, 5H)
4.02	propil	tetrahidropirán-3-il	-	65
4.03	etil	tetrahidropirán-4-il	-	3,97 (m, 2H), 4,23 (t, 2H), 7,17-7,43 (m, 5H)
4.04	propil	tetrahidropirán-4-il	-	3,97 (m, 2H), 4,23 (t, 2H), 7,17-7,43 (m, 5H)
4.05	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,23 (t, 2H), 7,17-7,43 (m, 5H)
4.06	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,23 (t, 2H), 7,17-7,43 (m, 5H)
4.07	etil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,90 (m, 2H), 4,17 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,40 (m, 2H)
4.08	propil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,90 (m, 2H), 4,17 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,40 (m, 2H)
4.09	etil	tetrahidropirán-4-il	4-F	4,00 (m, 2H), 4,17 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,40 (m, 2H)
4.10	propil	tetrahidropirán-4-il	4-F	4,00 (m, 2H), 4,17 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,40 (m, 2H)
4.11	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	4,17 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,40 (m, 2H),
4.12	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	4,17 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,40 (m, 2H),
4.13	etil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	71- 75

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ (ppm); o.p. (°C)
4.14	propil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	63- 65
4.15	etil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	4, 00 (m, 2H), 4, 20 (t, 2H), 7, 30 (m, 4H)
4.16	propil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	4, 00 (m, 2H), 4, 20 (t, 2H), 7, 30 (m, 4H)
4.17	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	4, 20 (t, 2H), 7, 30 (m, 4H)
4.18	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	4, 20 (t, 2H), 7, 30 (m, 4H)
4.19	etil	tetrahidropirán-3-il	2-Cl	3, 90 (m, 2H), 4, 25 (t, 2H), 7, 10-7, 50 (m, 4H)
4.20	propil	tetrahidropirán-3-il	2-Cl	3, 90 (m, 2H), 4, 25 (t, 2H), 7, 10-7, 50 (m, 4H)
4.21	etil	tetrahidropirán-4-il	2-Cl	4, 00 (m, 2H), 4, 25 (t, 2H), 7, 10-7, 50 (m, 4H)
4.22	propil	tetrahidropirán-4-il	2-Cl	4, 00 (m, 2H), 4, 25 (t, 2H), 7, 10-7, 50 (m, 4H)
4.23	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-Cl	4, 25 (t, 2H) 7, 10-7, 50 (m, 4H)
4.24	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-Cl	4, 25 (t, 2H) 7, 10-7, 50 (m, 4H)
4.25	etil	tetrahidropirán-3-il	2, 6-Cl ₂	3, 90 (m, 2H) 4, 20 (t, 2H), 7, 20 (t, 1H) 7, 40 (d, 2H)
4.26	propil	tetrahidropirán-3-il	2, 6-Cl ₂	3, 90 (m, 2H) 4, 20 (t, 2H), 7, 20 (t, 1H) 7, 40 (d, 2H)
4.27	etil	tetrahidropirán-4-il	2, 6-Cl ₂	61- 64

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ (ppm); o.p. (°C)
4.28	propil	tetrahidropirán-4-il	2,6-Cl ₂	4,00 (m, 2H) 4,20 (t, 2H), 7,20 (t, 1H) 7,40 (d, 2H)
4.29	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2,6-Cl ₂	4,20 (t, 2H) 7,20 (t, 2H), 7,40 (d, 2H)
4.30	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2,6-Cl ₂	4,20 (t, 2H) 7,20 (t, 2H), 7,40 (d, 2H)

5. táblázat

Olyan (IX) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R^g , R^h és R^i hidrogénatomokat jelentenek, és R^e jelentése olyan 3-fenoxi-propilcsoport, amelyben a fenilgyűrű egy X szubsztituenszt tartalmazhat.

Szám	R^d	R^f	X	$^1H-NMR, \delta (ppm); o.p. (^{\circ}C)$
5.01	etil	tetrahidropirán-3-il	-	3,90 (m, 2H), 4,03 (t, 2H), 4,23 (t, 2H), 6,90 (m, 3H), 7,27 (m, 2H)
5.02	propil	tetrahidropirán-3-il	-	3,90 (m, 2H), 4,03 (t, 2H), 4,23 (t, 2H), 6,90 (m, 3H), 7,27 (m, 2H)
5.03	etil	tetrahidropirán-4-il	-	3,97 (m, 2H), 4,03 (t, 2H), 4,23 (t, 2H), 6,90 (m, 3H), 7,27 (m, 2H)
5.04	propil	tetrahidropirán-4-il	-	3,97 (m, 2H), 4,03 (t, 2H), 4,23 (t, 2H), 6,90 (m, 3H), 7,27 (m, 2H)
5.05	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,03 (t, 2H), 4,23 (t, 2H), 6,90 (m, 3H), 7,27 (m, 2H)
5.06	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,03 (t, 2H), 4,23 (t, 2H), 6,90 (m, 3H), 7,27 (m, 2H)
5.07	etil	tetrahidropirán-3-il	2-F	3,90 (m, 2H), 4,10 (t, 2H), 4,27 (t, 2H), 6,80-7,15 (m, 4H)
5.08	propil	tetrahidropirán-3-il	2-F	3,90 (m, 2H), 4,10 (t, 2H), 4,27 (t, 2H), 6,80-7,15 (m, 4H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
5.09	etil	tetrahidropirán-4-il	2-F	4,00 (m,2H), 4,10 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,80-7,15 (m,4H)
5.10	propil	tetrahidropirán-4-il	2-F	76-80 4,10 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,80-7,15 (m,4H),
5.11	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-F	4,10 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,80-7,15 (m,4H),
5.12	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-F	3,90 (m,2H), 4,05 (t,2H), 4,27 (t,2H),
5.13	etil	tetrahidropirán-3-il	3-F	6,67 (m,3H), 7,23 (m,1H)
5.14	propil	tetrahidropirán-3-il	3-F	3,90 (m,2H), 4,05 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,67 (m,3H), 7,23 (m,1H)
5.15	etil	tetrahidropirán-4-il	3-F	3,90-4,10 (m,4H), 4,27 (t,2H), 6,67 (m,3H), 7,23 (m,1H)
5.16	propil	tetrahidropirán-4-il	3-F	3,90-4,10 (m,4H), 4,27 (t,2H), 6,67 (m,3H), 7,23 (m,1H)
5.17	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-F	4,05 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,67 (m,3H) 7,23 (m,1H)
5.18	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-F	4,05 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,67 (m,3H) 7,23 (m,1H)
5.19	etil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,90 (m,2H), 4,03 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,90 (m,2H), 7,00 (m,2H)
5.20	propil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,90 (m,2H), 4,03 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,90 (m,2H), 7,00 (m,2H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
5.21	etil	tetrahidropirán-4-il	4-F	3,90-4,06 (m,4H), 4,23 (t,2H), 6,90 (m,2H), 7,00 (m,2H)
5.22	propil	tetrahidropirán-4-il	4-F	3,90-4,06 (m,4H), 4,28 (t,2H), 6,90 (m,2H), 7,00 (m,2H)
5.23	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	4,03 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,90 (m,2H), 7,00 (m,2H)
5.24	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	4,03 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,90 (m,2H), 7,00 (m,2H)
5.25	etil	tetrahidropirán-3-il	2-Cl	
5.26	propil	tetrahidropirán-3-il	2-Cl	
5.27	etil	tetrahidropirán-4-il	2-Cl	
5.28	propil	tetrahidropirán-4-il	2-Cl	
5.29	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-Cl	
5.30	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-Cl	
5.31	etil	tetrahidropirán-3-il	3-Cl	3,90 (m,2H), 4,06 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,77 (m,1H), 6,90 (m,2H), 7,17 (m,1H)
5.32	propil	tetrahidropirán-3-il	3-Cl	3,90 (m,2H), 4,06 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,77 (m,1H), 6,90 (m,2H), 7,17 (m,1H)
5.33	etil	tetrahidropirán-4-il	3-Cl	3,90-4,10 (m,4H), 4,27 (t,2H), 6,77 (m,1H), 6,90 (m,2H), 7,17 (m,1H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
5.34	propil	tetrahidropirán-4-il	3-Cl	3,90-4,10 (m,4H), 4,27 (t,2H), 6,77 (m,1H), 6,90 (m,2H), 7,17 (m,1H)
5.35	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-Cl	4,06 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,77 (m,1H), 6,90 (m,2H), 7,17 (m,1H)
5.36	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-Cl	4,06 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,77 (m,1H), 6,90 (m,2H), 7,17 (m,1H)
5.37	etil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,90 (m,2H), 4,03 (t,2H), 4,23 (t,2H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)
5.38	propil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,90 (m,2H), 4,03 (t,2H), 4,23 (t,2H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)
5.39	etil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	3,90-4,09 (m,4H), 4,23 (t,2H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)
5.40	propil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	3,90-4,09 (m,4H), 4,23 (t,2H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)
5.41	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	4,03 (t,2H), 4,23 (t,2H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)
5.42	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	4,03 (t,2H), 4,23 (t,2H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)
5.43	etil	tetrahidropirán-3-il	4-NO ₂	3,90 (m,2H), 4,20 (t,2H), 4,28 (t,2H), 6,93 (d,2H), 8,20 (d,H)



6. táblázat

Olyan (IX) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R^g, R^h és Rⁱ hidrogénatomokat jelentenek, és R^e jelentése olyan 3-(fenil-tio)-propilcsoport, amelyben a fenilgyűrű egy vagy több X szubsztituenst tartalmazhat.

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
6.01	etil	tetrahidropirán-3-il	-	3,90 (m,2H), 4,17 (t,2H), 7,10-7,40 (m,5H)
6.02	propil	tetrahidropirán-3-il	-	3,90 (m,2H), 4,17 (t,2H), 7,10-7,40 (m,5H)
6.03	etil	tetrahidropirán-4-il	-	4,00 (m,2H), 4,17 (t,2H), 7,10-7,40 (m,5H)
6.04	propil	tetrahidropirán-4-il	-	4,00 (m,2H), 4,17 (t,2H), 7,10-7,40 (m,5H)
6.05	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,17 (t,2H), 7,10-7,40 (m,5H)
6.06	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,17 (t,2H), 7,10-7,40 (m,5H)
6.07	etil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,90 (m,2H), 4,17 (t,2H), 7,00 (t,2H), 7,33 (m,2H)
6.08	propil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,90 (m,2H), 4,17 (t,2H), 7,00 (t,2H), 7,33 (m,2H)
6.09	etil	tetrahidropirán-4-il	4-F	4,00 (m,2H), 4,17 (t,2H), 7,00 (t,2H), 7,33 (m,2H)
6.10	propil	tetrahidropirán-4-il	4-F	4,00 (m,2H), 4,17 (t,2H), 7,00 (t,2H), 7,33 (m,2H)
6.11	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	4,17 (t,2H), 7,00 (t,2H), 7,33 (m,2H)
6.12	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	4,17 (t,2H), 7,00 (t,2H), 7,33 (m,2H)
6.13	etil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,90 (m,2H), 4,17 (t,2H), 7,27 (s,4H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
6.14	propil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,90 (m, 2H), 4,17 (t, 2H), 7,27 (s, 4H)
6.15	etil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	4,00 (m, 2H), 4,17 (t, 2H), 7,27 (s, 4H)
6.16	propil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	4,00 (m, 2H), 4,17 (t, 2H), 7,27 (s, 4H)
6.17	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	4,17 (t, 2H), 7,27 (s, 4H)
6.18	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	4,17 (t, 2H), 7,27 (s, 4H)
6.19	etil	tetrahidropirán-3-il	2-Cl	3,90 (m, 2H), 4,20 (t, 2H), 7,07-7,40 (m, 4H)
6.20	propil	tetrahidropirán-3-il	2-Cl	3,90 (m, 2H), 4,20 (t, 2H), 7,07-7,40 (m, 4H)
6.21	etil	tetrahidropirán-4-il	2-Cl	4,00 (m, 2H), 4,20 (t, 2H), 7,07-7,40 (m, 4H)
6.22	propil	tetrahidropirán-4-il	2-Cl	4,00 (m, 2H), 4,20 (t, 2H), 7,07-7,40 (m, 4H)
6.23	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-Cl	4,20 (t, 2H), 7,07-7,40 (m, 4H)
6.24	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-Cl	4,20 (t, 2H), 7,07-7,40 (m, 4H)
6.25	etil	tetrahidropirán-3-il	3-Cl	3,90 (m, 2H), 4,20 (t, 2H), 7,17 (m, 3H) 7,30 (m, 1H)
6.26	propil	tetrahidropirán-3-il	3-Cl	3,90 (m, 2H), 4,20 (t, 2H), 7,17 (m, 3H) 7,30 (m, 1H)
6.27	etil	tetrahidropirán-4-il	3-Cl	4,00 (m, 2H), 4,20 (t, 2H), 7,17 (m, 3H) 7,30 (m, 1H)
6.28	propil	tetrahidropirán-4-il	3-Cl	4,00 (m, 2H), 4,20 (t, 2H), 7,17 (m, 3H) 7,30 (m, 1H)
6.29	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-Cl	4,20 (t, 2H), 7,17 (m, 3H), 7,30 (m, 1H)
6.30	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-Cl	4,20 (t, 2H), 7,17 (m, 3H), 7,30 (m, 1H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ (ppm); o.p. (°C)
6.31	etil	tetrahidropirán-3-il	2,5-Cl ₂	3,90 (m,2H), 4,20 (t,2H), 7,07 (dd,1H), 7,20 (d,1H) 7,30 (d,1H)
6.32	propil	tetrahidropirán-3-il	2,5-Cl ₂	3,90 (m,2H), 4,20 (t,2H), 7,07 (dd,1H), 7,20 (d,1H) 7,30 (d,1H)
6.33	etil	tetrahidropirán-4-il	2,5-Cl ₂	4,00 (m,2H), 4,20 (t,2H), 7,07 (dd,1H), 7,20 (d,1H) 7,30 (d,1H)
6.34	propil	tetrahidropirán-4-il	2,5-Cl ₂	4,00 (m,2H), 4,20 (t,2H), 7,07 (dd,1H), 7,20 (d,1H) 7,30 (d,1H)
6.35	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2,5-Cl ₂	4,20 (t,2H), 7,07 (dd,1H), 7,20 (d,1H) 7,30 (d,1H)
6.36	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2,5-Cl ₂	4,20 (t,2H), 7,07 (dd,1H), 7,20 (d,1H) 7,30 (d,1H)
6.37	etil	tetrahidropirán-3-il	2,6-Cl ₂	3,90 (m,2H), 4,20 (t,2H), 7,20 (t,1H) 7,40 (d,2H)
6.38	propil	tetrahidropirán-3-il	2,6-Cl ₂	3,90 (m,2H), 4,20 (t,2H), 7,20 (t,1H) 7,40 (d,2H)
6.39	etil	tetrahidropirán-4-il	2,6-Cl ₂	4,00 (m,2H), 4,20 (t,2H), 7,20 (t,1H) 7,40 (d,2H)
6.40	propil	tetrahidropirán-4-il	2,6-Cl ₂	4,00 (m,2H), 4,20 (t,2H), 7,20 (t,1H) 7,40 (d,2H)
6.41	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2,6-Cl ₂	4,20 (t,2H), 7,20 (t,1H), 7,40 (d,2H)
6.42	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2,6-Cl ₂	4,20 (t,2H), 7,20 (t,1H), 7,40 (d,2H)

7. táblázat

Olyan (IX) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R^g , R^h és R^i hidrogénatomokat jelentenek, és R^e jelentése olyan 2-(benzil-oxi)-etilcsoport, amelyben a fenilgyűrű egy X szubsztituenszt tartalmazhat.

Szám	R^d	R^f	X	^1H -NMR, δ (ppm); o.p. ($^{\circ}C$)
7.01	etil	tetrahidropirán-3-il	-	3,90 (m, 2H), 4,25 (t, 2H), 4,58 (s, 2H), 7,38 (s, 5H)
7.02	propil	tetrahidropirán-3-il	-	3,90 (m, 2H), 4,25 (t, 2H), 4,58 (s, 2H), 7,38 (s, 5H)
7.03	etil	tetrahidropirán-4-il	-	4,03 (m, 2H), 4,33 (m, 2H), 4,60 (s, 2H), 7,40 (s, 5H)
7.04	propil	tetrahidropirán-4-il	-	4,03 (m, 2H), 4,33 (m, 2H), 4,60 (s, 2H), 7,40 (s, 5H)
7.05	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,27 (m, 2H), 4,57 (s, 2H), 7,35 (s, 5H)
7.06	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,27 (m, 2H), 4,57 (s, 2H), 7,35 (s, 5H)
7.07	etil	tetrahidropirán-3-il	2-F	3,93 (m, 2H), 4,27 (m, 2H), 4,67 (s, 2H), 6,93-7,50 (m, 4H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
7.08	propil	tetrahidropirán-3-il	2-F	3,93 (m,2H), 4,27 (m,2H), 4,67 (s,2H), 6,93-7,50 (m,4H)
7.09	etil	tetrahidropirán-4-il	2-F	4,03 (m,2H), 4,27 (m,2H), 4,63 (s,2H), 6,97-7,50 (m,4H)
7.10	propil	tetrahidropirán-4-il	2-F	4,03 (m,2H), 4,27 (m,2H), 4,63 (s,2H), 6,97-7,50 (m,4H)
7.11	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-F	4,27 (m,2H), 4,67 (s,2H), 6,97-7,50 (m,4H)
7.12	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-F	4,27 (m,2H), 4,67 (s,2H), 6,97-7,50 (m,4H)
7.13	etil	tetrahidropirán-3-il	3-F	3,93 (m,2H), 4,27 (m,2H), 4,57 (s,2H), 6,90-7,15 (m,3H), 7,23-7,40 (m,1H)
7.14	propil	tetrahidropirán-3-il	3-F	3,93 (m,2H), 4,27 (m,2H), 4,57 (s,2H), 6,90-7,15 (m,3H), 7,23-7,40 (m,1H)
7.15	etil	tetrahidropirán-4-il	3-F	4,03 (m,2H), 4,25 (m,2H), 4,60 (s,2H), 6,90-7,18 (m,3H), 7,26-7,40 (m,1H)
7.16	propil	tetrahidropirán-4-il	3-F	4,03 (m,2H), 4,25 (m,2H), 4,60 (s,2H), 6,90-7,18 (m,3H), 7,26-7,40 (m,1H)
7.17	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-F	4,27 (m,2H), 4,60 (s,2H), 6,90-7,15 (m,3H), 7,23-7,40 (m,1H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
7.18	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-F	4, 27 (m, 2H), 4, 60 (s, 2H), 6, 90-7, 15 (m, 3H), 7, 23-7, 40 (m, 1H)
7.19	etil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3, 93 (m, 2H), 4, 23 (m, 2H), 4, 53 (s, 2H), 7, 00 (m, 2H), 7, 30 (m, 2H)
7.20	propil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3, 93 (m, 2H), 4, 23 (m, 2H), 4, 53 (s, 2H), 7, 00 (m, 2H), 7, 30 (m, 2H)
7.21	etil	tetrahidropirán-4-il	4-F	92
7.22	propil	tetrahidropirán-4-il	4-F	4, 00 (m, 2H), 4, 23 (m, 2H), 4, 53 (s, 2H), 7, 03 (m, 2H), 7, 30 (m, 2H)
7.23	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	4, 27 (m, 2H), 4, 53 (s, 2H), 7, 03 (m, 2H), 7, 30 (m, 2H)
7.24	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	4, 27 (m, 2H), 4, 53 (s, 2H), 7, 03 (m, 2H), 7, 30 (m, 2H)
7.25	etil	tetrahidropirán-3-il	2-Cl	
7.26	propil	tetrahidropirán-3-il	2-Cl	
7.27	etil	tetrahidropirán-4-il	2-Cl	
7.28	propil	tetrahidropirán-4-il	2-Cl	
7.29	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-Cl	
7.30	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-Cl	
7.31	etil	tetrahidropirán-3-il	3-Cl	
7.32	propil	tetrahidropirán-3-il	3-Cl	

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
7.33	etil	tetrahidropirán-4-il	3-Cl	
7.34	propil	tetrahidropirán-4-il	3-Cl	
7.35	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-Cl	
7.36	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-Cl	
7.37	etil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,93 (m,2H), 4,27 (m,2H), 4,53 (s,2H), 7,28 (m,4H)
7.38	propil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,93 (m,2H), 4,27 (m,2H), 4,53 (s,2H), 7,28 (m,4H)
7.39	etil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	67- 72
7.40	propil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	4,00 (m,2H), 4,23 (m,2H), 4,53 (s,2H), 7,28 (m,4H)
7.41	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	4,27 (m,2H), 4,53 (s,2H), 7,28 (m,4H)
7.42	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	4,27 (m,2H), 4,53 (s,2H), 7,28 (m,4H)
7.43	etil	tetrahidropirán-3-il	2-CH ₃	3,93 (m,2H), 4,23 (m,2H), 4,57 (s,2H), 7,09-7,33 (m,4H)
7.44	propil	tetrahidropirán-3-il	2-CH ₃	3,93 (m,2H), 4,23 (m,2H), 4,57 (s,2H), 7,09-7,33 (m,4H)
7.45	etil	tetrahidropirán-4-il	2-CH ₃	4,00 (m,2H), 4,23 (m,2H), 4,57 (s,2H), 7,09-7,33 (m,4H)
7.46	propil	tetrahidropirán-4-il	2-CH ₃	4,00 (m,2H), 4,23 (m,2H), 4,57 (s,2H), 7,09-7,33 (m,4H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
7.47	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-CH ₃	4,23 (m, 2H), 4,57 (s, 2H), 7,09-7,33 (m, 4H)
7.48	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-CH ₃	4,23 (m, 2H), 4,57 (s, 2H), 7,09-7,33 (m, 4H)
7.49	etil	tetrahidropirán-3-il	3-CH ₃	3,93 (m, 2H), 4,25 (m, 2H), 4,57 (s, 2H), 7,00-7,32 (m, 4H)
7.50	propil	tetrahidropirán-3-il	3-CH ₃	3,93 (m, 2H), 4,25 (m, 2H), 4,57 (s, 2H), 7,00-7,32 (m, 4H)
7.51	etil	tetrahidropirán-4-il	3-CH ₃	4,00 (m, 2H), 4,27 (m, 2H), 4,57 (s, 2H), 7,00-7,32 (m, 4H)
7.52	propil	tetrahidropirán-4-il	3-CH ₃	4,00 (m, 2H), 4,27 (m, 2H), 4,57 (s, 2H), 7,00-7,32 (m, 4H)
7.53	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-CH ₃	4,27 (m, 2H), 4,60 (s, 2H), 7,00-7,32 (m, 4H)
7.54	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-CH ₃	4,27 (m, 2H), 4,60 (s, 2H), 7,00-7,32 (m, 4H)
7.55	etil	tetrahidropirán-3-il	4-CH ₃	3,93 (m, 2H), 4,20 (m, 2H), 4,53 (s, 2H), 7,07-7,30 (m, 4H)
7.56	propil	tetrahidropirán-3-il	4-CH ₃	3,93 (m, 2H), 4,20 (m, 2H), 4,53 (s, 2H), 7,07-7,30 (m, 4H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
7.57	etil	tetrahidropirán-4-il	4-CH ₃	4,00 (m,2H), 4,23 (m,2H), 4,57 (s,2H), 7,03-7,27 (m,4H)
7.58	propil	tetrahidropirán-4-il	4-CH ₃	4,00 (m,2H), 4,23 (m,2H), 4,57 (s,2H), 7,03-7,27 (m,4H)
7.59	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-CH ₃	4,23 (m,2H), 4,57 (s,2H), 7,07-7,30 (m,4H)
7.60	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-CH ₃	4,28 (m,2H), 4,57 (s,2H), 7,07-7,30 (m,4H)
7.61	etil	tetrahidropirán-3-il	4-terc -C ₄ H ₉	3,93 (m,2H), 4,23 (m,2H), 4,53 (s,2H), 7,20-7,40 (m,4H)
7.62	propil	tetrahidropirán-3-il	4-terc -C ₄ H ₉	3,93 (m,2H), 4,23 (m,2H), 4,53 (s,2H), 7,20-7,40 (m,4H)
7.63	etil	tetrahidropirán-4-il	4-terc -C ₄ H ₉	4,00 (m,2H), 4,23 (m,2H), 4,53 (s,2H), 7,20-7,40 (m,4H)
7.64	propil	tetrahidropirán-4-il	4-terc -C ₄ H ₉	4,00 (m,2H), 4,23 (m,2H), 4,53 (s,2H), 7,20-7,40 (m,4H)
7.65	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-terc -C ₄ H ₉	4,23 (m,2H), 4,53 (s,2H), 7,20-7,40 (m,4H)
7.66	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-terc -C ₄ H ₉	4,23 (m,2H), 4,53 (s,2H), 7,20-7,40 (m,4H)

3. táblázat

Olyan (IX) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R^g , R^h és R^i hidrogénatomokat jelentenek, és R^e jelentése olyan 2-(benzil-tio)-etilcsoport, amelyben a fenilgyűrű egy X szubsztituenst tartalmazhat.

Szám	R^d	R^f	X	^1H -NMR, δ (ppm); o.p. ($^{\circ}C$)
8.01	etil	tetrahidropirán-3-il	-	3,73 (s, 2H), 3,90 (m, 2H), 4,17 (t, 2H), 7,28 (s, 5H)
8.02	propil	tetrahidropirán-3-il	-	3,73 (s, 2H), 3,90 (m, 2H), 4,17 (t, 2H), 7,28 (s, 5H)
8.03	etil	tetrahidropirán-4-il	-	3,77 (s, 2H), 4,00 (m, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,28 (s, 5H)
8.04	propil	tetrahidropirán-4-il	-	3,77 (s, 2H), 4,00 (m, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,28 (s, 5H)
8.05	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	3,80 (s, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,28 (s, 5H)
8.06	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	3,80 (s, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,28 (s, 5H)
8.07	etil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,72 (s, 2H), 3,90 (m, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,30 (m, 2H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
8.08	propil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,72 (s, 2H), 3,90 (m, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,30 (m, 2H)
8.09	etil	tetrahidropirán-4-il	4-F	63- 65 3,73 (s, 2H), 4,00 (m, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,30 (m, 2H)
8.10	propil	tetrahidropirán-4-il	4-F	3,75 (s, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,30 (m, 2H)
8.11	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	3,75 (s, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,30 (m, 2H)
8.12	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	3,75 (s, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,00 (m, 2H), 7,30 (m, 2H)
8.13	etil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,77 (s, 2H), 3,93 (m, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,30 (s, 4H)
8.14	propil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,77 (s, 2H), 3,93 (m, 2H), 4,13 (t, 2H), 7,30 (s, 4H)
8.15	etil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	3,73 (s, 2H), 4,00 (m, 2H), 4,17 (t, 2H), 7,30 (s, 4H)
8.16	propil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	3,73 (s, 2H), 4,00 (m, 2H), 4,17 (t, 2H), 7,30 (s, 4H)
8.17	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	3,73 (s, 2H), 4,13 (m, 2H), 7,30 (s, 4H)
8.18	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	3,73 (s, 2H), 4,13 (m, 2H), 7,30 (s, 4H)

9. táblázat

Olyan (IX) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R^g , R^h és R^i hidrogénatomokat jelentenek, és R^e jelentése olyan 4-fenoxi-butilcsoport, amelyben a fenilgyűrű egy vagy több X szubsztituenszt tartalmazhat.

Szám	R^d	R^f	X	^1H -NMR, δ (ppm); o.p. ($^{\circ}C$)
9.01	etil	tetrahidropirán-3-il	-	3,70-4,20 (m,6H), 6,90 (m,3H), 7,30 (m,2H)
9.02	propil	tetrahidropirán-3-il	-	3,70-4,20 (m,6H), 6,90 (m,3H), 7,30 (m,2H)
9.03	etil	tetrahidropirán-4-il	-	3,83-4,23 (m,6H), 6,90 (m,3H), 7,30 (m,2H)
9.04	propil	tetrahidropirán-4-il	-	3,83-4,23 (m,6H), 6,90 (m,3H), 7,30 (m,2H)
9.05	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,00 (bs,2H), 4,13 (bs,2H), 6,90 (m,3H), 7,30 (m,2H)
9.06	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,00 (bs,2H), 4,13 (bs,2H), 6,90 (m,3H), 7,30 (m,2H)
9.07	etil	tetrahidropirán-3-il	2-F	3,93 (m,2H), 4,00-4,20 (m,4H), 6,80-7,15 (m,4H)
9.08	propil	tetrahidropirán-3-il	2-F	3,93 (m,2H), 4,00-4,20 (m,4H), 6,80-7,15 (m,4H)
9.09	etil	tetrahidropirán-4-il	2-F	68- 72

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
9.10	propil	tetrahidropirán-4-il	2-F	3,90-4,20 (m,6H), 6,80-7,15 (m,4H)
9.11	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-F	4,00-4,20 (m,4H), 6,80-7,15 (m,4H)
9.12	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2-F	4,00-4,20 (m,4H), 6,80-7,15 (m,4H)
9.13	etil	tetrahidropirán-3-il	3-F	
9.14	propil	tetrahidropirán-3-il	3-F	
9.15	etil	tetrahidropirán-4-il	3-F	
9.16	propil	tetrahidropirán-4-il	3-F	
9.17	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-F	
9.18	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	3-F	
9.19	etil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,80-4,20 (m,6H), 6,75-7,05 (m,4H)
9.20	propil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,80-4,20 (m,6H), 6,75-7,05 (m,4H)
9.21	etil	tetrahidropirán-4-il	4-F	3,90-4,20 (m,6H), 6,75-7,05 (m,4H)
9.22	propil	tetrahidropirán-4-il	4-F	3,90-4,20 (m,6H), 6,75-7,05 (m,4H)
9.23	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	3,90-4,20 (m,4H), 6,75-7,05 (m,4H)
9.24	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	3,90-4,20 (m,4H), 6,75-7,05 (m,4H)
9.25	etil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,80-4,20 (m,6H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)
9.26	propil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,80-4,20 (m,6H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)
9.27	etil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	3,90-4,20 (m,6H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ (ppm); o.p. (°C)
9.28	propil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	3,90-4,20 (m,6H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)
9.29	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	3,90-4,20 (m,4H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)
9.30	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	3,90-4,20 (m,4H), 6,80 (m,2H), 7,20 (m,2H)
9.31	etil	tetrahidropirán-3-il	2,6-Cl ₂	3,93 (m,2H), 4,00-4,25 (m,4H), 7,00 (t,1H), 7,30 (d,2H)
9.32	propil	tetrahidropirán-3-il	2,6-Cl ₂	3,93 (m,2H), 4,00-4,25 (m,4H), 7,00 (t,1H), 7,30 (d,2H)
9.33	etil	tetrahidropirán-4-il	2,6-Cl ₂	3,90-4,25 (m,6H), 7,00 (t,1H), 7,30 (d,2H)
9.34	propil	tetrahidropirán-4-il	2,6-Cl ₂	3,90-4,25 (m,6H), 7,00 (t,1H), 7,30 (d,2H)
9.35	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	2,6-Cl ₂	4,00-4,20 (m,4H), 7,00 (t,1H), 7,30 (d,2H)
9.36	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	2,6-Cl ₂	4,00-4,20 (m,4H), 7,00 (t,1H), 7,30 (d,2H)

10. táblázat

Olyan (IX) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R^g , R^h és R^i hidrogénatomokat jelentenek, és R^e jelentése olyan 2-(fenetil-oxi)-etilcsoport, amelyben a fenilgyűrű egy X szubsztituenszt tartalmazhat.

Szám	R^d	R^f	X	$^1H-NMR, \delta(ppm); o.p. (^{\circ}C)$
10.01	etil	tetrahidropirán-3-il	-	3,90 (m, 2H), 4,20 (m, 2H), 7,25 (m, 5H)
10.02	propil	tetrahidropirán-3-il	-	3,90 (m, 2H), 4,20 (m, 2H), 7,25 (m, 5H)
10.03	etil	tetrahidropirán-4-il	-	
10.04	propil	tetrahidropirán-4-il	-	
10.05	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,20 (m, 2H), 7,25 (m, 5H)
10.06	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	4,20 (m, 2H), 7,25 (m, 5H)
10.07	etil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,90 (m, 2H), 4,17 (m, 2H), 6,93 (m, 2H), 7,13 (m, 2H)
10.08	propil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,90 (m, 2H), 4,17 (m, 2H), 6,93 (m, 2H), 7,13 (m, 2H)
10.09	etil	tetrahidropirán-4-il	4-F	
10.10	propil	tetrahidropirán-4-il	4-F	
10.11	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	4,17 (m, 2H), 6,93 (m, 2H), 7,13 (m, 2H)
10.12	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	4,17 (m, 2H), 6,93 (m, 2H), 7,13 (m, 2H)
10.13	etil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,90 (m, 2H), 4,17 (m, 2H), 7,13 (m, 4H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ (ppm); o.p. (°C)
10.14	propil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,90 (m,2H), 4,17 (m,2H), 7,13 (m,4H)
10.15	etil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	
10.16	propil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	
10.17	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	4,17 (m,2H), 7,13 (m,4H)
10.18	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	4,17 (m,2H), 7,13 (m,4H)

11. táblázat

Olyan (IX) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R^S , R^h és R^i hidrogénatomokat jelentenek, és R^e jelentése olyan 5-fenoxi-pentilcsoport, amelyben a fenilgyűrű egy X szubsztituenszt tartalmazhat.

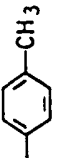
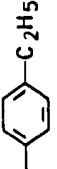
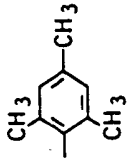
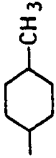
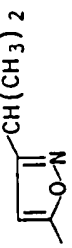
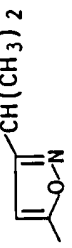
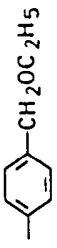
Szám	R^d	R^f	X	^1H -NMR, δ (ppm); o.p. ($^{\circ}C$)
11.01	etil	tetrahidropirán-3-il	-	3,80-4,17 (m,6H), 6,90 (m,3H), 7,27 (m,2H)
11.02	propil	tetrahidropirán-3-il	-	3,80-4,17 (m,6H), 6,90 (m,3H), 7,27 (m,2H)
11.03	etil	tetrahidropirán-4-il	-	3,90-4,17 (m,6H), 6,90 (m,3H), 7,27 (m,2H)
11.04	propil	tetrahidropirán-4-il	-	3,90-4,17 (m,6H), 6,90 (m,3H), 7,27 (m,2H)
11.05	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	3,97 (t,2H), 4,07 (t,2H), 6,90 (m,3H), 7,27 (m,2H)
11.06	própil	tetrahidrotiopirán-3-il	-	3,97 (t,2H), 4,07 (t,2H), 6,90 (m,3H), 7,27 (m,2H)
11.07	etil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,90 (m,4H), 4,03 (t,2H), 6,70-7,03 (m,4H)
11.08	propil	tetrahidropirán-3-il	4-F	3,90 (m,4H), 4,03 (t,2H), 6,70-7,03 (m,4H)
11.09	etil	tetrahidropirán-4-il	4-F	3,83-4,13 (m,6H), 6,70-7,03 (m,4H)
11.10	propil	tetrahidropirán-4-il	4-F	3,83-4,13 (m,6H), 6,70-7,03 (m,4H)
11.11	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	3,90 (t,2H), 4,03 (t,2H), 6,70-7,03 (m,4H)
11.12	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-F	3,90 (t,2H), 4,03 (t,2H), 6,70-7,03 (m,4H)
11.13	etil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,80-4,10 (m,6H), 6,80 (d,2H), 7,20 (d,2H)
11.14	propil	tetrahidropirán-3-il	4-Cl	3,80-4,10 (m,6H), 6,80 (d,2H), 7,20 (d,2H)

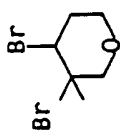
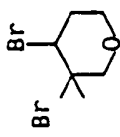
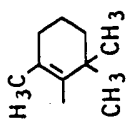
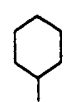
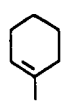
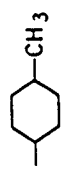
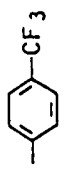
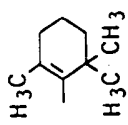
Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR, δ(ppm); o.p. (°C)
11.15	etil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	3,87-4,10 (m,6H), 6,80 (d,2H), 7,20 (d,2H)
11.16	propil	tetrahidropirán-4-il	4-Cl	3,87-4,10 (m,6H), 6,80 (d,2H), 7,20 (d,2H)
11.17	etil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	54- 61 3,90 (t,2H), 4,07 (t,2H), 6,80 (d,2H)
11.18	propil	tetrahidrotiopirán-3-il	4-Cl	7,20 (d,2H)

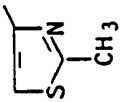
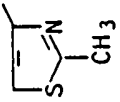
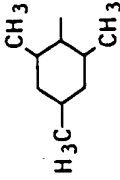
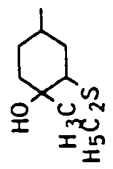
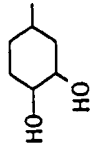
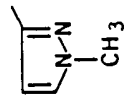
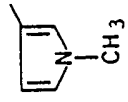
12. táblázat

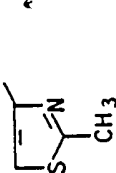
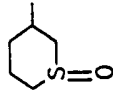
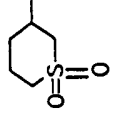
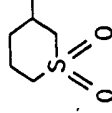
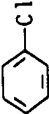
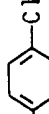
(IX) általános képletű vegyületek

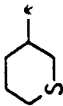
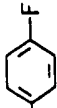
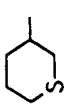
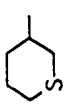
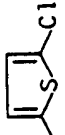
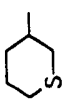
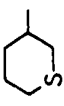
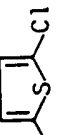
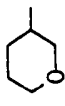
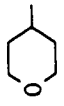
Szám	R ^d	R ^e	R ^f	R ^g	R ^h	R ⁱ	Szakirodalom
12.1	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	Na	DE-A 2 439 104
12.2	C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)SCH ₂ CH ₃	H	H	H	DE-A 2 822 304
12.3	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CHCl	CH ₂ CH(CH ₃)SCH ₂ CH ₃	H	H	H	US-A 4 440 566
12.4	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CHCl	CH ₂ CH(CH ₃)SCH ₂ CH ₃	H	H	H	US-A 4 440 566
12.5	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 71 707
12.6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 71 707
12.7	CH ₃	CH ₂ CH=CHCH ₃		H	H	H	EP-A 71 707
12.8	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 71 707
12.9	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CHCl		H	H	H	EP-A 142 741

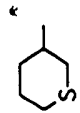
Szám	R ^d	R ^e	R ^f	R ^g	R ^h	R ⁱ	Szakirodalom
12.10	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 66 195
12.11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H	H	H	DE-A 24 39 104
12.12	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CHCH ₃		H	H	H	DE-A 38 08 072
12.13	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 880 301
12.14	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CHCl		H	H	H	EP-A 88 299
12.15	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CHCH ₃		H	H	H	EP-A 88 299
12.16	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CHCH ₃		H	H	H	EP-A 238 021
12.17	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CHCH ₃		H	H	H	EP-A 238 021
12.18	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CHCl		H	H	H	EP-A 137 174
12.19	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 2 137 200

Szám	R ^d	R ^e	R ^f	R ^g	R ^h	R ⁱ	Szakirodalom
12.20	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 230 235
12.21	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CHCl		H	H	H	EP-A 230 235
12.22	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CHCl		H	H	H	EP-A 46 860
12.23	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	H	JP-A 540 191 945
12.24	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 46 860
12.25	CH ₃	CH ₂ CH=CHCl		H	H	H	EP-A 88 299
12.26	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	K	EP-A 137 174
12.27	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CHCl		H	H	H	EP-A 46 860

Szám	R ^d	R ^e	R ^f	R ^g	R ^h	R ⁱ	Szakirodalom
12.28	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CHCH ₃		H	H	H	EP-A 125 094
12.29	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CHCl		H	H	H	EP-A 125 094
12.30	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 88 299
12.31	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂		H	H	H	EP-A 228 598
12.32	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 228 598
12.33	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 66 195
12.34	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CHCl		H	H	H	EP-A 66195

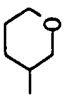
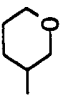
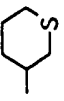
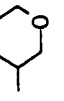
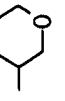
Szám	R ^d	R ^e	R ^f	R ^g	R ^h	R ⁱ	Szakirodalom
12.35	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂		H	H	H	EP-A 125 094
12.36	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	CH(SCH ₂ CH ₃) ₂	H	H	H	EP-A 230 260
12.37	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 115 808
12.38	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		H	H	H	EP-A 115 808
12.39	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=NOCH ₃	H	EP-A 172 551
12.40	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂		OH	H	H	Proceedings Brit. Crop-Protection Conference - weeds 1985 1. 93-98
12.41	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH-CH ₂ - 		H	H	H	EP-A 38 38 309
12.42	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CH=CH- 		H	H	H	EP-A 38 38 309

Szám	R ^d	R ^e	R ^f	R ^g	R ^h	R ⁱ	Szakirodalom
12.43	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CH=CH- 		H	H	H	EP-A 38 38 309
12.44	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂ -CH=CH- 		H	H	H	EP-A 38 38 309
12.45	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH-CH ₂ - 		H	H	H	EP-A 38 38 309
12.46	n-C ₃ H ₇	CH ₂ - 		H	H	H	EP-A 177 913
12.47	C ₂ H ₅	CH ₂ - 		H	H	H	EP-A 177 913
12.48	C ₂ H ₅	CH ₂ - 		H	H	H	EP-A 177 913
12.49	n-C ₃ H ₇	CH ₂ - 		H	H	H	EP-A 177 913

Szám	R ^d	R ^e	R ^f	R ^g	R ^h	R ⁱ	Szakirodalom
12.50	n-C ₃ H ₇			H	H	H	EP-A 177 913
12.51	CH ₃			H	H	H	EP-A 177 913
12.52	C ₂ H ₅			H	H	H	EP-A 177 913

13. táblázat

Olyan (IX) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R^e , R^h és R^i hidrogénatomokat jelentenek, és R^e jelentése olyan 4-fenil-butilcsoport, amelyben a fenilgyűrű egy X szubsztituenszt tartalmaz.

Szám	R^d	R^f	X	$^1H-NMR^{\#}$, δ (ppm)
13.01	C_2H_5		4-F	2.9 (széles, 2H); 4.1 (széles, 2H)
13.02	$n-C_3H_7$		4-F	2.9 (t, 2H); 4.05 (széles, 2H)
13.03	C_2H_5		4-F	2.9 (t, 2H); 4.05 (széles, 2H)
13.04	$n-C_3H_7$		4-F	2.9 (t, 2H); 4.05 (széles, 2H)
13.05	C_2H_5		4-F	4.05 (széles, 2H)
13.06	$n-C_3H_7$		4-F	4.05 (széles, 2H)
13.07	C_2H_5		4-Cl	2.9 (t, 2H); 4.05 (széles, 2H)

Szám	R ^d	R ^f	X	¹ H-NMR [§] , δ(ppm)
13.08	n-C ₃ H ₇		4-Cl	2.9 (t, 2H); 4.05 (széles, 2H)
13.09	C ₂ H ₅		4-Cl	2.9 (t, 2H); 4.05 (széles, 2H)
13.10	n-C ₃ H ₇		4-Cl	2.9 (széles, 2H); 4.05 (széles, 2H)
13.11	C ₂ H ₅		4-Cl	4.05 (széles, 2H)
13.12	n-C ₃ H ₇		4-Cl	4.05 (széles, 2H)

[§] kiválasztott jelek

A herbicid hatóanyagokat és az antidotumként ható vegyületeket a haszonnövények és a fű féle gyomnövények leveleire és hajtásaira együtt vagy külön-külön juttathatjuk ki. Előnyös az antidotumként ható készítményt a herbicid hatóanyagokkal együtt kijuttatni. Úgy is eljárhatunk, hogy külön-külön juttatjuk ki a hatóanyagokat a területre, előbb az antidotumot majd a herbicid hatóanyagot. A herbicid hatóanyagot és az antidotumot, mint permetezőszert szuszpendálható, emulgeálható vagy oldható formában együtt vagy külön-külön készíthetjük ki.

Az antidotikus hatást úgy is elérhetjük, hogy a haszonnövények magvait illetve palántáit az elvetés illetve a kiültetés előtt az antidotummal kezeljük. Ebben az esetben a herbicid hatóanyagot magában, a szokásos módon alkalmazzuk.

Vetőmagvak kezeléséhez általában 0,1 - 10, előnyösen 1 - 2 g hatóanyag/kg vetőmag szükséges.

A vetőmagok vagy a palánták kezeléséhez előnyös az antidotumot, mint hatóanyagot 1 - 10000, főleg 100 - 10000 ppm koncentrációban tartalmazó oldatok alkalmazása.

Ha a herbicid hatóanyagot a különböző haszonnövényeknél alkalmazzuk, úgy a (VIII) általános képletű 2-(4-heteroaril-oxi)- illetve 2-(4-aril-oxi)-fenoxi-ecetsavszármazékokhoz különböző mennyiségű antidotum szükséges. A mennyiségek aránya széles határok között változtatható. Ez szintén függ a (VIII) általános képletű 2-(4-heteroaril-oxi)- illetve 2-(4-aril-oxi)-fenoxi-ecetsavszármazékok kémiai szerkezetétől és a kezelni kívánt növény fajtájától. A herbicid hatóanyag és az antidotum alkalmas aránya 1 : 10 és 1 : 0,01, előnyösen

1 : 4 és 1 : 0,1 tömegrész közötti érték.

Ugyanahhoz a (IX) általános képletű ciklohexenonszármazékhoz különböző mennyiségű antidotum szükséges, ha a (IX) általános képletű ciklohexenonszármazékot különböző haszonnövényeknél alkalmazzuk. A (IX) általános képletű ciklohexenonszármazék és az (I) vagy (I') általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazék mennyiségének aránya széles határok között változtatható. Ez függ a (IX) általános képletű ciklohexenonszármazék és az (I) vagy (I') általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazék kémiai szerkezetétől valamint a kezelni kívánt növény fajtájától. A herbicid hatóanyag és az antidotum alkalmas aránya 1 : 10 és 1 : 0,01, előnyösen 1 : 4 és 1 : 0,25 tömegrész közötti érték, mind az együttes, mind pedig a külön-külön történő kijuttatás esetén.

A találmány szerinti készítményeket, illetve külön-külön történő kijuttatás esetén a herbicid hatóanyagokat vagy az antidotumot például közvetlenül permetezhető oldatok, porok, szuszpenziók, magas százalékos tartalmu vizes, olajos vagy más szuszpenziók vagy diszperziók, emulziók, olajdiszperziók, paszták, porozó- vagy szórószerek vagy granulátumok alakjában alkalmazhatjuk, permetezéssel, porlasztással, porozással, szórással vagy locsolással. Az alkalmazási formák teljes mértékben a felhasználás céljához igazodnak.

Közvetlenül permetezhető oldatok, emulziók, paszták és olajdiszperziók előállításához használhatunk közepes-magas forráspontu ásványolajfrakciókat, így kerozint vagy dízelolajat, továbbá szénkátrányolajokat, valamint növényi vagy állati eredetű olajokat, alifás, cikloalifás vagy aromás szén-

hidrogéneket, például benzolt, toluolt, xilolt, paraffint, tetrahidronaftalint, alkilezett naftalinokat vagy ezek származékait, például metanolt, etanolt, propanolt, butanolt, kloroformot, széntetrakloridot, ciklohexanolt, ciklohexanont, klór-benzolt, izoforont, erősen poláros oldószereket, így például dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot, N-metil-pirroolidont és vizet.

Vizes készítményeket emulziókoncentrátumokból, pasztákból vagy nedvesíthető porokból (permetporokból), olajdiszperziókból víz hozzáadásával készíthetünk. Emulziók, paszták vagy olajdiszperziók előállítására a herbicid hatóanyagot és/vagy az antidotumot magában vagy olajban vagy oldószerben oldva, nedvesítő-, tapadást elősegítő-, diszpergáló- vagy emulgeálószerrel vízben homogenizálhatjuk. A herbicid hatóanyagból és/vagy az antidotumból, nedvesítő-, tapadást elősegítő-, diszpergáló- vagy emulgeálószerből és adott esetben oldószerből vagy olajból vízzel hígítható koncentrátumokat is előállíthatunk.

A készítményekben felületaktív anyagokként szerepelhetnek a ligninszulfonsav, naftalinszulfonsav, fenolszulfonsav, alkil-aril-szulfonátok, alkil-szulfátok, alkil-szulfonátok alkálifém, alkáliföldfém és ammónium sói, a dibutil-naftalinszulfonsav, lauriléterszulfát, zsíralkoholszulfátok, a zsírsavak alkálifém és alkáliföldfém sói, a szulfátozott hexa-, hepta- és oktadekanolok sói, a szulfátozott zsíralkohol-glikoléterek sói, a szulfonált naftalinnak és naftalinszármazékoknak formaldehiddel képzett kondenzációs termékei, a naftalinnak illetve a naftalinszulfonsavaknak fenollal és

formaldehiddel képzett kondenzációs termékei, a polioxi-etilén-oktil-fenoléterek, az etoxilezett izooktil-, oktil- és nonil-fenol, az alkil-fenol-poliglikoléterek, a tributil-fenil-poliglikoléter, az alkil-aril-poliéteralkoholok, az izotridecil-alkohol, zsíralkoholoknak etilénoxiddal képzett kondenzációs termékei, az etoxilezett ricinusolaj, polioxi-etilén-alkiléterek, az etoxilezett polioxi-propilén, laurilalkohol-poliglikol-éteracetál, a szorbitészter, a lignin-szulfitszennylugok és a metil-cellulóz.

Porokat, szóró- és porozószereket a herbicid hatóanyagnak és/vagy az antidotumnak szilárd hordozóanyaggal való összekeverésével vagy összeőrlésével állíthatunk elő.

Granulátumokat, például bevont-, impregnált- és homogén granulátumokat a hatóanyagoknak szilárd hordozóanyagon való megkötésével állíthatunk elő. Szilárd hordozóanyagok lehetnek például az ásványi termékek, így a szilkagél, kovasavak, szilikátok, talkum, kaolin, mészkő, kréta, talkum, bólusz, lösz, agyag, dolomit, diatomaföld, a kalcium- és magnézium-szulfát, magnézium-oxid, őrölt műanyagok, műtrágyák, így például az ammónium-szulfát, -foszfát és -nitrát, a karbamid, a növényi termékek, így a gabonaliszt, a fahéj-, fa- és csonthéjőrlemények, a cellulózpor és egyéb szilárd hordozóanyagok.

A készítmények 0,01 - 95, előnyösen 0,5 - 90 tömegszázalékos koncentrációban tartalmaznak herbicid hatóanyagot és antidotumot. A felhasznált mennyiség 0,05 és 5 kg herbicid hatóanyag/ha közötti érték.

Az új gyomirtó készítmények az (I) vagy (I') általá-

nos képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékokon, mint antidotumon és a (VIII) általános képletű 2-(4-heteroaril-oxi)- illetve 2-(4-aril-oxi)-fenoxi-ecetsavszármazékokon illetve a (IX) általános képletű ciklohexenonszármazékokon, mint herbicid hatóanyagon kívül még további, más kémiai szerkezetű olyan herbicid vagy a növényi fejlődést szabályzó hatóanyagokat is tartalmazhatnak, amelyeknél fennáll az antidotum antagonisztikus hatása.

Példák az (I) általános képletű vegyületek előállítására:

1. p é l d a

2-Amino-3-(fenil-imino-metil)-4-oxo-4H-kromén

(1.006 számú hatóanyag)

150 ml toluolban 9,45 g (0,05 mól) 2-amino-4-oxo-4H-kromén-3-karbaldehydet, 4,7 ml (0,05 mól) anilint és 0,5 g p-toluolszulfonsavat 60 percig vízleválasztóval ellátott hűtő alatt forralunk. A reakcióelegy lehülése után kivált csapadékot leszivatva, vízzel mosva és megszáritva 9,8 g cím szerinti vegyületet nyerünk (kitermelés: 75 %).

Olvadáspontja: 210 - 214 °C

2. p é l d a

2-Amino-4-oxo-4H-kromén-3-karbonitril

(1.010 számú hatóanyag)

50 ml hangyasavban 9,5 g (0,050 mól) 2-amino-4-oxo-4H-kromén-3-karbaldehydet és 3,8 g (0,055 mól) hidroxilamin-hidrokloridot 45 percig forralunk. A lehült oldathoz 200 ml vizet adunk; a kivált csapadékot leszivatva, vízzel mosva és megszáritva 8,4 g cím szerinti vegyületet nyerünk (kiterme-

lés: 90 %).

Olvadáspontja $> 250^{\circ}\text{C}$

3. p é l d a

2-/(2,4-Diklór-fenil)-karbonil-amino/-4-oxo-4H-kromén-3-kar-
bonitril

(1.028 számú hatóanyag)

5,6 g (0,03 mól) 2-amino-4-oxo-4H-kromén-3-karbonit-
ril és 60 ml piridin elegyéhez 5,6 ml (0,04 mól) 2,4-diklór-
-benzoil-kloridot adunk, és ezt a reakcióelegyet 80°C -on 15
órán át keverjük. A lehűlt oldathoz 300 ml 5 %-os sósavat ad-
va, csapadékként 6,5 g cím szerinti vegyület válik ki (kiter-
melés: 60 %).

Olvadáspontja: $96 - 98^{\circ}\text{C}$

Az alábbi 14. táblázatban felsorolt (I) általános
képletű hatóanyagokat ezekkel a példák szerinti eljárásokkal
analóg módon állíthatjuk elő.

14. táblázat

(I) általános képletű vegyületek

Szám	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	o.p. (°C)	Szakirodalom
14.001	H	H	H	CHO	250 (b)	1)
14.002	6-CH ₃	H	H	CHO	282-4	1)
14.003	6-C ₂ H ₅	H	H	CHO	246-9 (b)	1)
14.004	7-OCH ₃	H	H	CHO	251-4 (b)	1)
14.005	H	H	H	CH=N-OH	290 (b)	
14.006	H	H	H	CH=N-C ₆ H ₅	210-214	
14.007	H	H	H	CH=N-(3-Cl-C ₆ H ₄)		
14.008	H	H	H	CH=N-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)		
14.009	H	H	H	CH=N-C ₆ H ₁₁	182-184	
14.010	H	H	H	CN		4)
14.011	6-Br	H	H	CN	>340	2)
14.012	H	H	CO-CH ₃	CN		
14.013	H	H	CO-CH ₂ -CH ₃	CN		
14.014	H	H	CO-(CH ₂ -CH ₃) ₃	CN		
14.015	H	H	CO-C(CH ₃) ₃	CN		
14.016	H	H	CO-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	CN		
14.017	H	H	CO-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	CN		

Szám	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	o.p. (°C)
14.018	H	H	CO-C ₃ H ₅	CN	
14.019	H	H	CO-C ₆ H ₁₁	CN	
14.020	H	H	CO-CH ₂ -Cl	CN	
14.021	H	H	CO-CH ₂ -CH ₂ -Cl	CN	
14.022	H	H	CO-CCl ₃	CN	
14.023	H	H	CO-CF ₃	CN	
14.024	H	H	CO-CH ₂ -C ₆ H ₅	CN	
14.025	H	H	CO-C ₆ H ₅	CN	
14.026	H	H	CO-(4-Cl-C ₆ H ₄)	CN	
14.027	H	H	CO-(2-Cl-C ₆ H ₄)	CN	
14.028	H	H	CO-(2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃)	CN	96-98
14.029	H	H	CO-(2-NO ₂ -C ₆ H ₄)	CN	
14.030	H	H	CO-(3-NO ₂ -C ₆ H ₄)	CN	
14.031	H	H	CO-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)	CN	
14.032	H	H	CO-NH-CH ₃	CN	
14.033	H	H	CO-NH-CH ₂ -CH ₃	CN	
14.034	H	H	CO-NH-C ₆ H ₅	CN	
14.035	H	H	CO-NH-(3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃)	CN	
14.036	H	H	CS-NH-C ₆ H ₅	CN	
14.037	H			CN	
14.038	H	=CH-C ₆ H ₅		CN	

Szám	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	o.p. (°C)	Szakirodalom
14.039	H	-CH(2-Cl-C ₆ H ₄)		CN		
14.040	H	=CH-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)		CN		
14.041	H	=CH-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)		CN		
14.042	H	H	H	CO-NH ₂		
14.043	6-Br	H	H	CO-NH ₂	>325	2)
14.044	4-i-C ₃ H ₇	H	H	CHO		
14.045	H	H	H	CH=N-CH ₂ -C ₆ H ₅		

Szakirodalom:

- 1) A. Nohara et al., J. Med. Chem. 28 (1985) 559.
- 2) G. P. Ellis et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans I 1986, 1643.
- 3) U. Petersen et al., Liebig's Ann. Chem. 1976, 1659.
- 4) U.S. Patent 3 932 466

(b) jelentése: bomlik

Példák a biológiai hatás vizsgálatára:

A találmány szerinti különböző gyomirtó készítményeknek illetve készítménykombinációknak, amelyek a herbicid hatóanyagból és az antidotumból álltak, a haszon- és gyomnövények fejlődésére kifejtett hatását, magának a herbicid hatóanyagnak a hatásával összehasonlítva a következő üvegházi kísérletek mutatják:

A kísérleti növények tenyészedeényeként kereken 300 ml térfogatu műanyag virágcserepek szolgáltak, amelyekben szubsztátumként $\sim 3,0$ % humuszt tartalmazó agyagos homok volt. A vizsgált növények magvait fajtánként elválasztva sekélyen elvetettük és a talajt megnedvesítettük. Ezután a tenyészedeényeket átlátszó műanyagbúrával fedtük le, míg a magvak egyenesen ki nem csíráztak és a növények fel nem nőttek.

A kikelés utáni kezelés céljából a kísérleti növényeket fajtajuktól függően csak 3 - 20 cm magasan hagytuk megnőni, és csak ezután kezeltük őket. Ennek során a gyomirtó készítményt vízben, mint diszperziós közegben szuszpendáltuk vagy emulgeáltuk, és juttattuk ki finoman porlasztó permetező készülékkel.

A kísérleti növényeket üvegházba állítottuk, ahol a meleget kedvelő fajoknak 18 - 30 °C-ot, a mérsékelt klímájuknak pedig 10 - 25 °C hőmérsékletet biztosítottunk.

A kísérleti periódus 3 - 5 hét volt. Ezalatt az idő alatt a növényeket gondoztuk, és az egyes kezelésekre adott reakcióikat kiértékeltek.

A kísérleti növények károsodásának kiértékelése egy 0 - 100 %-os skála alapján történt, a kezeletlen kontrollnö-

vényekkel összehasonlítva. A skálán a 0 % azt jelenti, hogy a növény egyáltalán nem károsodott, a 100 % pedig azt, hogy a növény teljesen elpusztult.

Az üvegházi kísérletekhez a következő növényfajokat használtuk:

Setaria viridis (zöld muhar)

Triticum aestivum (búza)

Zea mays (kukorica)

A biológiai hatás vizsgálatánál (IX) általános képletű herbicid ciklohexenonszármazékként a 2-{1-/(4-(p-klór-fenil)-3-butenil)-oxi-imino/-propil}-3-hidroxi-5-(3-tetrahidro-tiopiranyl)-ciklohex-2-enont (12.42 számú hatóanyag) használtuk.

A 12.42 számú herbicid hatóanyagot úgy alkalmaztuk, hogy a 12.42 számú hatóanyagot 200 g hatóanyag/l koncentrációban tartalmazó emulziókoncentrátumhoz annyi, az antidotumhoz szükséges, 80 tömegszázalék ciklohexenonból és 20 tömegszázalék tenzidből (Emulphor EL) álló oldószerelegyet adtunk, hogy a hatóanyag koncentrációja 10 tömegszázalék legyen.

Az "Emulphor EL" márkanevű tenzid etoxilezett ricinusolaj (easter oil).

A kikelés utáni kezelésekhez használt összes antidotumból olyan 10 tömegszázalékos hatóanyagtartalmu készítményeket állítottunk elő, amelyben az oldószerelegy 80 tömegszázalék ciklohexenonból és 20 tömegszázalék tenzidből (Emulphor EL) állt.

Az alábbi 15. táblázat a találmány szerinti 14.012 számú vegyület antidotikus hatását mutatja.

Ez a vegyület jelentősen fokozza a Gramineae családba tartozó haszonnövények tűrőképességét a 12.42 számú herbicid hatóanyaggal szemben.

15. táblázat

A haszonnövények tűrőképességének fokozódása a 12.42 számú herbicid hatóanyaggal szemben, a herbicid hatóanyagot kikelés után, üvegházban és a 14.012 számú antidotummal való kombinációban alkalmazva.

Felhasznált mennyiség		Vizsgált növények, károsodásuk (%)		
(kg hatóanyag/ha)		haszonnövények		gyomnövény
herbicid	antidotum	Triticum	Zea	Setaria
12.42	14.012	aestivum ¹⁾	mays ²⁾	viridis

0,25	-	98	90	100
------	---	----	----	-----

0,25	0,5	15	0	100
------	-----	----	---	-----

1) "Urban" fajtájú

2) "Lixis" fajtájú

16. táblázat

A haszonnövények tűrőképességének fokozódása a 12.42 számú herbicid hatóanyaggal szemben, a herbicid hatóanyagot kikelés után, üvegházban és a 14.043 számú antidotummal, azaz a 2-amino-4-oxo-6-izopropil-4H-kromén-3-karbaldehiddel való kombinációban alkalmazva.

Felhasznált mennyiség		Vizsgált növények, károsodásuk (%)		
(kg hatóanyag/ha)		haszonnövények		gyomnövény
herbicid	antidotum	Triticum	Zea	Setaria
12.42	14.043	aestivum ¹⁾	mays ²⁾	viridis

0,06	-	50	50	95
------	---	----	----	----

0,06	0,06	30	10	85
------	------	----	----	----

1) "Urban" fajtájú

2) "Lixis" fajtájú

Szabadalmi igénypontok

1. Gyomirtó készítmény, azzal jellemezve, hogy közömbös adalékanyagokat és 0,01 - 95,0 tömegszázalékos mennyiségben antidotumként legalább egy (I') általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékot vagy a mezőgazdaságban alkalmazható sóját - a képletben

R^1 jelentése hidrogén-, halogénatom, hidroxí-, nitro-, 1 - 6 szénatomos alkil-, 1 - 6 szénatomos alkoxi-, 1 - 6 szénatomos halogén-alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkoxi-, 1 - 4 szénatomos alkil-tio- vagy $-NR^5R^6$ általános képletű csoport, a képletben

R^5 hidrogénatomot vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoportot jelent, és

R^6 hidrogénatomot, 1 - 4 szénatomos alkil-, $-CO-R^7$, $-CS-R^7$ vagy $-SO_2-R^8$ általános képletű csoportot jelent, a képletekben

R^7 jelentése 1 - 20 szénatomos alkil-, 1 - 6 szénatomos halogén-alkil-, 3 - 8 szénatomos cikloalkil-, az alkilrészben 1 - 3 szénatomos fenil-alkil-, amino-, 1 - 4 szénatomos alkil-amino-, alkilrészenként 1 - 4 szénatomos dialkil-aminocsoport, olyan fenil- vagy fenil-aminocsoport, amelyben a fenilgyűrűt egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhatja, és R^8 1 - 4 szénatomos alkilcsoportot vagy olyan fenilcsoportot jelent, amelyet egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhat;

m értéke 0, 1 vagy 2 lehet, és ha m értéke 2, úgy a két R^1 csoport egymástól különböző is lehet;

- R^2 hidrogénatomot vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoportot jelent;
- R^3 jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, $-CO-R^9$, $-CS-R^9$ vagy $-SO_2-R^{10}$ általános képletű csoport, a képletekben R^9 az R^7 -nél megnevezett csoportok egyikét, és R^{10} az R^8 -nél megnevezett csoportok egyikét jelenti; vagy
- R^2 és R^3 a közöttük levő nitrogénatommal együtt olyan 3 - 8 tagu, telített vagy telítetlen gyűrűt képez, amelyet egy-három 1 - 4 szénatomos alkilcsoport szubsztituálhat; vagy
- R^2 és R^3 együtt $=CR^2R^{11}$ általános képletű csoportot jelent, a képletben
- R^{11} jelentése hidrogénatom, hidroxil-, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 8 szénatomos alkoxil-, 3 - 8 szénatomos cikloalkil-, benzilcsoport, olyan fenilcsoport, amelyet egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhat, $-O-CO-R^{12}$ vagy $-O-CS-R^{12}$ általános képletű csoport, a képletekben
- R^{12} 1 - 20 szénatomos alkil-, 1 - 6 szénatomos halogén-alkil-, 3 - 8 szénatomos cikloalkil-, olyan fenil- vagy az alkilrészben 1 - 3 szénatomos fenil-alkilcsoportot jelent, amelyben a fenilgyűrűt egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhatja;
- R^4 cianocsoportot, $-CO-R^{13}$, $-CS-R^{13}$ vagy $-CH=N-R^{14}$ általános képletű csoportot jelent, a képletekben
- R^{13} jelentése hidrogénatom, 1 - 6 szénatomos alkil-, 1 - 6 szénatomos halogén-alkil-, amino-, 1 - 4 szénatomos alkil-amino-, alkilrészenként 1 - 4 szénatomos dialkil-amino-, hidrazino-, 1 - 6 szénatomos alkil-hidra-

zino- vagy olyan fenil-hidrazinocsoport, amelyben a fenilgyűrűt egy-három az R^1 -nél megnevezett csoport szubsztituálhatja, és

R^{14} az R^{11} -nél megnevezett csoportok egyikét jelenti, - és herbicid hatóanyagként legalább egy (VIII) általános képletű 2-(4-heteroaril-oxi)- vagy 2-(4-aril-oxi)-fenoxi-ecetsav-származékot - a képletben

R^a jelentése olyan fenil-, piridil-, benzoxazolil-, benztiazolil- vagy benzpirazinilcsoport, amelyeket az alábbi csoportok közül legfeljebb kettő szubsztituálhat:

halogénatom, nitro-, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil- és/vagy 1 - 4 szénatomos halogén-alkoxics csoport,

R^b jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy ekvivalensnyi, a haszonnövények számára elfogadható kation, és

R^c hidrogénatomot vagy metilcsoportot jelent, - és/vagy (IX) általános képletű ciklohexenonszármazékot tartalmaz, a képletben

R^d 1 - 4 szénatomos alkilcsoportot jelent;

R^e jelentése 1 - 4 szénatomos alkil-, 3 - 4 szénatomos alkenil-, 3 - 4 szénatomos alkinilcsoport vagy részben vagy teljesen halogénezett 3 - 4 szénatomos alkenilcsoport, olyan 1 - 4 szénatomos alkilén- vagy 3 - 4 szénatomos alkenilénlánc, amelyeket egy 1 - 3 szénatomos alkilcsoport és/vagy egy halogénatom szubsztituálhat, vagy adott esetben 1 - 3 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált olyan 3 - 6 tagu alkilén- vagy 4 - 6 tagu alkenilénlánc, amely egy, az

oximéterrésszel nem közvetlenül szomszédos oxigén- vagy kénatomot, mint lánc tagot tartalmaz, és a fent felsorolt valamennyi lánc az oximéterrésszel ellentétes végén olyan fenilcsoporthoz kapcsolódik, amely az alábbi csoportból kiválasztott egy-három szubsztituenszt tartalmazhat: egy benzil-oxi-karbonil- vagy fenilcsoport és a következő szubsztituensek közül egy-három szubsztituens: halogénatom, nitro-, ciano-, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos alkoxi-, 1 - 4 szénatomos alkil-tio-, részben vagy teljesen halogénezett 1 - 4 szénatomos alkil-, részben vagy teljesen halogénezett 1 - 4 szénatomos alkoxi-, karboxi- és az alkoxirészben 1 - 4 szénatomos alkoxi-karbonilcsoport, és amely fenilcsoportot még annyi halogénatom szubsztituálhat, hogy az összes szubsztituens száma 4 vagy 5 lehet,

adott esetben egy halogénatommal szubsztituált tienil-metilcsoport;

R^f jelentése olyan 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amelyet egy 1 - 4 szénatomos alkil-tio- vagy egy 1 - 4 szénatomos alkoxics csoport szubsztituálhat, 5 - 6 tagu telített vagy egy telítetlen kötést tartalmazó olyan gyűrű, amely a szénatomokon, mint gyűrűtagokon kívül még egy oxigénatomot, egy kénatomot vagy egy szulfoxid- vagy szulfoncsoportot tartalmazhat, és amely gyűrűt még egy-három halogénatom, hidrox-, 1 - 4 szénatomos alkil-, részben vagy teljesen halogénezett 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos alkoxi- és/vagy 1 - 4 szénatomos alkil-tiocsoport szubsztituálhat,

10 tagu telített vagy egy telítetlen kötést tartalmazó olyan heterociklusos csoport, amely két oxigén- vagy kénatomot tartalmaz, és amelyet egy-három 1 - 4 szénatomos alkilcsoport és/vagy metoxicsoport szubsztituálhat, olyan fenil-, piridil-, tiazolil-, pirazolil-, pirrolil- vagy izoxazolilcsoport, amelyet egy-három halogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, részben vagy teljesen halogénezett 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos alkoxi-, 1 - 4 szénatomos alkil-tio-, 3 - 6 szénatomos alkenil-oxi-, 3 - 6 szénatomos alkinil-oxi-, alkoxirészenként 1 - 4 szénatomos és az alkilrészben 1 - 3 szénatomos dialkoxi-alkil-, 2 - 8 szénatomos alkoxi-alkil-, 2 - 8 szénatomos alkil-tio-alkil-, formil- vagy benzoil-aminocsoport szubsztituálhat;

R^g hidrogénatomot, hidroxicsoportot vagy ha R^f jelentése 1 - 6 szénatomos alkilcsoport, úgy 1 - 6 szénatomos alkilcsoportot jelent;

R^h jelentése hidrogén-, halogénatom, cianocsoport, az alkoxirészben 1 - 4 szénatomos alkoxi-karbonilcsoport vagy 1 - 4 szénatomos alkil-ketoximcsoport; és

R^i hidrogénatomot vagy ekvivalensnyi, a mezőgazdaságban alkalmazható kationt jelent.

2. Az 1. igénypont szerinti gyomirtó készítmény, azzal jellemezve, hogy antidotumként olyan (I') általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékot tartalmaz, amelynek képletében R^3 jelentése $-CO-R^9$ általános képletű csoport és R^4 cianocsoportot jelent.

3. Az 1. igénypont szerinti gyomirtó készítmény,

azzal jellemezve, hogy antidotumként olyan (I') általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékot tartalmaz, amelynek képletében R^4 jelentése $-CH=N-R^{14}$ általános képletű csoport.

4. Az 1. - 3. igénypontok bármelyike szerinti gyomirtó készítmény, azzal jellemezve, hogy benne az (I') általános képletű antidotum és a (VIII) vagy (IX) általános képletű herbicid hatóanyag tömegaránya 10 : 1 és 0,01 : 1 közötti érték.

5. Eljárás az (I) általános képletű új 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékok - a képletben $R^1 - R^4$ jelentése és m értéke az 1. igénypontban megadott, azzal a különbséggel, hogy az (I) általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopiránszármazékok jelentése az alább felsorolt vegyületektől eltérő: 2-(metil-karbonil-amino)-4-oxo-4H-kromén-3-karboxamid; 2-(metil-karbonil-amino)-6-(terc-butil)-4-oxo-4H-kromén-3-karboxamid; 2-(metil-amino)-6-(terc-butil)-4-oxo-4H-kromén-3-karboxamid; 2-(metil-amino)-7-(terc-butil)-4-oxo-4H-kromén-3-karboxamid; 2-/(metil-amino)-karbonil-amino/-6-(terc-butil)-4-oxo-4H-kromén-3-karboxamid; 3-ciano-2-(dimetil-amino)-8-izopropil-5-metil-4-oxo-4H-kromén; 3-ciano-2-(dietil-amino)-7-metoxi-4-oxo-4H-kromén; 2-(dimetil-amino)-8-izopropil-5-metil-4-oxo-4H-kromén-3-karbaldehidoxim; 2-(dietil-amino)-7-metoxi-4-oxo-4H-kromén-3-karbaldehidoxim; 2-piperidino-4-oxo-4H-kromén-3-karbaldehid; 3-(metil-karbonil)-2-piperidino-4-oxo-4H-kromén; 3-(metil-karbonil)-2-amino-4-oxo-4H-kromén; 3-(metil-karbonil)-2-(N-metil-N-izopropil-amino)-4-oxo-4H-kromén; valamint azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyek képletében

R^4 ciano-, formil- vagy amino-karbonilcsoportot jelent, R^2 és R^3 hidrogénatomot jelentenek, és R^1 hidrogén-, halogénatomot, hidroxil-, 1 - 6 szénatomos alkil-, 1 - 6 szénatomos alkoxi-, fenil-, nitro-, amino- és/vagy dimetil-aminocsoportot jelent, vagy

amelyek képletében R^4 formilcsoportot jelent, R^2 és R^3 metil- vagy etilcsoportot jelentenek, és R^1 hidrogénatomot, metoxi-csoportot, két metilcsoportot vagy egy metil- és egy izopropilcsoportot jelent, vagy

amelyek képletében R^4 hidroxil-imino-metilcsoportot jelent, és R^1 - R^3 hidrogénatomokat jelentenek -

előállítására, azzal jellemezve, hogy (II) általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopirán-3-karbaldehidszármazékot önmagában ismert módon (III) általános képletű 2-amino-4-oxo-4H-benzopirán-3-karbonitrilszármazékká alakítunk át, majd ennek az aminocsoportját Hal-CX-R^9 vagy $\text{O=CR}^2\text{R}^{11}$ általános képletű vegyülettel reagáltatjuk.

6. Eljárás főleg a Gramineae családba tartozó haszonnövények között a gyomok szelektív irtására, azzal jellemezve, hogy a haszonnövények elvetése előtt, alatt vagy után, illetve a haszonnövények kikelése előtt, alatt vagy után a gyomokat vagy a gyomoktól mentesíteni kívánt területet kezeljük az 1. igénypont szerinti gyomirtó készítménnyel vagy az (I') általános képletű antidotumnak és a (VIII) vagy (IX) általános képletű herbicid hatóanyagnak hatásos mennyiségével, a herbicid hatóanyagot és az antidotumot egyidejűleg vagy tetszőleges sorrendben egymás után alkalmazva.

7. Eljárás főleg a Gramineae családba tartozó haszon-

növények tűrőképességének fokozására a (VIII) vagy (IX) általános képletű herbicid hatóanyagokkal szemben, azzal jellemezve, hogy a haszonnövények vetőmagvait az (I') általános képletű antidotum hatásos mennyiségével kezeljük.

8. A 6. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szelektív gyomirtást az árpa, a búza, a kukorica, a köles vagy a rizs között végezzük el.

9. A 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az árpa, a búza, a kukorica, a köles vagy a rizs vetőmagvait kezeljük.

+krijz
Raduc'ezine'

A meghatalmazott

Beliczay László
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1061 Budapest, Dalszínház u. 10.
Telefon: 153-6733 Fax: 153-3664

1068/93

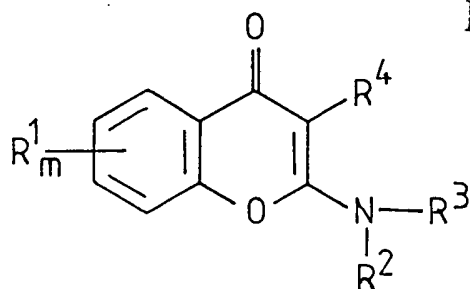
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

30.15.4

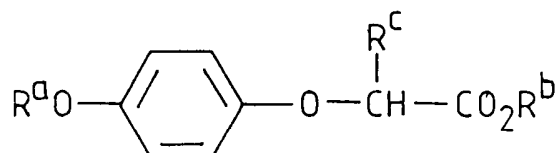
57.185 / BE

4 / 1

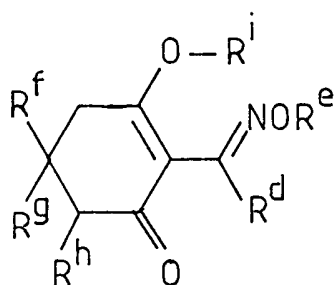
64532



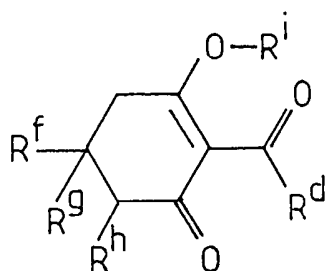
(I) ✓



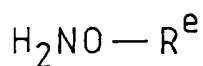
(VIII)



(IX)

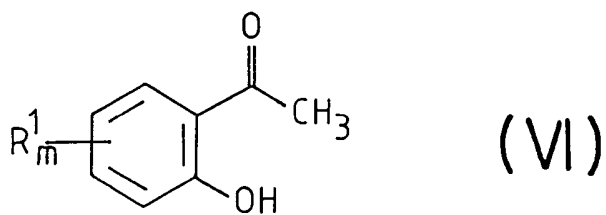


(X)

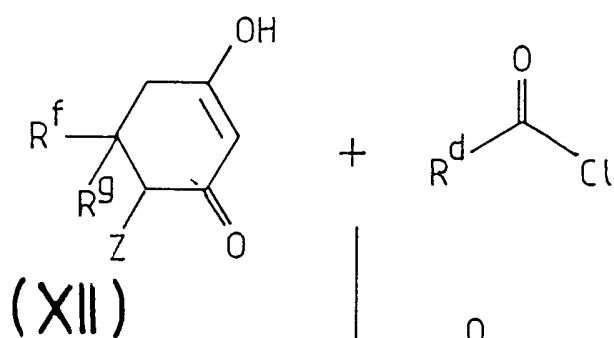
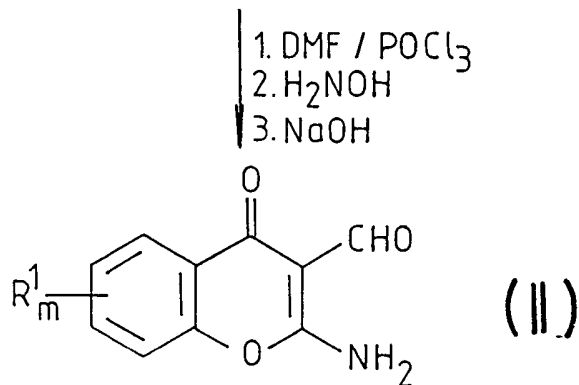


(XI)

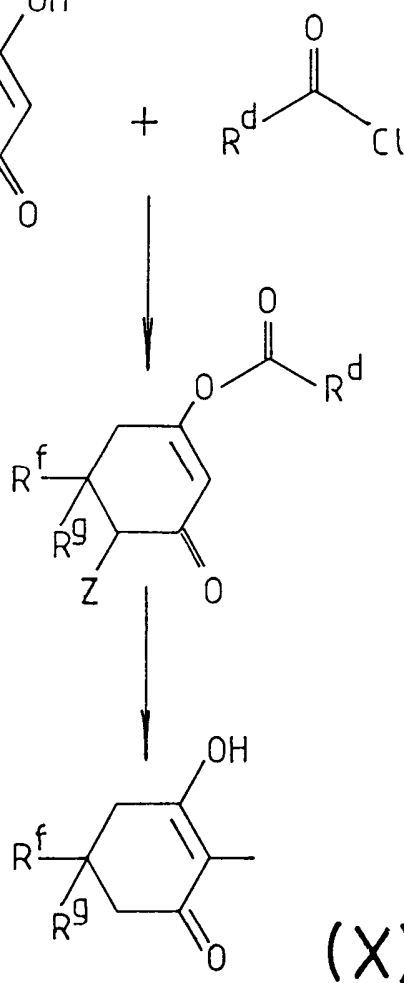
Beliczay László
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1061 Budapest, Döbörhegyi út 10.
Telefon: 153-3733 Fax: 153-3664



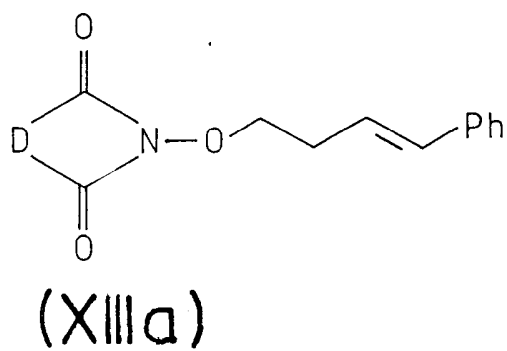
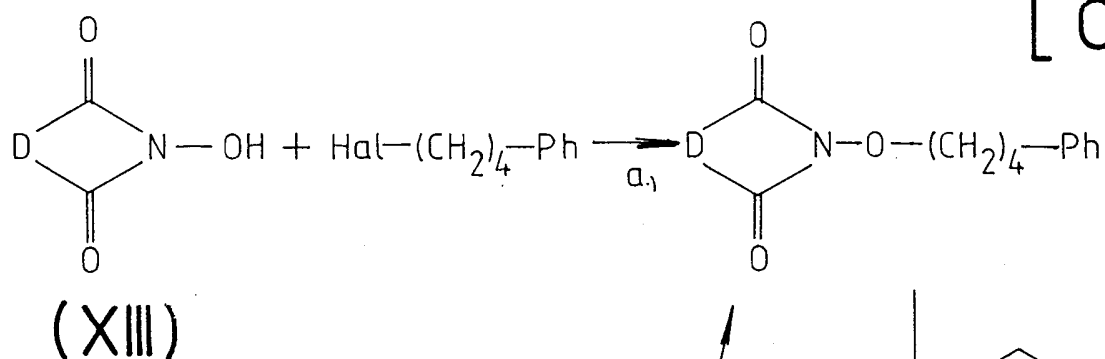
[A]



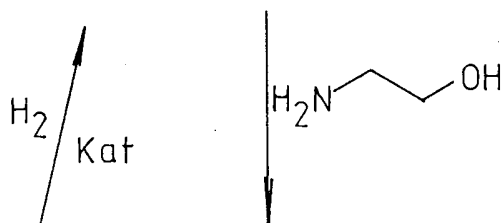
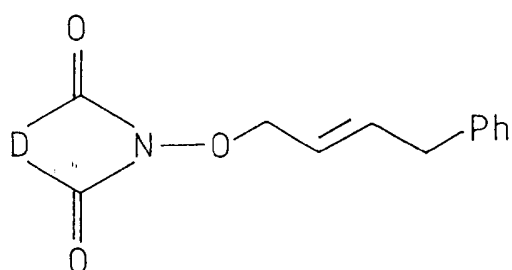
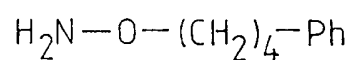
[B]



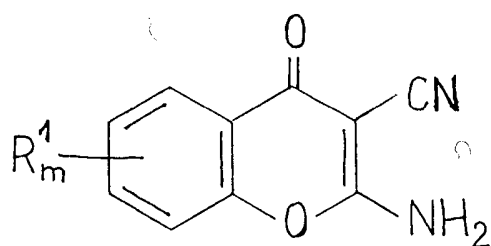
[C]



vagy

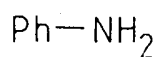
b₁

(XI')



(III)

[D]



1. diazolálás / $\text{Hal}^\oplus$
 2. $\text{CH}_2=\text{CR}^i-\text{CR}^k=\text{CHR}^l$
 (XIV)

