



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

215 211 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 96 02417

(22) A bejelentés napja: 1995. 02. 27.

(30) Elsőbbségi adatok:

9404716.4 1994. 03. 10. GB

9404717.2 1994. 03. 10. GB

9404718.0 1994. 03. 10. GB

9404719.8 1994. 03. 10. GB

9404720.6 1994. 03. 10. GB

9500521.1 1994. 03. 10. GB

9404721.4 1995. 01. 11. GB

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/GB 95/00400

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 95/24403

(51) Int. Cl.⁶

C 07 D 307/64

C 07 D 333/34

C 07 D 333/36

C 07 D 333/38

C 07 D 333/62

C 07 D 261/18

C 07 D 413/04

C 07 D 261/10

C 07 D 275/02

C 07 D 263/46

C 07 D 277/36

C 07 D 277/16

C 07 D 277/56

C 07 D 277/58

C 07 D 277/40

(40) A közzététel napja: 1997. 02. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1998. 10. 28.

(72) Feltalálók:

Bansal, Harjinder Singh, Bracknell, Berkshire
(GB)

Dowling, Alan John, Maidenhead, Berkshire (GB)

Fitzjohn, Steven, Bracknell, Berkshire (GB)

Godfrey, Chistopher Richard Ayles, Bracknell,
Berkshire (GB)

Hotson, Matthew Brian, Binfield, Berkshire (GB)

Salmon, Roger, Bracknell, Berkshire (GB)

Sillars, Nan Catherine, Camberley, Surrey (GB)

Smith, Alison Mary, Richmond, Surrey (GB)

Turnbull, Michael Drysdale, Reading, Berkshire
(GB)

(73) Szabadalmaz:

ZENECA Limited, London (GB)

(74) Képviselő:

dr. Jalsovszky Györgyné és

dr. Tóth-Urbán László, Budapest

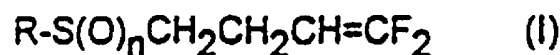
(54) **4,4-Difluor-but-3-enil-tio-csoporttal szubsztituált heterociklusos vagy
karbociklusos vegyületek, előállításuk, alkalmazásuk nematóda-, rovar- vagy
atkairó szerként, az ilyen készítmények, valamint eljárás az utóbbiak előállítására**

KIVONAT

A találmány szerinti vegyületek (I) általános képletében
n értéke 0, 1 vagy 2

R jelentése nitro-fenil-, 1,2,3-benzotriazin-4-il-, 1,3,5-
triazin-2-il- vagy 4,5-dihidro-tiazol-2-il-csoport vagy
adott esetben szubsztituált furil-, tienil-, izoxazolil-,
izotiazolil-, oxazolil-, tiazolil-, imidazolil-, pirazolil-,
tetrazolil-, oxadiazolil-, tiadiazolil-, piridil-, piridazi-
nil-, pirazinil- vagy 1,2,4-triazinil-csoport.

A találmány tárgykörébe tartoznak a fenti vegyüle-
tek sói is.



HU 215 211 B

A találmány 4,4-difluor-but-3-enil-tio-csoporttal szubsztituált új heterociklusos vagy karbociklusos vegyületekre, előállításukra, nematódá-, rovar- vagy atkairtó szerként való alkalmazásukra, az ilyen készítményekre, továbbá az utóbbi készítmények előállítására vonatkozik.

A találmány szerinti vegyületek az (I) általános képletű vegyületek és azok sói – a képletben n értéke 0, 1 vagy 2, és

R nitro-fenil-, 1,2,3-benzotriazin-4-il-, 1,3,5-triazin-2-il- vagy 4,5-dihidro-tiazol-2-il-csoportot vagy egy (Q_1), (Q_2), (Q_3), (Q_4), (Q_5), (Q_6), (Q_7), (Q_8), (Q_9), (Q_{10}), (Q_{11}) vagy (Q_{12}) általános képletű csoportot jelent, és az utóbbi képletekben

R^a jelentése hidrogénatom vagy ciano-, formil-, hidroxi-imino-metil-, 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos hidroxi-alkil- vagy (1–6 szénatomos alkil)-karbonil-csoport, és

R^b hidrogénatomot jelent, vagy

R^a és R^b együtt a heterogyűrű szomszédos szénatomjaihoz kapcsolódó butadienilén-csoportot alkot,

R^c jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsoport, 1–6 szénatomos halogén-alkil-csoport, aminocsoport, adott esetben halogénatommal szubsztituált fenil-, furil- vagy tienilcsoport, (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti), vagy cianocsoporttal szubsztituált fenoxycsoport,

R^d jelentése hidrogénatom, halogénatom, nitro-, amino-, ciano-, halogén-szulfonil-, di(1–4 szénatomos alkil)-amino-szulfonil-, karboxil-, (1–6) szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport, vagy egy (1–6 szénatomos alkil)-szulfonil-csoporttal adott esetben szubsztituált karbamoilcsoport,

R^e jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy fenil-, nitro-, ciano-, karboxil- vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport,

R^n jelentése hidrogénatom vagy fenil-, 1–6 szénatomos alkil-, 2–6 szénatomos alkenil-, 2–6 szénatomos halogén-alkenil- vagy (1–6 szénatomos alkil)-szulfonil-csoport, vagy

R^f jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkil-csoport vagy (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport, vagy

R^n és az R^n csoportot hordozó gyűrűtag-nitrogénatommal szomszédos gyűrűtag-szénatomhoz kapcsolódó R^f együtt butadienilén-csoportot jelent,

R^g jelentése halogénatom, halogénatommal, 1–6 szénatomos alkoxicsoporttal vagy (A) általános képletű csoporttal (ahol n értéke a fenti) adott esetben szubsztituált 1–6 szénatomos alkilcsoport, 2–6 szénato-

mos alkenil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, 1–6 szénatomos alkil-tio-, pirazinil-, fenil-, nitro-fenil-csoport vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

R^h jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos alkil-tio-, 2–6 szénatomos alkenil-, 1–6 szénatomos halogén-alkil-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, piridil-, furil-, tienil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport, egy vagy két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal adott esetben szubsztituált amino- vagy karbamoilcsoport, merkaptó-, 2–6 szénatomos alkenil-tio-, 3–6 szénatomos alkinil-tio-, (3–6 szénatomos cikloalkil)-(1–4 szénatomos alkil)-tio-csoport, a gyűrűben egy vagy két halogénatommal vagy egy trifluor-metil-, nitro-, amino-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkil-, hidroxi- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal adott esetben szubsztituált fenil-, fenil-(1–4 szénatomos alkil)- vagy fenil-(1–4 szénatomos alkil)-tio-csoport, vagy (A) általános képletű csoport (ahol n értéke a fenti),

m értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4,

R^k jelentése halogénatom, ha m értéke 1, 2, 3 vagy 4, és abban az esetben, ha m értéke 1, akkor R^k jelentése még lehet nitro-, halogénezett 1–6 szénatomos alkil-, ciano-, karbox-amido-, karboxilcsoport, az alkil- vagy alkenilrészben adott esetben halogénezett (1–6 szénatomos alkil)-oxi-karbonil- vagy (2–6 szénatomos alkenil)-oxi-karbonil-csoport vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

R^l jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, fenilcsoport vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

R^m jelentése hidrogénatom vagy halogénatom,

R^o jelentése hidrogénatom, vagy

R^m és R^o együtt egy adott esetben halogénezett butadienilén-csoportot alkot,

R^p jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos halogén-alkil-, fenil-, hidroxi-, 1–6 szénatomos alkoxicsoport vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

R^q jelentése hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, vagy

R^p és R^q együtt a triazingyűrű két szomszédos szénatomjához kapcsolódó tetrametilén-csoportot jelent, és

X oxigénatomot vagy kénatomot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületek előnyös csoportjait alkotják az (I)–(XX) általános képletű vegyületek, amelyek egyes képviselőit a II–XXI. táblázatban soroljuk fel.

I. táblázat
(II) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R^2	R^3	R^4	R^5
II.1.	$2-SCH_2CH_2CH=CF_2$	3-H	4-H	5-H
II.2.	$2-SOCH_2CH_2CH=CF_2$	3-H	4-H	5-H
II.3.	$2-SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$	3-H	4-H	5-H
II.4.	$2-SCH_2CH_2CH=CF_2$	3-H	4-H	5-CH ₃

I. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
II.5.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CH ₃
II.6.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CH ₃
II.7.	2-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
II.8.	2-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
II.9.	2-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H

II. táblázat
(III) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
III.1.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5H
III.2.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5H
III.3.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5H
III.4.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5CHO
III.5.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5CH ₂ OH
III.6.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	(E)-5-CH=NOH
III.7.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	(Z)-5-CH=NOH
III.8.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CN
III.9.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-COCH ₃
III.10.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
III.11.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
III.12.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=CH-CH=CH-	

III. táblázat
(IV) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ³	R ⁴	R ⁵
IV.1.	3-C ₆ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.2.	3-C ₆ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.3.	3-C ₆ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.4.	3-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.5.	3-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.6.	3-CF ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.7.	3-CH ₃	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.8.	3-CH ₃	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.9.	3-CH ₃	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.10.	3-CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.11.	3-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.12.	3-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.13.	3-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.14.	3-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.15.	3-H	4-CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.16.	3-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.17.	3-H	4-NO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.18.	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN

III. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ³	R ⁴	R ⁵
IV.19.	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
IV.20.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
IV.21.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-Cl	5-H
IV.22.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.23.	3-(5-Cl-fur-2-il)	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.24.	3-(5-Cl-fur-2-il)	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.25.	3-(tien-2-il)	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV.26.	3-(tien-2-il)	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

IV. táblázat
(V) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ³	R ⁴	R ⁵
V.1.	3-CF ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V.2.	3-Cl	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V.3.	3-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V.4.	3-Cl	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V.5.	3-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V.6.	3-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V.7.	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
V.8.	3-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
V.9.	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
V.10.	3-NO ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V.11.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-Cl	5-H
V.12.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V.13.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V.14.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V.15.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V.16.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl

V. táblázat
(VI) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁴	R ⁵
VI.1.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VI.2.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VI.3.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VI.4.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-H
VI.5.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-H
VI.6.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VI.7.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-H
VI.8.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CONH ₂	5-H
VI.9.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VI.10.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VI.11.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOH	5-H
VI.12.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Br

V. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁴	R ⁵
VI.13.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VI.14.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VI.15.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-Cl
VI.16.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-Cl
VI.17.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-F
VI.18.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VI.19.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VI.20.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VI.21.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CF ₃
VI.22.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VI.23.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VI.24.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VI.25.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VI.26.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VI.27.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VI.28.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VI.29.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VI.30.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VI.31.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-COOCH ₂ CH ₃
VI.32.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VI.33.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VI.34.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VI.35.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOH
VI.36.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-COOH
VI.37.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOH
VI.38.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONHSO ₂ CH ₃
VI.39.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CONH ₂
VI.40.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONH ₂
VI.41.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONH ₂
VI.42.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VI.43.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VI.44.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VI.45.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ F
VI.46.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ F
VI.49.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Br
VI.50.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VI.51.	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VI.52.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
VI.53.	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
VI.54.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VI.55.	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VI.56.	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VI.57.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN

V. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁴	R ⁵
VI.58.	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VI.59.	2-CH ₃	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VI.60.	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VI.61.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
VI.62.	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
VI.63.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₃
VI.64.	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VI.65.	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VI.66.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOH
VI.67.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F
VI.68.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VI.69.	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VI.70.	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VI.71.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NO ₂
VI.72.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ F
VI.74.	2-H	4-Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.75.	2-H	4-C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.76.	2-H	4-CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.77.	2-H	4-CF ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.78.	2-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.79.	2-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.80.	2-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.81.	2-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.82.	2-CH ₃	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.83.	2-H	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.84.	2-H	4-CONH ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.85.	2-H	4-CONH ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.86.	2-CH ₃	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.87.	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.88.	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.89.	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.90.	2-CH ₃	4-COOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.91.	2-H	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.92.	2-H	4-F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.93.	2-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.94.	2-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.95.	2-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.96.	2-H	4-NO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.97.	2-H	4-NO ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.98.	2-H	4-SO ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.100.	2-Br	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.101.	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.102.	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

V. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁴	R ⁵
VI.103.	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.104.	2-CF ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.105.	2-CF ₃	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.106.	2-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.107.	2-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.108.	2-CN	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.109.	2-CONH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.110.	2-CONH ₂	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.111.	2-CONH ₂	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.112.	2-CONH ₂	4-CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.113.	2-COOCH ₂ CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.114.	2-COOCH ₃	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.115.	2-COOH	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.116.	2-F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.117.	2-F	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.118.	2-NO ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.119.	2-SO ₂ F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI.120.	2SO ₂ NH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

VI. Táblázat
(VII) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁴	R ⁵
VII.1.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VII.2.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VII.3.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VII.4.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-H
VII.5.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-H
VII.6.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-H
VII.7.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CONH ₂	5-H
VII.8.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VII.9.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VII.10.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOH	5-H
VII.11.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-Br
VII.12.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-Br
VII.13.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOH	5-Br
VII.14.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Br
VII.15.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Br
VII.16.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Br
VII.17.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VII.18.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VII.19.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VII.20.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CF ₃
VII.21.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VII.22.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃

VI. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁴	R ⁵
VII.23.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VII.24.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VII.25.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VII.26.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VII.27.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-Cl
VII.28.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-Cl
VII.29.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VII.30.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VII.31.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VII.32.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VII.33.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VII.34.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VII.35.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CONH ₂
VII.36.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONH ₂
VII.37.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONH ₂
VII.38.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VII.39.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VII.40.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VII.41.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VII.42.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VII.43.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VII.44.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOH
VII.45.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOH
VII.46.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-F
VII.47.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VII.48.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VII.49.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VII.50.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ F
VII.51.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ F
VII.52.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-SO ₂ F
VII.53.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-SO ₂ F
VII.56.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-SO ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂
VII.57.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VII.58.	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VII.59.	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VII.60.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Br
VII.61.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VII.62.	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VII.63.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
VII.64.	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
VII.65.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VII.66.	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VII.67.	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VII.68.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VII.69.	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN

VI. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁴	R ⁵
VII.70.	2-CH ₃	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VII.71.	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VII.72.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
VII.73.	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
VII.74.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₃
VII.75.	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VII.76.	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VII.77.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOH
VII.78.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F
VII.79.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NO ₂
VII.80.	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ F
VII.82.	2-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.83.	2-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.84.	2-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.85.	2-H	4-Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.86.	2-H	4-C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.87.	2-H	4-CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.88.	2-H	4-CF ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.89.	2-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.90.	2-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.91.	2-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.92.	2-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.93.	2-CH ₃	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.94.	2-H	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.95.	2-H	4-CONH ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.96.	2-H	4-CONH ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.97.	2-CH ₃	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.98.	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.99.	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.100.	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.101.	2-CH ₃	4-COOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.102.	2-H	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.103.	2-H	4-F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.104.	2-H	4-NO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.105.	2-H	4-NO ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.106.	2-H	4-SO ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.108.	2-Br	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.109.	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.110.	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.111.	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.112.	2-CF ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.113.	2-CF ₃	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.114.	2-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.115.	2-Cl	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.116.	2-Cl	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

VI. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁴	R ⁵
VII.117.	2-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.118.	2-CN	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.119.	2-CONH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.120.	2-CONH ₂	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.121.	2-CONH ₂	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.122.	2-CONH ₂	4-CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.123.	2-COOCH ₂ CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.124.	2-COOCH ₃	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.125.	2-COOH	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.126.	2-F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.127.	2-F	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.128.	2-NH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.129.	2-NO ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.130.	2-O(4-CN-C ₆ H ₄)	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.131.	2-SO ₂ F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.133.	2-S-(2)-(5Cl-tiazol)	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII.134.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-dihidro-	5-dihidro-

VII. táblázat
(VIII) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵
VIII.1.	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.2.	1-H	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.3.	1-C ₆ H ₅	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.4.	1-C ₆ H ₅	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.5.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.6.	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.7.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.8.	1-CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.9.	1-CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.10.	1-CH ₂ CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.11.	1-CH ₂ CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.12.	1-CH ₂ CH ₂ CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.13.	1-CH ₂ CH ₂ CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.14.	1-CH(CH ₃) ₂	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.15.	1-CH(CH ₃) ₂	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.16.	1-C(CH ₃) ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.17.	1-C(CH ₃) ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.18.	1-SO ₂ CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII.19.	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H
VIII.20.	1-H	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H
VIII.21.	1-H	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H
VIII.22.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H
VIII.23.	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H

VII. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵
VIII.24.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H
VIII.25.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Br
VIII.26.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CF ₃
VIII.27.	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₂ CH ₃	5-CH ₃
VIII.28.	1-H	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₂ CH ₃	5-CH ₃
VIII.29.	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII.30.	1-H	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII.31.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII.32.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII.33.	1-CH ₂ CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII.34.	1-CH ₂ CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII.35.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VIII.36.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VIII.37.	1-CH(CH ₃) ₂	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VIII.38.	1-CH(CH ₃) ₂	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VIII.39.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VIII.40.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VIII.41.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VIII.42.	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VIII.43.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VIII.44.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VIII.45.	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VIII.46.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VIII.50.	1-H	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VIII.51.	1-H	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VIII.52.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VIII.53.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VIII.54.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOH
VIII.55.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₂ CH ₃	5-COOCH ₃
VIII.56.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₂ CH ₃	5-COOCH ₃
VIII.57.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-F
VIII.58.	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII.59.	1-H	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII.60.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII.61.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII.62.	1-CH(CH ₃) ₂	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII.63.	1-CH(CH ₃) ₂	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII.64.	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VIII.65.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VIII.66.	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VIII.67.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VIII.68.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₃	5-CH ₂ CH ₃
VIII.69.	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VIII.70.	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂

VII. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵
VIII.71.	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VIII.76.	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VIII.77.	1-CH ₃	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VIII.78.	1-CH ₃	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VIII.79.	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VIII.80.	1-CH ₃	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VIII.81.	1-CH ₃	2-CH ₃	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VIII.82.	1-CH ₃	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VIII.83.	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VIII.84.	1-CH ₃	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VIII.85.	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₃
VIII.86.	1-CH ₃	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VIII.87.	1-CH ₃	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VIII.88.	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOH
VIII.91.	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VIII.92.	1-CH ₃	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VIII.93.	1-CH ₃	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VIII.94.	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F
VIII.95.	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Br
VIII.98.	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NO ₂
VIII.101.	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.102.	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.103.	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.104.	1-CH ₃	2-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.105.	1-CH ₃	2-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.106.	1-CH ₃	2-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.107.	1-CH ₃	2-CH ₃	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.108.	1-CH ₃	2-H	4-C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.109.	1-CH ₃	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.110.	1-CH ₃	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.111.	1-CH ₃	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.112.	1-CH ₃	2-CH ₃	4-COOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.113.	1-CH ₃	2-H	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.118.	1-CH ₃	2-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.119.	1-CH ₃	2-H	4-F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.120.	1-CH ₃	2-H	4-Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.123.	1-CH ₃	2-H	4-NO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.124.	1-CH ₃	2-H	4-NO ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.127.	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.128.	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.129.	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.130.	1-CH ₃	2-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.131.	1-CH ₃	2-CN	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.132.	1-CH ₃	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

VII. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵
VIII.133.	1-CH ₃	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.134.	1-CH ₃	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.135.	1-CH ₃	2-COOCH ₂ CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.136.	1-CH ₃	2-COOCH ₃	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.137.	1-CH ₃	2-COOH	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.142.	1-CH ₃	2-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.143.	1-CH ₃	2-F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.144.	1-CH ₃	2-F	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.145.	1-CH ₃	2-Br	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.148.	1-CH ₃	2-NO ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII.151.	1-5 kapcsolt	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	-CH=CH-CH=CH
VIII.152.	1-5 kapcsolt	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	-CH=CH-CH=CH

VIII. táblázat
(IX) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵
IX.1.	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.2.	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.3.	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.4.	1-CH ₃	3-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.5.	1-CH ₃	3-Cl	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.6.	1-CH ₃	3-Cl	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.7.	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.8.	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.9.	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.10.	1-CH ₃	3-COOH	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.11.	1-CH ₃	3-COOH	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.12.	1-CH ₃	3-COOH	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.16.	1-CH ₃	3-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.17.	1-CH ₃	3-CN	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.18.	1-CH ₃	3-CN	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.25.	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.26.	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.27.	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.28.	1-CH ₃	3-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.29.	1-CH ₃	3-H	4-Cl	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.30.	1-CH ₃	3-H	4-Cl	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.31.	1-CH ₃	3-H	4-Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.32.	1-CH ₃	3-H	4-Br	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.33.	1-CH ₃	3-H	4-Br	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

VIII. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵
IX.34.	1-CH ₃	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.35.	1-CH ₃	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.36.	1-CH ₃	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.37.	1-CH ₃	3-H	4-COOCH(CH ₃) ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.38.	1-CH ₃	3-H	4-COOCH(CH ₃) ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.39.	1-CH ₃	3-H	4-COOCH(CH ₃) ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.40.	1-CH ₃	3-H	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.41.	1-CH ₃	3-H	4-COOH	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.42.	1-CH ₃	3-H	4-COOH	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.46.	1-CH ₃	3-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.47.	1-CH ₃	3-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.48.	1-CH ₃	3-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.55.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.56.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.57.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.58.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.59.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-Cl	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.60.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-Cl	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.61.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-I	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.62.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-I	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.63.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-I	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.64.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.65.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.66.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.67.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.68.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOH	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.69.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOH	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.73.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.74.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.75.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.82.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-NO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.83.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-NO ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.84.	1-CH ₃	3-CH ₃	4-NO ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.88.	1-CH ₃	3-C ₆ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.89.	1-CH ₃	3-C ₆ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.90.	1-CH ₃	3-C ₆ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.91.	1-CH ₃	3-C ₆ H ₅	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.92.	1-CH ₃	3-C ₆ H ₅	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.93.	1-CH ₃	3-C ₆ H ₅	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.94.	1-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-H
IX.95.	1-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-H

VIII. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵
IX.96.	1-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-H
IX.97.	1-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
IX.98.	1-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
IX.99.	1-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
IX.100.	1-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
IX.101.	1-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
IX.102.	1-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
IX.103.	1-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOC ₂ H ₅
IX.104.	1-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOC ₂ H ₅
IX.105.	1-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOC ₂ H ₅
IX.112.	1-CH ₂ COOC ₂ H ₅	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
IX.113.	1-CH ₂ COOC ₂ H ₅	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
IX.114.	1-CH ₂ COOC ₂ H ₅	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
IX.118.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.119.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.120.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.121.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.122.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.123.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.124.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.125.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.126.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.127.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.128.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOH	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.129.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOH	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.130.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.131.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-Cl	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.132.	1-C ₆ H ₅	3-H	4-Cl	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.136.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.137.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.138.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.139.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.140.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.141.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.142.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.143.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.144.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.145.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.146.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOH	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.147.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOH	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.148.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

VIII. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵
IX.149.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-Cl	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.150.	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-Cl	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.154.	1-C ₆ H ₅	3-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.155.	1-C ₆ H ₅	3-Cl	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.156.	1-C ₆ H ₅	3-Cl	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.157.	1-C ₆ H ₅	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.158.	1-C ₆ H ₅	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.159.	1-C ₆ H ₅	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.160.	1-C ₆ H ₅	3-COOH	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.161.	1-C ₆ H ₅	3-COOH	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.162.	1-C ₆ H ₅	3-COOH	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.166.	1-C ₆ H ₅	3-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.167.	1-C ₆ H ₅	3-CN	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.168.	1-C ₆ H ₅	3-CN	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX.175.	1-CH ₃	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
IX.176.	1-CH ₃	3-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
IX.177.	1-CH ₃	3-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
IX.178.	1-CH ₃	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOC ₂ H ₅
IX.179.	1-CH ₃	3-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOC ₂ H ₅
IX.180.	1-CH ₃	3-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOC ₂ H ₅
IX.184.	1-CH ₃	3-CN	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX.185.	1-CH ₃	3-CN	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX.186.	1-CH ₃	3-CN	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX.187.	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX.188.	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX.189.	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX.190.	1-CH ₃	3-CF ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX.191.	1-CH ₃	3-CF ₃	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX.192.	1-CH ₃	3-CF ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H

IX. táblázat
(X) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ³	R ⁵
X.3.	3-C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.4.	3-C ₆ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.5.	3-C ₆ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.6.	3-CF ₂ H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.7.	3-CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.8.	3-CH(CH ₃) ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.9.	3-CH=CH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

IX. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ³	R ⁵
X.10.	3-CH ₂ Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.12.	3-CH ₂ C ₆ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.13.	3-CH ₂ CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.14.	3-CH ₂ CF ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.15.	3-CH ₂ CF ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.16.	3-CH ₂ CH=CH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.17.	3-CH ₂ CH ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.18.	3-CH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.26.	3-CH ₂ OCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.27.	3-CH ₂ OCH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.32.	3-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.33.	3-CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.34.	3-CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.83.	3OCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.92.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
X.93.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
X.94.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
X.95.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₂ H
X.96.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
X.99.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
X.100.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ F
X.101.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ Cl
X.103.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₃
X.105.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
X.106.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
X.107.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
X.113.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F
X.129.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.130.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.131.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.132.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃
X.134.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.135.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.140.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.141.	3-SCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X.160.	3(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

X. táblázat
(XI) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ³	R ⁵
XI.1.	3-Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.5.	3-C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

X. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ³	R ⁵
XI.6.	3-C ₆ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.7.	3-C ₆ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.8.	3-CF ₂ H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.9.	3-CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.10.	3-CH=CH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.11.	3-CH=CHCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.20.	3-CH ₂ CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.21.	3-CH ₂ CF ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.22.	3-CH ₂ CH=CH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.23.	3-CH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.24.	3-CH ₂ CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.25.	3-CH ₂ Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.30.	3-CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.31.	3-CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.32.	3-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.33.	3-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.34.	3-CH ₂ OCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.35.	3-CH ₂ OCH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.36.	3-CH ₂ OCH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.38.	3-CH ₂ SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.40.	3-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.41.	3-CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.42.	3-CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.43.	3-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.44.	3-Cl	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.66.	3-F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.67.	3-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.87.	3-OCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.93.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
XI.95.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
XI.96.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH=CH ₂
XI.100.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₃
XI.101.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XI.102.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
XI.108.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃
XI.109.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.110.	3-SCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.114.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.115.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.123.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.125.	3(2-pirazinil)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.127.	3(3-NO ₂ -C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.128.	3(3-NO ₂ -C ₆ H ₄)	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI.129.	3(3-NO ₂ -C ₆ H ₄)	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

XI. táblázat
(XII.) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁵
XII.1.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C-C ₃ H ₅
XII.3.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XII.4.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XII.5.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XII.6.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₂ H
XII.7.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
XII.8.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH(CH ₃) ₂
XII.9.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH(CH ₃) ₂
XII.10.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH=CH ₂
XII.11.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ (2,6-di-F-C ₆ H ₃)
XII.12.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ (4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XII.13.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ (4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XII.14.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ (4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XII.15.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ (4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XII.16.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ Br
XII.17.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XII.18.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XII.19.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XII.20.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
XII.21.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
XII.22.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
XII.23.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
XII.24.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH=CH ₂
XII.25.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII.26.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII.27.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII.28.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII.29.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII.30.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII.31.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII.32.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII.33.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII.34.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ F
XII.35.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₃
XII.49.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XII.50.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XII.51.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XII.54.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CNO(CH ₃) ₂
XII.55.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
XII.59.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₃
XII.68.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₃
XII.69.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
XII.71.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COSCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII.73.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H

XI. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁵
XII.74.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
XII.75.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
XII.77.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCH ₂ CH ₃
XII.101.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃
XII.103.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCOCH ₃
XII.110.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII.111.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃
XII.114.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII.115.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII.123.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII.124.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII.125.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII.128.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XII.129.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XII.130.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XII.131.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-furil)
XII.132.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XII.133.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-tiofenil)
XII.134.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(3-furil)
XII.135.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XII.136.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XII.137.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XII.141.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XII.142.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XII.143.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XII.144.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XII.145.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XII.146.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XII.147.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OHC ₆ H ₄)
XII.148.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-piridinil)

XII. táblázat
(XIII) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁵
XIII.1.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Br
XIII.2.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Br
XIII.3.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C(CH ₃) ₃
XIII.4.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C(CH ₃) ₃
XIII.6.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-c-C ₃ H ₅
XIII.7.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-c-C ₃ H ₅
XIII.9.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XIII.10.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XIII.11.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XIII.12.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₂ H
XIII.13.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₂ H

XII. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁵
XIII.14.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
XIII.15.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
XIII.16.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH(CH ₃) ₂
XIII.17.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH(CH ₃) ₂
XIII.18.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH=CH ₂
XIII.19.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ Br
XIII.20.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XIII.21.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XIII.22.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XIII.23.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
XIII.24.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ F
XIII.25.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ F
XIII.26.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ F
XIII.27.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₃
XIII.28.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₃
XIII.29.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₃
XIII.30.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH=CH ₂
XIII.40.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XIII.41.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XIII.42.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XIII.44.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CON(CH ₃) ₂
XIII.45.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
XIII.50.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₃
XIII.59.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
XIII.63.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
XIII.64.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
XIII.65.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
XIII.66.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-N(CH ₃) ₂
XIII.69.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NH ₂
XIII.70.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCH ₃
XIII.71.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCH ₃
XIII.72.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCH ₃
XIII.101.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃
XIII.102.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃
XIII.103.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃
XIII.105.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCOCH ₃
XIII.110.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ (3-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XIII.111.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ (3-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XIII.112.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ (3-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XIII.113.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ (4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XIII.114.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ (c-C ₃ H ₅)
XIII.115.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ C≡CH
XIII.116.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH=CH ₂
XIII.117.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII.118.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

XII. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁵
XIII.119.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃
XIII.120.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃
XIII.121.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃
XIII.122.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SH
XIII.123.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII.124.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII.132.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII.133.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII.134.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII.136.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XIII.137.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XIII.138.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XIII.139.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XIII.143.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-H ₂ NSO ₂ -C ₆ H ₄)
XIII.144.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XIII.145.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XIII.146.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XIII.147.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)

XIII. táblázat

(XIV) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ⁵
XIV.1.	1-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

XIV. táblázat

(XV) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
XV.1.	1-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	2-H	3-H	4-NO ₂

XV. táblázat

(XVI) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ₆
XVI.1.	2-Cl	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-H
XVI.2.	2-F	3-F	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F	6-F
XVI.3.	2-F	3-F	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F	6-F
XVI.4.	2-F	3-F	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F	6-F
XVI.5.	2-H	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-H
XVI.6.	2-H	3-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-H
XVI.7.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-CF ₃	4-H	5-H	6-H
XVI.8.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-CN	4-H	5-H	6-H
XVI.9.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-CONH ₂	4-H	5-H	6-H
XVI.10.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-H
XVI.11.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CF ₃	6-H
XVI.12.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CF ₃	6-H
XVI.13.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-Cl	6-H
XVI.14.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-Cl	6-H

XV. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ₆
XVI.15.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CN	6-H
XVI.16.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CN	6-H
XVI.17.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CONH ₂	6-H
XVI.18.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-COOH	6-H
XVI.19.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H	6-H
XVI.20.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H	6-H
XVI.21.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-NO ₂	6-H
XVI.22.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-H
XVI.23.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H	6-F
XVI.24.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-NO ₂	4-H	5-H	6-H

XVI. táblázat
(XVII) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
XVII.1.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-CH ₃
XVII.2.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-Cl
XVII.3.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-OCH ₃
XVII.4.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-C ₆ H ₅
XVII.5.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-C ₆ H ₅
XVII.6.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-C ₆ H ₅
XVII.7.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	-CH=CH-CH=CH-		6-H

XVII. táblázat
(XVIII) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶
XVIII.1.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
XVIII.2.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
XVIII.3.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
XVIII.4.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=C(Cl)CH=CH-	
XVIII.5.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=C(Cl)CH=CH-	
XVIII.6.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=C(Cl)CH=CH-	
XVIII.7.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-H
XVIII.8.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-H
XVIII.9.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-H
XVIII.10.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-Cl	5-H	6-H
XVIII.11.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-Cl	5-H	6-H
XVIII.12.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-Cl	5-H	6-H
XVIII.13.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-H
XVIII.14.	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-Cl
XVIII.15.	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-Cl
XVIII.16.	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-Cl

XVIII. táblázat
(XIX) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ⁴	R ⁵	R ⁶
XIX.1.	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	-CH=CH-CH=CH-	

XIX. táblázat
(XX) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ³	R ⁵	R ⁶
XX.4.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅	6-CH ₃
XX.5.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅	6-CH ₃
XX.6.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅	6-CH ₃
XX.8.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅	6-H
XX.9.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅	6-H
XX.12.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₂ H	6-CH ₃
XX.13.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃	6-H
XX.15.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH(CH ₃) ₂	6-H
XX.23.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃	6-H
XX.25.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	6-H
XX.26.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	6-H
XX.27.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₃	6-H
XX.28.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₃	6-H
XX.29.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ F	6-H
XX.30.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₃	6-H
XX.40.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CF ₂ H
XX.42.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CH ₂ CH ₂ F
XX.46.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CH ₃
XX.52.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-H
XX.53.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-H
XX.54.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-H
XX.65.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CHCl ₂	6-H
XX.90.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-C(CH ₃) ₃
XX.91.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-c-C ₃ H ₅
XX.94.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-C ₆ H ₅
XX.95.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-C ₆ H ₅
XX.96.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CF ₃
XX.97.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CF ₃
XX.98.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH(CH ₃) ₂
XX.106.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ CF ₃
XX.108.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XX.109.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ CH ₂ CH ₃
XX.110.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ CH ₃
XX.116.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₃
XX.117.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₃
XX.118.	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₃
XX.137.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-H
XX.149.	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OC ₄ H ₉
XX.150.	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OC ₅ H ₁₁

XIX. táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	R ³	R ⁵	R ⁶
XX.156.	3-SO ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅
XX.164.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ CH ₂ CH ₃
XX.168.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ CH ₃
XX.170.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₃
XX.171.	3-SOCH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₃
XX.174.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OH
XX.175.	3-SOCH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OH
XX.184.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-SOCH ₂ CH=CF ₂
XX.205.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-OCH(CH ₃) ₂	6-H
XX.206.	3-SOCH ₂ CH=CF ₂	5-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	6-H
XX.218.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₃	6-H
XX.221.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃	6-H
XX.225.	3-SOCH ₂ CH=CF ₂	5-OH	6-C ₆ H ₅
XX.226.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-OH	6-CH ₃
XX.227.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-OH	6-H
XX.231.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH=CF ₂	6-H
XX.233.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH=CF ₂	6-H
XX.240.	3-CH ₃	5-CH ₃	6-SCH ₂ CH=CF ₂
XX.241.	3-CH ₃	5-H	6-SCH ₂ CH=CF ₂
XX.243.	3-CH ₃	5-SCH ₂ CH=CF ₂	6-CH ₃
XX.244.	3-CH ₃	5-SCH ₂ CH=CF ₂	6-H
XX.245.	3-H	5-CH ₃	6-SCH ₂ CH=CF ₂
XX.246.	3-H	5-H	6-SCH ₂ CH=CF ₂
XX.247.	3-H	5-SCH ₂ CH=CF ₂	6-CH ₃
XX.248.	3-H	5-SCH ₂ CH=CF ₂	6-H
XX.249.	3-H	5-SOCH ₂ CH=CF ₂	6-CH ₃
XX.250.	3-H	5-SO ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-CH ₃
XX.251.	3-SCH ₂ CH=CF ₂	-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂)-	
XX.252.	3-SOCH ₂ CH=CF ₂	-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂)-	
XX.253.	3-SO ₂ CH ₂ CH=CF ₂	-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂)-	

XX. táblázat

(XXI) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ²	R ⁴	R ⁶
XXI.1.	2-SCH ₂ CH=CF ₂	4-H	6-H

Azokat az (I) általános képletű vegyületeket, amelyekben n értéke 0, többféle eljárással állíthatjuk elő.

Eljárhatunk például úgy, hogy a (XXIII) általános képletű tiolokat – a képletben R jelentése a fenti (XXIV) általános képletű difluor-but-1-én alkilezőszerrel reagáltatjuk – a képletben L alkalmas kilépőcsoportot jelent. A reakciót előnyösen enyhe bázis, például alkálifém-karbonát (így nátrium- vagy kálium-karbonát) jelenlétében, inert oldószerben, 0–200 °C hőmérsékleten végezzük. A reakciót rendszerint a felhasznált inert oldószer (például acetone, amelynek forráspontja a fenti tartományba esik) visszafolytatási hőmérsékletén hajtjuk végre.

A (XXIV) általános képletű vegyületekben az L kilépőcsoport előnyösen halogénatom vagy –OSO₂R^x általános képletű szulfonsavészter-csoport lehet. Az utóbbi vegyületek a (XXV) általános képletnek felelnek meg – a képletben R^x 1–4 szénatomos alkilcsoportot vagy adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoportot jelent. L különösen előnyösen brómatomot jelenthet, azaz az alkilezőszer különösen előnyösen (XXVI) képletű vegyület lehet.

A (XXV) általános képletű szulfonsavésztereket úgy állíthatjuk elő, hogy 1,4-dibróm-1,1,2-trifluor-butánt a megfelelő szulfonsav ezüstsójjával reagáltatunk,

majd a közbenső terméként kapott vegyületet (például 4-toluolszulfonát-észtert) debrómfluorozzuk.

A (XXVI) kiépletű vegyület, azaz a 4-bróm-1,1-difluor-but-1-én előállítását a PCT/GB94/01570 számú nemzetközi szabadalmi bejelentés ismerteti. Az ott leírt eljárás szerint 4-bróm-1,1,2-trifluor-but-1-ént (kereskedelmi forgalomban beszerezhető anyag) inert oldószerben hidrogén-bromiddal reagáltatnak, majd a kapott 1,4-dibróm-1,1,2-trifluor-butánt alkalmas oldószerben, például acetonban vagy vízben debrómfluorozó szerrel kezelve (XXVI) kiépletű vegyületté alakítják.

Szakember számára nyilvánvaló, hogy a (XXIII) általános kiépletű vegyületek a megfelelő merkaptó- és tion-tautomerek egyensúlyi elegyeiként is létezhetnek. Az egyszerűség érdekében – amennyiben mást nem közlünk – ezeket a vegyületeket a továbbiakban a merkaptó-formának megfelelően nevezzük meg.

A (XXIII) általános kiépletű vegyületek kereskedelmi forgalomban beszerezhető anyagok, vagy jól ismert módszerekkel állíthatók elő a kereskedelemben hozzáférhető prekursorokból.

Az (I) általános kiépletű merkaptó-vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy a (XXVII) általános kiépletű vegyületeket a képletben L kilepőcsoportot jelent a hasonló szubsztitúciós reakciók jól ismert körülményei között (XXVIII) kiépletű merkaptó-vegyülettel reagáltatjuk. A (XXVII) általános kiépletű vegyületekben L előnyösen halogénatom vagy nitrocsoporthoz lehet. A reakciót rendszerint kétfázisú oldószer-rendszerben (például víz és diklór-metán keverékében), fázisátvivő katalizátor (például tetra-n-butil-ammónium-bromid) jelenlétében, szobahőmérsékleten, nitrogén atmoszférában végezzük.

A (XXVIII) kiépletű merkaptó-vegyületet rendszerint a megfelelő S-acetil-származék vagy izotioránium-hidrogén-bromid-só formájában használjuk fel a reakcióhoz; ezek a vegyületek könnyen hidrolizálnak a kívánt (XXVIII) kiépletű merkaptó-vegyületté.

Az (I) általános kiépletű merkaptó-vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy a (XXIX) általános kiépletű amino-vegyületeket a képletben R jelentése a fenti alkalmas oldószerben (például diklór-metánban vagy acetonitrilben), (XXX) kiépletű diszulfid jelenlétében diazotálószerrel (például alkil-nitrittel) kezeljük.

Azokat az (I) általános kiépletű vegyületeket, amelyekben n értéke 0, úgy is előállíthatjuk, hogy a megfelelő $R-SCH_2-CH_2-CHY-CF_2Br$ általános kiépletű vegyületeket a képletben Y hidrogénatomot vagy fluoratomot jelent – defluorbrómozzuk vagy dehidrobrómozzuk.

Azokat az (I) általános kiépletű vegyületeket, amelyekben n értéke 0 és R (Q_{12}) általános kiépletű csoportot jelent, úgy is előállíthatjuk, hogy egy $R^p-CO-CO-R^q$ általános kiépletű vegyületet – a képletben R^p és R^q jelentése a fenti 4-bróm-1,1-difluor-1-butén és tioszemikarbazid reagáltatásával kapott közbenső termékkel reagáltatunk.

Azokat az (I) általános kiépletű vegyületeket, amelyekben n értéke 1 vagy 2, a megfelelő (I) általános kiépletű merkaptó-vegyületek (n=0) oxidálásával állít-

hatjuk elő. Az oxidálást rendszerint inert szerves oldószerben végezzük. Ha a kiindulási (I) általános kiépletű vegyületet 1 ekvivalens oxidálószerrel kezeljük, rendszerint olyan termékhez jutunk, amelyben n értéke 1, míg ha 2 ekvivalens oxidálószerrel használunk, általában azt a terméket kapjuk, amelyben n értéke 2. Oxidálószerként például szerves és szervetlen peroxidokat, így peroxikarbonsavakat vagy azok sóit (például m-klórperbenzoesavat, perbenzoesavat vagy magnézium-monoperoxi-ftálsavat) vagy kálium-peroxi-monoszulfátot használhatunk.

A találmány tárgya tehát továbbá eljárás olyan (I) általános kiépletű vegyületek előállítására, amelyekben n értéke 1 vagy 2, oly módon, hogy a megfelelő (I) általános kiépletű vegyületeket, amelyekben n értéke 0, oxidáljuk.

Szakember számára nyilvánvaló, hogy a kívánt szubsztituenseket hordozó (I) általános kiépletű vegyületeket a megfelelően szubsztituált kiindulási anyagok felhasználásán kívül a gyűrűkhöz kapcsolódó szubsztituensek utólagos átalakításával is kialakíthatjuk. Ezeket a reakciókat ismert módszerekkel végezhetjük. Ilyen utólagos átalakítás például a nitrocsoporthoz redukciója aminocsoporttá, a halogénezés (így klórozás), az észterek savvá hidrolizálása, az alkoholok savvá oxidálása és a sóképzés.

Miként már közöltük, az (I) általános kiépletű vegyületek nematocid hatással rendelkeznek, ennek megfelelően növények namatóda-fertőzéseinek megelőzése vagy kezelésére alkalmasak. A találmány tárgya tehát továbbá eljárás nematódák irtására vagy fejlődésük szabályozására oly módon, hogy az (I) általános kiépletű vegyületeket nematódákra visszük fel.

A „fejlődésszabályozás” megjelölésen olyan nem közvetlenül halálos hatásokat értünk, amelyek eredményeként megelőzhető a gazdanövény károsodása, s visszaszorítható a nematóda-populáció növekedése. Ilyen hatás lehet például a vegyszeresen indukált dezorientáció, immobilizáció, kikelésgátlás vagy kikelésserkentés. A vegyszeres kezelésnek a nematódák fejlődésére vagy reprodukciójára is lehet káros hatása.

A találmány szerinti vegyületek a növényeken élősködő nematódák és a talajban szabadon élő nematódák ellen egyaránt hatásosak.

A növényeken élősködő nematódák közül példaként a következőket soroljuk fel: ektoparaziták, így *Xiphinema* spp., *Longidorus* spp. és *Trichodorus* spp., szemi-paraziták, így *Tylenchulus* spp. és *Scutellonema* spp., nem vándorló paraziták, így *Heterodera* spp., *Bloboderia* spp. és *Meloidogyne* spp., valamint szár- és levél-endoparaziták, így *Ditylenchus* spp., *Aphelenchoides* spp. és *Hirshmaniella* spp.

Az (I) általános kiépletű vegyületek más nematódák, köztük a tömlőnematódák ellen is hatásosak.

A találmány szerinti vegyületek a növekedő vagy raktári mezőgazdasági és erdőgazdasági növények és termények, az üvegházi növények és termények, a dísznövények, a csemeteket kertészeti növények, valamint a raktározott élelmiszer- és rostanyagok más kártevőivel szemben is hatásosak.

Ilyen kártevők például a következők:

heteropterák és homopterák, köztük *Myzus persicae*, *Aphis gossypii*, *Aphis fabae*, *Rhopalosiphum padi*, *Aonidiella* spp., *Trialeurodes* spp., *Bemisia tabaci*, *Nilaparvata lugens*, *Nephotettix cincticeps*, *Nezara viridula*, *Dysdercus sutellus*, *Dysdercus fasciatus* és *Lygus lineolaris*,
 dipterák, köztük *Ceratitis capitata*, *Tipula* spp., *Oscinella frit*, *Liriomyza* spp., *Delia* spp. és *Peromya* spp.,
 lepidopterák, köztük *Pieris brassicae*, *Plutella xylostella*, *Spodoptera littoralis* és más *Spodoptera*-fajták, *Heliothis virescens* és más *Heliothis*- és *Helicoverpa*-fajták, és *Chilo partellus*,
 koleopterák, így *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Agrotis* spp., és *Leptinotarsa decemlineata*,
 blattodeák, köztük *Blattella germanica*, *Periplaneta americana* és *Blatta orientalis*,
 ortopterák, köztük *Chortiocetes terminifera*, *Schistocerca* spp., *Locusta* spp. és *Scapteriscus* spp.,
 atkák, köztük *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, *Tetranychus urticae*, *Tetranychus cinnabarius*, *Phyllocoptura oleivora* és *Brevipalpus* spp.

A vegyületek az egészséget veszélyeztető kártevők (köztük az állatállomány kártevői, a ház körüli kártevők és a közegészségügyi kártevők) ellen is hatásosak. Ilyen kártevők például a következők:

szifonapterák, így *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis* és *Pulex irritans*,
 mallofagák, köztük *Menopon gallinae* és *Cuclotogaster heterographus*,
 anoplurák, köztük *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus humanus* és *Phthirus pubis*,
 dipterák, köztük *Musca domestica*, *Aedes aegypti*, *Anopheles gambiae*, *Culex quinquefasciatus*, *Chrysops discalis* és *Tabanus nigrovittatus*,
 szarkofagidák, köztük *Sarcophaga haemorrhoidalis* és *Wohlfahrtia magnifica*,
 kallifordiák, köztük *Lucilia cuprina* és *Cordylobia anthropophaga*,
 ösztridák, köztük *Oestrus ovis*.

Általánosságban, a találmány szerinti vegyületek az embereket és állatokat veszélyeztető és/vagy betegségeiket közvetítő kártevők irtására és fejlődésük szabályozására alkalmasak. A találmány szerinti vegyületek felhasználásával irtható, illetve fejlődésükben gátolható nematódák közé tartoznak az állatok (köztük emlősök) szervezetében (így a gyomor- és bélrendszerben, a légzőszervrendszer légutaiban és vérédegyeiben, valamint a keringési szervrendszerben) élősködő nematódafajták is.

Az (I) általános képletű vegyületek gerincesek, például emlősök (így emberek, sertések, juhok, szarvasmarhák, lovak, macskák és kutyák), szárnyasok (így csirkék, kacsák, pulykák, ludak, kanárik és törpepapagájok) és halak (így lazacok, pisztrángok és díszhalak) kezelésére is felhasználhatók.

Nematódák és más kártevők irtása vagy fejlődésük szabályozása céljából a kártevők környezetére, a védendő területre vagy közvetlenül a kártevőre a találmány szerinti egy vagy több vegyület hatásos mennyiségét visszük fel.

A vegyületeknek a nematóda-, rovar- vagy atkakártevők helyére, vagy a nematóda-, rovar- vagy atkakártevőkkel szemben érzékeny növényekre való juttatása céljából a vegyületeket rendszerint kompozíciókká alakítjuk. A kompozíciók az (I) általános képletű vegyületek mellett alkalmas inert hígító- vagy hordozóanyagokat és/vagy felületaktív anyagokat tartalmaznak, inert hígító- vagy hordozóanyaggal és adott esetben felületaktív anyaggal együtt.

Nematóda-kártevők fejlődésének szabályozása céljából a találmány szerinti kompozíciókat rendszerint 0,01–10 kg hatóanyag/hektárnak, előnyösen 0,1–6 kg hatóanyag/hektárnak megfelelő mennyiségben visszük fel a kezelendő területre.

A kompozíciókat például porózók, nedvesíthető porkészítmények (gyors vagy lassú hatóanyag-felszabadulási) granulátumok, emulziós vagy szuszpenziós koncentrátumok, folyadékok (oldatok, emulziók vagy szuszpenziók), magcsávázók, köd- vagy füstképző készítmények vagy szabályozott hatóanyag-felszabadulási készítmények (így mikrokapszulás granulátumok vagy szuszpenziók) formájában vihetjük fel a talajra, a növényre, a magvakra, más védendő területre, a kártevő tartózkodási helyére vagy a kártevő fészkeire.

A porózók előállításánál a hatóanyagot egy vagy több finomeloszlású szilárd hordozóanyaggal és/vagy hígítószerezrel, például természetes anyagokkal, kaolinnal, pirofillit, bentonit, alumínium-oxid, montmorillonit, szilikagél, kréta, diatómaföld, kalcium-foszfát, kalcium- vagy magnézium-karbonát, kén, mészkő, liszt, talkum és/vagy más szerves vagy szervetlen szilárd anyaggal keverjük össze.

A granulátumokat például úgy állíthatjuk elő, hogy a hatóanyagot szemcsés, porózus anyagon (így horzskövön, attapulgit-agyagon, fullerföldön, szilikagél, diatómaföldön, őrlt kukoricacsutkán vagy hasonlókon) abszorbeáltatjuk, vagy a hatóanyagokat kemény maganyagokra, például homokra, szilikátokra, ásványi karbonátokra, szulfátokra, foszfátokra vagy hasonlókra visszük fel. A granulátumok készítéséhez a hatóanyag impregnálódását, megkötődését, illetve a hordozó bevonását elősegítő anyagokként például alifás és aromás szénhidrogénoldó szereket, alkoholokat, poli(vinil-acetát)-okat, étereket, ketonokat, észtereket, dextrineket, cukrokat és növényi olajokat használhatunk. A granulátumok más adalékait, például emulgeálószeret, nedvesítőszereket vagy diszpergálószereket is tartalmazhatnak.

A mikrokapszulás készítményeket (mikrokapszulás szuszpenziókat, CS) vagy más, szabályozott hatóanyag-felszabadulási készítményeket elsősorban lassú hatóanyag-felszabadulás biztosítására, továbbá magvak kezelésére használhatjuk.

A találmány szerinti kompozíciók továbbá áztatószerként, fürdőként, öntözőszer-adalékként vagy permetléként felhasználható folyékony készítmények lehetnek. A folyékony készítmények rendszerint a hatóanyag vizes diszperziói vagy emulziói, amelyek egy vagy több ismert nedvesítőszert, diszpergálószert és/vagy emulgeá-

lószer (felületaktív anyagot) is tartalmaznak. A vizes diszperziók vagy emulziók formájában felhasználandó készítményeket rendszerint nagy hatóanyag-tartalmú emulgeálható koncentrátumok (EC) vagy szuszpenziós koncentrátumok (SC) formájában hozzuk forgalomba. Az emulgeálható koncentrátumok homogén folyékony kompozíciók, amelyek a hatóanyagot rendszerint egy lényegében nem illékony szerves oldószerben oldott állapotban tartalmazzák. A szuszpenziós koncentrátumok a szilárd hatóanyagot finom eloszlásban tartalmazó vizes diszperziók. Felvitel előtt a koncentrátumokat vízzel hígítjuk, és rendszerint permetezéssel visszük fel a kezelendő területre. Mezőgazdasági vagy kertészeti célokra különösen előnyösen használhatunk 0,0001–0,1 tömeg% hatóanyagot tartalmazó vizes készítményeket (ez körülbelül 5–2000 g hatóanyag hektáronkénti felvitelének felel meg).

Az emulgeálható koncentrátumokhoz folyékony oldószerként például metil-ketont, metil-izobutil-ketont, ciklohexanont, xilolokat, toluolt, klórbenzolt, paraffinokat, kerozint, fehérólját, alkoholokat (így butanolt), metil-naftalint, trimetil-benzolt, triklór-etilént, N-metil-2-pirrolidont és tetrahidrofurfuril-alkoholt (THFA) használhatunk.

A nedvesítőszer, diszpergálószer és emulgeálószer kationos, anionos és nemionos anyagok egyaránt lehetnek. Alkalmas kationos anyagok például a kvaterner ammóniumvegyületek, így a cetil-trimetil-ammónium-bromid. Alkalmas anionos anyagok például a szappanok, az alifás kénsav-monoészter-sók (így nátrium-lauril-szulfát) és a szulfonált aromás vegyületek sói (így nátrium-dodecil-benzolszulfonát, nátrium-, kalcium- és ammónium-ligninszulfonát vagy -butil-naftalin-szulfonát, és di- és tri-izopropil-naftalin-szulfonát-nátriumsók keveréke). Alkalmas nemionos anyagok például az etilén-oxid zsíralkoholokkal (így oleil-alkohollal vagy cetil-alkohollal) vagy alkil-fenollokkal (így oktil-fenollal, nonil-fenollal és oktil-krezollal) képezett kondenzációs termékei, a hosszú szénláncú zsírsavakból és hexit-anhidridekből levezethető részleges észterek, az utóbbi részleges észterek etilén-oxiddal képezett kondenzációs termékei és a lecitinek.

A koncentrátumokkal szemben gyakran támasztott követelmény, hogy hosszú időn át tárolhatóak legyenek, és hosszas tárolás után vízzel hígítva olyan készítményt képezzenek, amely a hagyományos permetezőberendezéssel való felvitelt lehetővé tevő ideig homogén marad. A koncentrátumok hatóanyag-tartalma például 1–85 tömeg% lehet. A vízzel hígított készítmények hatóanyag-tartalma a felhasználás céljától függően változhat.

Magvak kezelésére az (I) általános képletű vegyületeket porkészítmények [száraz magkezelőszer (DS)] vagy vízben diszpergálható porok (WS)], folyékony készítmények [folyóképes koncentrátumok (FS)] vagy folyékony magkezelőszer (LS)] vagy mikrokapszulás szuszpenziók (CS) formájában használhatjuk fel. A készítményeket szokásos magkezelő berendezésekkel, ismert módon vihetjük fel a magvakra.

Felhasználáskor a kompozíciókat a kártevőirtó készítmények felvitelének bármely alkalmas módszerével

(például porozással, permetezéssel vagy granulák beágyazásával) vihetjük fel a nematódákra, a nematódák tartózkodási helyére, a nematódák fészkeire, vagy a nematódafertőzés veszélyének kitett növekedésben lévő növényekre.

A találmány szerinti készítmények a találmány szerinti vegyületeket egyedüli hatóanyagokként, vagy egy vagy több más hatóanyaggal (például más nematocid anyaggal, a nematódák életfunkcióit befolyásoló más anyaggal (például a kikelést befolyásoló szerekkel/, inszekticid anyagokkal, szinergizálószerrel, herbicid anyagokkal, fungicid anyagokkal és/vagy növényi növekedést szabályozó anyagokkal) összekeverve tartalmazhatják.

A találmány szerinti vegyületekhez hozzákeverhető más hatóanyagok például a találmány szerinti vegyületek hatásspektrumát szélesítő vagy perzisztenciáját növelő anyagok is lehetnek. A más hatóanyagok eseténként szinergetikusan fokozhatják a találmány szerinti vegyületek hatását, vagy kiegészíthetik azok aktivitását (például növelhetik a hatás fellépésének sebességét vagy visszaszoríthatják a repellenciát). Több hatóanyag-komponenst tartalmazó keverékek felhasználásakor eseténként leküzdhetjük vagy megelőzhetjük az egyedi komponensekkel szembeni rezisztencia kialakulását.

A találmány szerinti vegyületek mellett felhasználandó további hatóanyag(oka)t a készítmény felhasználási céljának és az elérni kívánt kiegészítő hatásnak megfelelően választjuk meg.

A találmány szerinti vegyületekkel együtt felhasználható más inszekticid hatóanyagok például a következők lehetnek:

a) piretroidok, így permetrin, esfenvalerát, deltametrin, cihalotrin (elsősorban lambda-cihalotrin), bifentrin, fenpropatrin, ciflutrin, teflutrin, halakra nézve biztonságos piretroidok (például etofenprox), természetes pirettrin, tetrametrin, s-bioalletrin, fenflutrin, pralletrin és 5-benzil-3-furil-metil-(E)-1R,3S)2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidén-metil)-ciklopropán-karboxilát;

b) szerves foszfátok, így propenofosz, szulprofosz, metil-paration, azonfosz-metil, demeton-s-metil, heptenofosz, tiometon, fenamifosz, monokrotofosz, triazofosz, metramidofosz, dimetoát, foszfamidon, malation, klórpifosz, foszalon, terbufosz, fenszulfotion, fonofosz, forát, foxim, pirimifosz-metil, pirimifosz-etil, fenitrotrion vagy diazinon;

c) karbamátok, köztük aril-karbamátok, így pirimikarb, kloetokarb, karbofurán, furaiokarb, etiofenkarb, aldikarb, tiofurox, karboszulfán, bendiokarb, fenobukarb, propoxur vagy oxamil;

d) benzoil-karbamidok, így triflumuron vagy klórfluazuron;

e) szerves ónvegyületek, így cihexatin, fenbutatin-oxid vagy azociklotin;

f) makrolidok, így avermektinek vagy milbemicinek, például abamektin, avermektin és milbemicin;

g) hormonok és feromonok;

h) szerves klórvegyületek, így benzol-hexaklorid, DDT, endoszulfán, klórdán vagy dieldrin;

i) amidinek, így klórdimeform vagy amitraz;

j) füstfejlesztő anyagok;

k) nitrometilén, így imidakloprid.

A felsorolt kémiai főcsoportokba tartozó inszekticid hatóanyagokon kívül a készítmény felhasználási céljától függően más, specifikus támadáspontú inszekticid hatóanyagokat is adhatunk a készítményhez. Egyes hasznos növények kezelésére szánt kompozíciók például szelektív hatású inszekticid hatóanyagokat (így a rizs kezelésére szánt kompozíciók szárfűró bogárra specifikus inszekticid hatóanyagokat, például kartapot vagy buprofezint) is tartalmazhatnak. Más megoldás szerint a kompozíciókhoz egyes rovarfajtákra vagy egyes fejlődési állapotokra specifikus inszekticid anyagokat, például ovo-larvicid anyagokat (így klofentezint, flubenzimint, hexitiazoxot és tetradifont), motilicid anyagokat (így dikofolt vagy propargitot), általános akaricid anyagokat (így brómpropilátot vagy klórbenzilátot) vagy növekedésszabályozó anyagokat (így hidrametilnont, ciro-mazint, metoprént, klórfluazuront vagy diflubenzuront) is adhatunk.

A kompozíciók szinergista anyagokként például piperonil-butoxidot, szeszamaxot, szafroxánt és dodecil-imidazolt tartalmazhatnak.

A kompozíciókhoz adandó herbicid, fungicid és növényi növekedést szabályozó anyagokat a kezelendő növénynek és az elérni kívánt hatásnak megfelelően választjuk meg.

A kompozíciókhoz rizsre szelektív herbicid hatóanyagként például propanilt, gyapoton felhasználható növényi növekedést szabályozó hatóanyagként például „Pix”-et, rizs kezelésekor felhasználható fungicid hatóanyagokként pedig blaszticideket (így blaszticidin-S-t) adhatunk. A kompozíciókban a találmány szerinti vegyületek és a más hatóanyagok aránya több tényezőtől, köztük a kezelendő célponttól és az elérni kívánt hatástól függően változik. A más hatóanyagot rendszerint ugyanolyan mennyiségben használjuk, mintha azt egyedüli hatóanyagként alkalmaznánk; szinergikus hatásfokozódás esetén némileg kevesebb is elegendő.

A találmányt az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesebben ismertetjük. Az arab számokkal számozott „eljárások”-ban egyes közbenső termékek előállítását írjuk le; a közbenső termékek egyes képviselői ismert vegyületek. A találmány szerinti vegyületek előállítására a római számokkal jelölt példák, a találmány szerinti vegyületek felhasználására pedig az arab számokkal jelölt példák vonatkoznak. Amennyiben a példákban mást nem közlünk,

- a %-os értékeken tömeg%-okat értünk,
- Az NMR spektrumok felvételéhez oldószerként CDCl_3 -ot használtunk, és a kémiai eltolódásokat δ skálán, ppm egységekben adtuk meg, tetrametilszilán belső standardra vonatkoztatva,
- a FAB rövidítés gyors atombombázást, a TLC rövidítés vékonyréteg-kromatográfiát jelöl.

1. eljárás

4-Bróm-4,4-difluor-butil-metánszulfonát előállítása háromlépéses szintézissel

1. lépés: 4-Bróm-4,4-difluor-butánkarbonsav

1,44 g akrilsav 80 cm³ acetonitrillel készített oldatához keverés közben 4,18 g nátrium-ditionitot, 2,01 g nátrium-hidrogén-karbonátot, 20 cm³ vizet, végül 5 cm³ dibrom-difluor-metánt adtunk. A kétfázisú elegyet szobahőmérsékleten kevertük, eközben a szerves fázis fokozatosan feloldódott. A 4 óra elteltével végzett gáz-kromatográfiás elemzés eredménye szerint az akrilsav teljes egészében elfogyott. A vizes fázist szilárd nátrium-kloriddal telítettük. A szerves fázist elválasztottuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűr-tük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. Kevés fehér szilárd anyagot tartalmazó halványsárga, olajos anyagot kaptunk. Ezt az anyagot etil-acetátban felvettük, az elegyet szűr-tük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. 2,54 g halványsárga, olajos anyagot kaptunk.

NMR spektrum adatai ($\text{DMSO}-d_6$): 2,45 (2H, t), 2,65 (2H, m).

2. lépés: 4-Bróm-4,4-difluor-butanol

5 mmol lítium-alumínium-hidrid 5 cm³ dietil-éterrel készített oldatát nitrogén atmoszférában 0 °C-ra hűtöttük. A hőmérsékletet ezen az értéken tartva az oldatba keverés közben 1 g 4-bróm-4,4-difluor-butánkarbonsav 5 cm³ vízmentes dietil-éterrel készített oldatát csepegtettük. A reakcióelegyet 1 órán át 0 °C-on tartottuk, majd óvatosan beadagolt 2 mólos sósavoldattal elbontottuk. A szerves fázist elválasztottuk, telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mostuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűr-tük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. 0,57 g színtelen, olajos anyagot kaptunk.

NMR spektrum adatai: 1,82–1,96 (2H, m), 2,40–2,60 (2H, m), 3,74 (2H, t).

3. lépés: 4-Bróm-4,4-difluor-butil-metánszulfonát

0,57 g 4-bróm-4,4-difluor-butanol 5 cm³ vízmentes dietil-éterrel készített oldatát keverés közben 0 °C-ra hűtöttük. Az elegyhez ugyanezen a hőmérsékleten 1,7 cm³ trietil-amint adunk. 10 perc elteltével az elegyhez 0,3 cm³ metán-szulfonil-kloridot adtunk, és az elegyet további 1 órán át 0 °C-on kevertük. A reakcióelegyet 2 cm³ 2 mólos vizes sósavoldattal és 20 cm³ dietil-éter elegybe öntöttük. A szerves fázist elválasztottuk, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, majd rövid szilikagél-oszlopon bocsátottuk át, amit dietil-éterrel eluáltunk. A dietil-éteres frakciókat csökkentett nyomáson bepároltuk. 0,705 g halványsárga, olajos anyagot kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,04–2,18 (2H, m), 2,462,64 (2H, m), 3,04 (3H, s), 4,32 (2H, t).

2. eljárás

4-Metil-benzolszulfonsav-4,4-difluor-but-3-enil-észter előállítása kereskedelembe kapható 4-bróm-1,1,2-trifluor-but-1-énből háromlépéses eljárással

1. lépés: 1,4-Dibrom-1,1,2-trifluor-bután

240 g 4-bróm-1,1,2-trifluor-but-1-ént (gyártja: Fluorchem Ltd.) felhasználás előtt 300 cm³ vízzel és 300 cm³ vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, és magnézium-szulfát fölött szárítottuk. Az anyaghoz

egy részletben körülbelül 0,7 g benzil-peroxidot adtunk, majd az elegyen hidrogén-bromid gázt buborékolattunk át olyan sebességgel, hogy az elegy hőmérséklete 30–40 °C legyen. 2 óra elteltével a reakcióelegyből mintát vettünk, és a mintát gázkromatográfiásan elemeztük. Az elemzés adatai szerint az elegy még tartalmazott egy kevés kiindulási anyagot. A reakcióelegyet 300 cm³ vízzel, ezután telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, végül ismét 300 cm³ vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és szűrtük. Halványsárga olaj formájában 296,7 g 1,4-dibrom-1,1,2-trifluor-butánt kaptunk. Gázkromatográfiás elemzés szerint a termék 98%-osnál nagyobb tisztaságú volt.

NMR spektrum adatai: 2,38 (2H, m), 3,57 (2H, m), 4,90 (1H, m).

2. lépés: 4-Bróm-3,4,4-trifluor-butil-4-metil-benzolszulfonát

1,03 g ezüst-tozilát 10 cm³ acetonitrillel készített szuszpenziójába keverés közben, szobahőmérsékleten, fénytől védve 1 g, az 1. lépés szerint kapott terméket csepegtettünk. Ezután a reakcióelegyet 24 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Az ekkor végzett gázkromatográfiás elemzés szerint a kiindulási anyag teljes mértékben elfogyott. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtöttük, a kivált csapadékot kiszűrtük és etil-acetáttal mostuk. A szűrletet és az etil-acetátos mosófolyadékot egyesítettük, vízzel mostuk és a vizes fázist etil-acetáttal extraháltuk. Az etil-acetátos oldatokat egyesítettük, vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. 1,21 g barna, olajos anyagot kaptunk, ami gázkromatográfiás elemzés szerint 99%-osnál nagyobb tisztaságú volt.

NMR spektrum adatai: 2,20 (2H, m), 2,46 (3H, s), 4,19 (2H, m), 4,74 (1H, m), 7,38 (2H, d), 7,80 (2H, d).

3. lépés: 4,4-Difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonát

1,41 g cinkpor és egy jódkristály (katalitikus mennyiség) 3 cm³ metanollal készített szuszpenziójához keverés közben 0,71 g 4-bróm-3,4,4-difluor-butil-p-tolil-szulfonát 2 cm³ metanollal készített oldatát adtuk. A reakcióelegyet 2,5 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Az ekkor elvégzett gázkromatográfiás elemzés szerint a kiindulási anyag teljes mértékben elfogyott. A szerves fázist pipettával elkülönítettük a cinkszuszpenziótól, és a cinket etil-acetáttal háromszor mostuk. Az etil-acetátos oldatokat egyesítettük, 2 N vizes sósavoldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. 0,47 g barna folyadékot kaptunk, ami gázkromatográfiás elemzés szerint 99%-osnál nagyobb tisztaságú volt.

NMR spektrum adatai: 2,35 (2H, m), 2,46 (3H, s), 4,01 (2H, m), 4,15 (1H, m), 7,38 (2H, d), 7,79 (2H, d).

3. eljárás

4-Bróm-1,1-difluor-but-1-én előállítása
1,4-dibrom-1,1,2-trifluor-butánból

1,38 g 1,4-dibrom-1,1,2-trifluor-bután 1 csepp vizet tartalmazó 6 cm³ acetonnal készített oldatához keverés közben nitrogénatmoszférában 0,88 g cinkport adtunk. A 45 perc elteltével végzett gázkromatográfiás elemzés szerint a kiindulási anyag nagy része elfogyott. Az elegyhez nyomnyi mennyiségű vizet tartalmazó acetonnal készített, 55 °C-ra előmelegített szuszpenzió formájában újabb 3 g cinkport adtunk, és az elegyet 20 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk. Az ekkor elvégzett gázkromatográfiás elemzés szerint a kiindulási anyag teljes egésze elfogyott, azaz a debrómfluorozási reakció megindult. A reakcióelegyhez – a szobahőmérsékletet 55 °C-on tartva 75 perc alatt további 12,34 g kiindulási anyagot adtunk, és az elegyet még 95 percig melegítettük. Az ekkor elvégzett gázkromatográfiás elemzés szerint a kiindulási dibrom-vegyület mintegy 3%-a maradt változatlan. Az elegyhez újabb 0,16 g cinkport adtunk, és az elegyet addig melegítettük, amíg a gázkromatográfiás elemzés a kiindulási anyag teljes elfogyását nem jelezte. Az acetonos oldatot leöntöttük a cink maradékairól. 4-Bróm-1,1-difluor-but-1-ént tartalmazó oldatot kaptunk, ami továbbreagáltatásra alkalmas.

4. eljárás

4,4-Difluor-but-3-enil-tioacetát előállítása

1,98 g kálium-tioacetát, 3,0 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-én és 0,3 g tetra-n-butil-ammónium-bromid katalizátor elegyét 5 órán át nitrogénatmoszférában szobahőmérsékleten kevertük, majd az elegyet 18 órán át állni hagytuk. Az elegyet golyós csővel felszerelt készülékben desztilláltuk. Színtelen folyadék formájában 1,12 g 4,4-difluor-but-3-enil-tioacetátot kaptunk, fp.: 115 °C/120 Hgmm.

NMR spektrum adatai: 2,25 (2H, m), 2,30 (3H, s), 2,90 (2H, t), 4,20 (1H, m).

5. eljárás

4,4-Difluor-but-3-enil-izotiorónium-4-metil-benzolszulfonát só előállítása

0,29 g tiokarbamid, 1 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonát és 20 cm³ etanol elegyét 24 órán át visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. Olajos anyagot kaptunk, ami lassan kristályosodott. Hexános eldörzsölés után 1,14 g (4,4-difluor-but-3-enil)-tiokarbamidot kaptunk 4-metil-benzolszulfonát sója formájában. MH⁺ (FAB): 167.

NMR spektrum adatai (DMSO-d₆): 2,48 (3H, s), 2,46–2,58 (2H, m), 3,42 (2H, t), 4,66–4,84 (1H, m), 7,32 (2H, d), 7,58 (2H, d), 9,10–9,40 (3H, széles).

6. eljárás

4,4-Difluor-but-3-enil-izotiorónium-hidrobromid előállítása

41,5 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-én 150 cm³ etanollal készített oldatához 18,5 g tiokarbamidot adtunk, és az elegyet 18 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtöttük, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott via-

szos szilárd anyagot dietil-éterrel mostuk, szűrtük, újra dietil-éterrel mostuk, végül szivattással szárítottuk. 57 g kívánt terméket kaptunk szintelen szilárd anyag formájában. $MH^+ = 167$.

NMR spektrum adatai (DMSO- d_6): 2,20 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,50 (1H, m), 8,95 (4H, széles).

Ugyanilyen eljárással, de tiokarbamid helyett N-metil-tiokarbamidot használva állítottuk elő a megfelelő N-metil-származékot. $MH^+ = 181$, op.: 74–77,2 °C.

NMR spektrum adatai (DMSO- d_6): 2,45–2,50 (2H, m), 3,0–3,05 (3H, d), 3,4–3,5 (2H, t), 4,30–4,45 (1H, m).

7. eljárás

Bisz(4,4-difluor-but-3-enil)-diszulfid előállítása

53 g nátrium-szulfid-nonahidrát és 7,0 g kén 250 cm³ etanolban végzett reagáltatásával előállított nátrium-diszulfid oldatot 50 g 1-bróm-4,4-difluor-but-3-én és 100 cm³ etanol elegyéhez adtuk. A reakcióelegyet fokozatosan forrásig melegítettük, 2 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk, majd lehűtöttük, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot dietil-éterrel extraháltuk. A szerves fázist a nátrium-bromid eltávolítására szűrtük, majd az étert csökkentett nyomáson lepároltuk. A folyékony maradékot 16 Hgmm nyomáson desztilláltuk. Szintelen folyadékként 24 g bisz(4,4-difluor-but-3-enil)-diszulfidot kaptunk, fp.: 120 °C/16 Hgmm.

II.1. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-furán (a II.1. sz. vegyület) előállítása

1 g furán 40 cm³ dietil-éterrel készített oldatába keverés közben 6,5 cm³ 2,5 mólos éteres butil-lítium oldatot csepegtettünk. 90 perc elteltével a reakcióelegyet 30 percig visszafolyatás közben forraltuk, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. Az elegyhez keverés közben, részletekben, 0,48 g kénport adtuk. 2 óra elteltével az elegyhez 3,0 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-ént adtuk, és a keverést szobahőmérsékleten 18 órán át folytattuk. A reakcióelegyet vízzel elbontottuk, és a terméket dietil-éterrel kivontuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet bepároltuk. A kapott sötétbarna folyadékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként hexán/dietil-éter elegyként használtunk. 0,965 g II.1. számú vegyületet kaptunk (olaj).

NMR spektrum adatai: 2,2–2,3 (2H, m), 2,7–2,8 (2H, t), 4,15–4,35 (1H, m), 6,4 (1H, dd), 6,53 (1H, d), 7,5 (1H, d).

II.2. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-metil-furán (a II.4. számú vegyület) előállítása

1 g (furán 40 cm³ dietil-éterrel készített oldatához keverés közben 5,4 cm³ 2,5 mólos éteres butil-lítium oldatot csepegtettünk. 90 perc elteltével a reakcióelegyet 30 percig visszafolyatás közben forraltuk, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. Az elegyhez keverés közben, részletekben 0,38 g kénport adtuk. 1 óra elteltével az elegyhez 2,05 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-ént ad-

tunk, és a keverést még 18 órán át folytattuk. A reakcióelegyet vízzel elbontottuk, és a terméket dietil-éterrel kivontuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, szárítottuk, szűrtük és bepároltuk. A maradékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként hexán/éter elegyeket használtunk. Olaj formájában 1,25 g II.4. vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,2–2,3 (2H, m), 2,3 (3H, s), 2,7–2,77 (2H, t), 4,16–4,34 (1H, m), 5,97 (1H, m), 6,43 (1H, d).

II.3. példa

3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-2-metil-furán (a II.7. számú vegyület) előállítása

2,0 g 2-metil-3-furán-tiol, 3,24 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-én és 2,48 g kálium-karbonát 50 cm³ acetonnal készített oldatát 2 órán át visszafolyatás közben forraltuk, majd 18 órán át állni hagytuk. A reakcióelegyet vízzel elbontottuk, és a terméket dietil-éterrel kivontuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, szárítottuk, szűrtük és bepároltuk. A maradékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 10 térfogat% étert tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 2,338 g II.7. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 204$.

NMR spektrum adatai: 2,1–2,25 (2H, m), 2,35 (3H, s), 4,1–4,3 (1H, m), 6,3 (1H, d), 7,3 (1H, d).

II.4. példa

1-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-furán (a II.2. számú vegyület) előállítása

0,30 g II.1. számú vegyület 5 cm³ diklór-metánnal készített oldatához jeges hűtés közben, részletekben 1,58 mmol 3-klór-perbenzoesavat (0,54 g 50%-os tisztaságú szilárd anyag) adtuk. Az elegyet 4 órán át kevertük, majd etil-acetát és 2 N vizes nátrium-hidroxid oldat között megoszlattuk. A szerves fázist elválasztottuk, 2 N vizes nátrium-hidroxid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, majd bepároltuk. Olaj formájában 0,210 g II.2. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,3–2,5 (2H, m), 3,1–3,4 (2H, m), 4,15–4,35 (1H, m), 6,5 (1H, dd), 7,0 (1H, d), 7,7 (1H, d).

A fenti eljárással még a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) A II.1. számú vegyületből 2,1 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-furánt (II.3. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,4–2,55 (2H, m), 3,25–3,3 (2H, t), 4,1–4,3 (1H, m), 6,6 (1H, dd), 7,23 (1H, d), 7,67 (1H, d).

(ii) A II.4. számú vegyületből 1 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-metil-furánt (II.5. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,3–2,45 (5H, m), 3,0–3,15 és 3,3–3,4 (összesen 2H, m), 4,2–4,3 (1H, m), 6,1 (1H, d), 6,85 (1H, d).

(iii) A II.4. számú vegyületből 2,1 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-metil-furánt (II.6. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,4–2,55 (5H, m), 3,2–3,28 (2H, t), 4,15–4,3 (1H, m), 6,2 (1H, d), 7,1 (1H, d).

(iv) A II.4. számú vegyületből 1 ekvivalens oxidálószeret használva 3-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-2-metil-furánt (II.8. számú vegyület) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,3–2,45 (5H, m), 2,8–2,9 és 3,1–3,2 (összesen 2H, m), 4,2–4,35 (1H, m), 6,66 (1H, d), 7,4 (1H, d).

(v) A II.4. számú vegyületből 2,1 ekvivalens oxidálószeret használva 3-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-2-metil-furánt (II.9. számú vegyület) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,42–2,52 (2H, m), 2,6 (3H, s), 3,2–3,28 (2H, t), 4,1–4,23 (1H, m), 6,6 (1H, d), 7,36 (1H, d).

III.1. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-tiofén (III.1. számú vegyület) előállítása

10 g 2-merkaptio-tiofén, 15,47 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-én és 11,87 g kálium-karbonát 250 cm³ acetonnal készített oldatát 2 órán át visszafolyatás közben forraltuk, majd 18 órán át állni hagytuk, és dietil-éterrel többször extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük és bepároltuk. A kapott ámbraszínű olajat szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 5 térfogat% étert tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 9,5 g III.1. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 206.

NMR spektrum adatai: 2,2–2,4 (2H, m), 2,8 (2H, t), 4,1–4,3 (1H, m), 6,95–7,0 (1H, dd), 7,15 (1H, d), 7,35 (1H, d).

A fenti eljárással benzotiofénből kiindulva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-benzo[b]tiofént (III.10. számú vegyület) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,2–2,3 (2H, m), 2,7–2,8 (2H, t), 4,15–4,35 (1H, m), 6,4 (1H, dd), 6,53 (1H, d), 7,5 (1H, d).

III.2. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-formil-tiofén (III.4. számú vegyület) előállítása

0,48 cm³ dimetil-formamidot és 0,56 cm³ foszforil-kloridot tartalmazó oldathoz lassan 1,0 g III.1. számú vegyületet adtunk. A reakcióelegyet 2 órán át 100 °C-on tartottuk, majd jégfürdőn lehűtöttük, és 2 N vizes nátrium-hidroxid oldattal semlegesítettük. A vizes oldatot dietil-éterrel kétszer extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel és vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük és bepároltuk. A kapott sötét folyadékot szilikagélén átszűrtük, eluálószerként 20 térfogat% dietil-étert tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,91 g III.4. számú vegyületet kaptunk. M⁺ = 234.

NMR spektrum adatai: 2,4 (2H, m), 3,0 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m), 7,1 (1H, d), 7,7 (1H, d), 9,8 (1H, s).

III.3. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(hidroximetil)-tiofén (III.5. számú vegyület) előállítása

0,75 g III.4. számú vegyület 21 cm³ etanollal és 9 cm³ vízzel készített oldatához 0,065 g nátrium-bór-hidridet adtunk. A reakcióelegyet 2 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd 2 N vizes sósavoldattal elbontottuk, és víz és dietil-éter között megoszlattuk. A szer-

ves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük és bepároltuk. A kapott zöldes folyadékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 20 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,44 g III.5. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 236.

NMR spektrum adatai: 1,8–2,0 (1H, széles s), 2,3 (2H, m), 2,8 (2H, t), 4,1–4,3 (1H, m), 4,8 (2H, s), 6,8 (1H, d), 7,0 (1H, d).

III.4. példa

(E)- És (Z)-2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(hidroximetil)-tiofén (III.6. és III.7. számú vegyület) előállítása

0,9 g hidroxil-amin-hidroklorid, 1,09 g nátrium-hidrogén-karbonát, 15 cm³ etanol és 15 cm³ víz elegyét 5 percig kevertük, majd 3 g III.4. számú vegyületet adtunk hozzá. A reakcióelegyet 2 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd 18 órán át állni hagytuk. Az elegyet víz és dietil-éter között megoszlattuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük és bepároltuk. A kapott 3,4 g ámbraszínű folyadékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 20 térfogat% 1,5 g III.6. számú vegyületet (M⁺ = 249) és 1,3 g III.7. számú vegyületet (M⁺ = 249) kaptunk.

NMR spektrum adatai: III.6. számú vegyület: 2,25–2,35 (2H, m), 2,85 (2H, t), 4,14–4,35 (1H, m), 7,05 (2H, m), 7,52 (1H, széles s), 8,18 (1H, s); III.7. számú vegyület: 2,25–2,38 (2H, m), 2,85–2,95 (2H, t), 4,18–4,35 (1H, m), 7,08 (1H, d), 7,25 (1H, d), 7,64 (1H, s).

III.5. példa

5-Ciano-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiofén (III.8. számú vegyület) előállítása

0,5 g III.6. számú vegyület oldatához 0,326 g 1,1'-karbonil-diimidazolt adtunk. A reakcióelegyet 10 percig szobahőmérsékleten kevertük, ezután 2 órán át visszafolyatás közben forraltuk, végül 18 órán át állni hagytuk. Az elegyhez újabb ekvivalens mennyiségű 1,1'-karbonil-diimidazolt adtunk, és a kapott elegyet 1 órán át visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet celiten keresztül szűrtük és a szűrletet bepároltuk. Olaj formájában 0,28 g III.8. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,27–2,38 (2H, m), 2,94 (2H, t), 4,15–4,33 (1H, m), 7,05 (1H, d), 7,5 (1H, d).

III.6. példa

5-Acetil-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiofén (III.9. számú vegyület) előállítása

0,3 g III.8. számú vegyület 10 m³ tetrahidrofuránnal készített oldatához lassan 1,3 cm³ 3 mólos dietil-éteres metil-magnézium-bromid oldatot (3 ekvivalens) adtunk. A reakcióelegyet 3 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd az oldószeret lepároltuk. A maradékot vizes ammónium-hidroxid oldat és kloroform között megoszlattuk. A szerves fázist vízzel mostuk, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítottuk, és bepároltuk. A maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 10 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,16 g III.9. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,30–2,40 (2H, m), 2,50 (3H, s), 2,97 (2H, t), 4,15–4,33 (1H, m), 7,04 (1H, d), 7,55 (1H, d).

III.7. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiofén (III.2. számú vegyület) előállítása

0,5 g III.1. számú vegyület 5 cm³ diklór-metánnal készített oldatához szobahőmérsékleten, keverés közben 0,834 g 50%-os tisztaságú szilárd 3-klór-perbenzoesavat (1 ekvivalens) adtunk. Amikor a vékonyréteg-kromatográfiás elemzés a kiindulási anyag elfogyását jelezte, a reakcióelegyet telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldat beadagolásával elbontottuk, és a terméket diklór-metánnal kivontuk. A szerves fázist elválasztottuk, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 0,584 g folyadékot szilikagélén végzett kromatográfiával tisztítottuk, eluálószerként kezdetben 20 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt, majd dietil-étert használtunk. Olaj formájában 0,29 g III.2. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,3–2,55 (2H, m), 2,9–3,2 (2H, m), 4,2–4,5 (1H, m), 7,15 (1H, m), 7,5 (1H, m), 7,7 (1H, m).

A fenti eljárással még a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) A III.1. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiofént (III.3. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,4–2,6 (2H, m), 3,2–3,4 (2H, t), 4,1–4,3 (1H, m), 7,15 (1H, dd), 7,7–7,8 (1H, m).

(ii) A III.10. számú vegyületből 1 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-benzo[b]tiofént (III.11. számú vegyület) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,3–2,4 (2H, m), 3,1–3,2 (2H, m), 4,2–4,4 (1H, m), 7,45 (2H, m), 7,9 (2H, m), 7,75 (1H, s).

(iii) A III.10. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-benzo[b]tiofént (III.12. számú vegyület) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,5 (2H, m), 3,3 (2H, t), 4,2–4,35 (1H, m), 7,5 (2H, m), 7,9 (3H, m).

IV.1. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-metil-izoxazol-4-karbonsav-etil-észter (IV.8. számú vegyület) előállítása

2 g tioecetsav-4,4-difluor-but-3-enil-észter 6,7 cm³ 50%-os vizes nátrium-hidroxid oldattal készített oldatát 30 percig erőiesen kevertük. Az elegyhez 2,2 g 5-klór-3-metil-izoxazol-4-karbonsav-etil-észter 12 cm³ diklór-metánnal készített oldatát, majd tetra-n-butil-ammónium-bromid katalizátort adtunk, és a reakcióelegyet nitrogénatmoszférában szobahőmérsékleten kevertük. 3 óra elteltével a fázisokat elválasztottuk egymástól. A szerves fázist vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot

0,88 g/cm³ sűrűségű vizes ammóniaoldattal elkevertük. A képződött kristályokat kiszűrtük. 2,87 g IV.8. számú vegyületet kaptunk, op.: 41–42 °C.

NMR spektrum adatai: 1,35 (3H, s), 2,50 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,25 (1H, m), 4,30 (2H, q).

IV.2. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-metil-izoxazol-4-karbonsav (IV.9. számú vegyület) előállítása

0,5 g IV.8. számú vegyület 5 cm³ izopropanol és 1 cm³ 2 N vizes nátrium-hidroxid oldat elegyével készített oldatát 3 órán át kevertük. Ezután az elegyet vízbe öntöttük, és etil-acetáttal mostuk. A vizes fázist 2 N vizes sósavoldattal megsavanyítottuk, és a terméket etil-acetáttal kivontuk. Az extraktumot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. 0,16 g IV.9. számú vegyületet kaptunk, op.: 132–133 °C, M⁺ = 249.

NMR spektrum adatai: 2,45 (3H, s), 2,50 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m).

IV.3. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-metil-izoxazol-4-karboxamid (IV.7. számú vegyület) előállítása

0,56 g IV.9. számú vegyület és 15 cm³ diklór-metán elegyéhez 0 °C-on 0,33 cm³ trietil-amint és 0,24 cm³ klórhangyasav-etil-észtert adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, és 2 órán át kevertük. Az oldaton telítődésig ammóniát buborékolattunk át, majd az elegyet még 1 órán át kevertük. Az elegyhez vizes ammónia-oldatot adtunk, és a terméket diklór-metánnal kivontuk. A szerves fázist vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot golyós csővel felszerelt készülékben desztilláltuk. 0,069 g IV.7. számú vegyületet kaptunk, op.: 87 °C.

NMR spektrum adatai: 2,45 (2H, m), 2,50 (3H, s), 3,25 (2H, t), 4,25 (1H, m).

IV.4. példa

3-(5-Klór-fur-2-il)-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-izoxazol (IV.23. számú vegyület) előállítása

1,9 g kálium-metoxid 10 cm³ etanollal készített acetón/jég fürdőben hűtött oldatán keverés közben hidrogén-szulfid gázt buborékolattunk át. Az oldathoz 2,2 g 5-klór-3-(5-klór-fur-2-il)-izoxazolt adtunk, a reakcióelegyet 1 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Ez alatt az elegyből elpárologtattuk az oldószert. Az elegyhez 10 cm³ acetont és 2 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-ént adtunk, és az elegyet újabb 2 órán át visszafolyatás közben forraltuk. A kapott oldatot lehűtöttük, dietil-éter és vizes nátrium-klorid oldat keverékébe öntöttük, majd a fázisokat elválasztottuk egymástól. A vizes fázist éterrel extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott fekete szilárd anyagot szilikagél oszlopon végzett kromatográfiával tisztítottuk, eluálószerként 10 térfogat% étert tartalmazó hexánt

használtunk. 2 g IV.23. számú vegyületet kaptunk, op.: 80–82 °C, $M^+ = 291$.

NMR spektrum adatai: 2,35–2,50 (2H, m), 3,10 (2H, t), 4,30 (1H, m), 6,30 (1H, d), 6,43 (1H, s), 6,90 (1H, d).

A fenti eljárással 5-klór-3-fenil-izoxazolból 5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-3-fenil-izoxazolt (olajos anyag) állítottunk elő. $M^+ = 267$.

NMR spektrum adatai: 2,43 (2H, m), 3,10 (2H, t), 4,28 (1H, m), 6,50 (1H, s), 7,45 (3H, m), 7,78 (2H, m).

IV.5. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-metil-izoxazol

(IV.10. számú vegyület) előállítása

0,365 g aceton-oxim 20 cm³ vízmentes tetrahidrofuránnal készített oldatához keverés közben, nitrogénatmoszférában, 0 °C-on 4,6 cm³ 2,5 mólos hexános n-butil-lítium oldatot adtunk. Halványsárga csapadék képződött. Az elegyet 30 percig 0 °C-on kevertük, majd 0,3 cm³ szén-diszulfidot adtunk hozzá. Élénk narancsvörös oldat képződött. Újabb 10 perc elteltével az elegyhez 20 cm³ 3 N vizes sósavoldatot adtunk. A reakcióelegyet 3 órán át visszafolyatás közben forraltuk, majd lehűtöttük. A fázisokat elválasztottuk egymástól, és a vizes fázist kloroformmal extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna, olajos maradékot 11 cm³ acetonban felvettük, az oldathoz 0,77 g 1-bróm-4,4-difluor-but-3-ént és 0,87 g kálium-karbonátot adtunk, és a reakcióelegyet 3,5 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Az elegyet lehűtöttük, és etil-acetát és 2 N vizes sósavoldat keverékébe öntöttük. A fázisokat szétválasztottuk, és a vizes fázist etil-acetáttal extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A barna, olajos maradékot szilikagél oszlopon kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként 1:9 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olaj formájában 0,105 g 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-3-metil-izoxazolt kaptunk, $M^+ = 205$.

NMR spektrum adatai: 2,30 (3H, s), 2,40 (2H, m), 3,05 (2H, t), 4,25 (1H, m), 6,00 (1H, s).

IV.6. példa

3-(5-Klór-fur-2-il)-5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-izoxazol (IV.24. számú vegyület)

előállítása

2 g IV.23. számú vegyület 40 cm³ metanollal készített, jég/aceton fürdőn hűtött oldatához keverés közben 9,4 g magnézium-monoperoxi-flatátot adtunk. Az elegyet 30 percig kevertük, majd a hűtőfürdőt eltávolítottuk, a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, és 1 órán át kevertük. Az elegyet dietil-éter és vizes nátrium-klorid oldat keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A szerves fázisokat egyesítettük, 2 N vizes nátrium-hidroxid oldattal, vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett

nyomáson bepároltuk. 1,9 g IV.24. számú vegyületet kaptunk, op.: 86,5–88,5 °C, $M^+ = 323$.

NMR spektrum adatai: 2,50–2,60 (2H, m), 3,40 (2H, t), 4,25 (1H, m), 6,38 (1H, d), 7,05 (1H, d), 7,20 (1H, s).

A fenti oxidációs eljárással még a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) A IV.1. számú vegyületből 1 ekvivalens oxidálószerrel használva 5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-3-fenil-izoxazolt (IV.2. számú vegyület, olaj) állítottunk elő, $M^+ = 283$.

NMR spektrum adatai: 2,53 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,29 (1H, m), 7,18 (1H, s), 7,50 (3H, m), 7,80 (2H, m).

(ii) A (IV.3. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószerrel használva 5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-3-fenil-izoxazolt (IV.3. számú vegyület) állítottunk elő, op.: 57–58,5 °C, $M^+ = 299$. NMR spektrum adatai: 2,57 (2H, m), 3,43 (2H, t), 4,27 (1H, m), 7,2 (1H, s), 7,51 (3H, m), 7,80 (2H, m).

(iii) A IV.25 számú vegyületből [5-klór-3-(tien-2-il)-izoxazolból a IV.4. példa szerinti eljárással előállított anyag] 3-(tien-2-il)-5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-izoxazolt (IV.26. számú vegyület) állítottunk elő, op.: 55 °C, $M^+ = 305$. NMR spektrum adatai: 2,50–2,63 (2H, m), 3,41 (2H, t), 4,27 (1H, m), 7,20 (1H, s), 7,14–7,23 (1H, m), 7,52 (2H, m).

V.1. példa

3-Klór-4-ciano-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-izotiazol (V.2. számú vegyület) előállítása

1,3 g nátrium-szulfid-nonahidráttal 2,6 cm³ vízzel és 25 cm³ metanollal készített oldatához 50 °C-on, 15 perc alatt 1 g 4-ciano-3,5-diklór-izotiazol 10 cm³ metanollal készített oldatát adtuk. A reakcióelegyet 1 órán át kevertük, majd az oldószer csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott sárga, szilárd maradékot 20 cm³ acetonban oldottuk, az oldathoz 0,68 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-ént adtunk, és a reakcióelegyet 12 órán át kevertük. Az elegyet vízbe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist etil-acetáttal extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot szilikagél-oszlopon kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként 1:1 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olaj formájában 0,88 g V.2. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 266$.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m).

A fenti eljárással, 2 ekvivalens nátrium-szulfid-nonahidráttól és 4-bróm-1,1-difluor-but-1-énből kiindulva 3,5-bisz(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-ciano-izotiazolt (V.12. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,40–2,60 (4H, m), 3,20 (2H, t), 3,30 (2H, t), 4,20–4,40 (2H, m).

V.2. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-ciano-izotiazol (V.6. számú vegyület) és 3,5-bisz(4,4-

difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-ciano-izotiazol
(V.15. számú vegyület) előállítása

1,1 g V.12. számú vegyület 5 cm³ diklór-metánnal készített oldatához 0,42 g 3-klór-perbenzoesavat adtunk, és a reakcióelegyet a kiindulási anyag eltűnéséig kevertük. A reakcióelegyet etil-acetát és víz keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist etil-acetáttal extraháltuk. Az etil-acetátos oldatokat egyesítettük, vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot dietil-éterben felvettük, és az oldathoz enyhe zavarosodásig trietil-amint adtunk. Az éteres oldatot ezután vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet bepároltuk. A maradékot szilikagél oszlopon kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként 1:1 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. 0,01 g V.15. számú vegyületet (olaj, M⁺ = 418) és 0,08 g V.6. számú vegyületet (olaj, M⁺ = 264) kaptunk.

NMR spektrum adatai: V.15 számú vegyület: 2,60–2,70 (4H, m), 3,60 (4H, t), 4,30 (2H, m); V.6. számú vegyület: 2,60 (2H, m), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m), 9,40 (1H, s).

VI.1. példa

2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-fenil-oxazol
(VI.18. számú vegyület) előállítása

A fenti vegyület előállítására vonatkozó példa azt szemlélteti, hogy a 2-es, 4-es vagy 5-ös helyzetben 4,4-difluor-but-3-enil-tio-csoporttal szubsztituált oxazolok a megfelelően szubsztituált merkaptó-oxazolok és a megfelelő difluor-but-1-én alkilezőszerek reagáltatásával előállíthatók.

0,44 g 2-merkaptó-5-fenil-oxazol 15 cm³ acetonnal készített oldatához 0,7 g 4,4-difluor-3-butenil-4-metil-benzolszulfonátot és 0,369 g kálium-karbonátot adtunk, és a reakcióelegyet összesen 8 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Ekkor a kiindulási tozilat egy része még változatlanul maradt. Az elegyhez újabb 0,05 g 2-merkaptó-5-fenil-oxazolt adtunk, és a forrást még 5 órán át folytattuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, dietil-éter és víz keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist étérrel extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A sárga, folyékony maradékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 5 térfogat% terc-butil-dimetil-étert tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában VI.18. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 267.

NMR spektrum adatai (CDCl₃): 2,51 (2H, m), 3,23 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,23–7,47 (4H, m), 7,58 (2H, d).

A fenti eljárással még a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) Oxazol-2-tionból 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-oxazolt (VI.1. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai (CDCl₃): 2,45 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,10 (1H, s).

(ii) 2-Merkaptó-4-metil-oxazolból 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-oxazolt (VI.6. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,04 (3H, s), 2,45 (2H, m), 3,18 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,38 (1H, g).

VI.2. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-oxazol-5-karbonsav-metil-észter (VI.32. számú vegyület) előállítása háromlépéses eljárással

1. lépés: 2-Amino-4-metil-oxazol-5-karbonsav-metil-észter

75 g 3-klór-acetecetsav-metil-észter, 90 g karbamid és 200 cm³ metanol elegyét 24 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtöttük. A kivált csapadékot kiszűrtük, hideg metanollal mostuk, és szivattal szárítottuk. A kapott szilárd anyagot 2 N vizes nátrium-hidroxid oldattal kezeltük, és az elegyet több részletben etil-acetáttal extraháltuk. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a kapott 14,5 g szintelen, szilárd anyagot acetonitrilből átkristályosítottuk. 2-Amino-4-metil-oxazol-5-karbonsav-metil-észtert kaptunk, op.: 225 °C (bomlás).

NMR spektrum adatai (DMSO-d₆): 2,15 (3H, s), 3,75 (3H, s), 7,4 (2H, széles).

2. lépés: 2-Klór-4-metil-oxazol-5-karbonsav-metil-észter

1,56 g, az 1. lépés szerint kapott terméket 40 cm³ acetonitrilben részlegesen oldottuk, és ezt az elegyet részletekben, 8 °C-on, keverés közben, nitrogénatmoszférában 1,61 g réz(II)-klorid, terc-butil-nitrit és 20 cm³ vízmentes acetonitril elegyéhez adtuk. A kapott barna oldatot 2 órán át 20 °C-on kevertük, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot 2 N vizes sósavoldattal kezeltük, majd a terméket dietil-éterrel kivontuk. A szerves oldatot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd rövid szilikagél oszlopon átszűrtük, és az oszlopot étérrel mostuk. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. Sárga szilárd anyag formájában 0,9 g kívánt közbenső terméket kaptunk; M⁺ = 175.

3. lépés: 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-oxazol-5-karbonsav-metil-észter

0,176 g, a 2. lépés szerint kapott termék, 0,084 g tiokarbamid és 5 cm³ etanol elegyét nitrogénatmoszférában 5 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott sárga, gumiszerű anyagot 0,17 g 4-brom-1,1-difluor-but-1-én és 0,2 g kálium-karbonát acetonos oldatában oldottuk. Az oldatot 1 órán át szobahőmérsékleten, nitrogénatmoszférában kevertük, majd 18 órán át állni hagytuk. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a maradékot vízzel és dietil-éterrel kezeltük. A szerves fázist elválasztottuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk és bepároltuk. Olaj formájában 0,095 g VI.32. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 175.

NMR spektrum adatai: 2,45 (5H, m), 3,22 (2H, t), 3,90 (3H, s), 4,25 (1H, m).

*VI.3. példa**2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-oxazol-5-karbonsav (VI.37. számú vegyület) előállítás*

2 cm³ 2 N vizes nátrium-hidroxid oldatot tartalmazó 10 cm³ propan-2-olban 0,4 g VI.32. számú vegyületet oldottunk, és az elegyet 5 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Az elegyet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot vízzel hígítottuk, etil-acetáttal extraháltuk, híg vizes sósavoldattal megsavanyítottuk, majd háromszor 100 cm³ etil-acetáttal újra extraháltuk. Az utóbbi extraktumokat egyesítettük, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. 0,3 g kivánt terméket kaptunk szintelen szilárd anyag formájában, op.: 66–68 °C, M⁺ = 249.

NMR spektrum adatai: 2,5 (5H, m), 3,27 (2H, t), 4,27 (1H, m), 6,5 (1H, széles s).

0,7 g így kapott vegyülethez szobahőmérsékleten 0,061 g fémnátrium 10 cm³ metanollal készített oldatát adtuk. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. 211–212 °C-on olvadó szintelen szilárd anyagként a VI.37. számú vegyület nátriumsóját kaptuk. M⁺ (FAB) = 271.

A fenti ismertett eljárással a VI.31. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-(trifluor-metil)-oxazol-5-karbonsavat (VI.36. számú vegyület) állítottunk elő, M⁺ = 303.

NMR spektrum adatai: 2,54 (2H, m), 3,32 (2H, t), 4,28 (H, m), 7,65 (1H, széles s).

*VI.4. példa**2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-4-(trifluor-metil)-oxazol (VI.4. számú vegyület) előállítás*

1,84 g 2-amino-4-(trifluor-metil)-oxazol, 25 cm³ diklór-metán és 2,71 g bisz(4,4-difluor-but-3-enil)-diszulfid elegybe keverés közben, 0 °C-on, nitrogénatmoszférában 0,62 g terc-butil-nitritet csepegtettünk. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltuk, és a maradékot szilikagélén kromatografáltuk. Eluálószerként hexánt használtunk. Olaj formájában 0,35 g VI.4. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 259.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,26 (3H, t), 4,28 (1H, m), 7,95 (1H, g).

A fenti eljárással 2-amino-4-(trifluor-metil)-oxazol-5-karbonsav-etil-észterből [1,1,1-trifluor-metil-acetecet-sav-etil-észterből és karbamidból a VI.2. példában leírt eljárással előállított anyag] 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-(trifluor-metil)-oxazol-5-karbonsav-etil-észtert (VI.31. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. M⁺ = 322.

NMR spektrum adatai: 1,40 (3H, t), 2,52 (2H, m), 3,30 (2H, m), 4,28 (1H, m), 4,43 (2H, g).

*VI.5. példa**2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-klór-oxazol (VI.13. számú vegyület) előállítás*

1,50 g N-klór-szukcinimidet tartalmazó 50 cm³ acetonitrilben 2,0 g VI.1. számú vegyületet oldottunk, és az elegyet 24 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Az elegyet csökkentett nyomáson bepároltuk, majd 50 cm³ hexánnal extraháltuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett

nyomáson bepároltuk. A maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 20 térfogat% dietil-étert tartalmazó hexánt használtunk. Olajos anyagként 0,75 g VI.13. számú vegyületet kaptunk. M⁺ = 225.

NMR spektrum adatai: 2,46 (2H, m), 3,16 (2H, t), 4,28 (1H, m), 6,86 (1H, s).

A fenti eljárással a VI.6. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-5-klór-oxazol (VI.15. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. M⁺ = 239.

NMR spektrum adatai: 2,05 (3H, s), 2,45 (2H, m), 3,15 (2H, t), 4,25 (1H, m).

*VI.6. példa**2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-oxazol-5-karboxamid (VI.40. számú vegyület) előállítás*

1,5 g VI.32. számú vegyület 10 cm³ metanollal készített oldatához szobahőmérsékleten 35 cm³ 1,88 sűrűségű vizes ammóniaoldatot adtunk. Az elegyet 5 órán át kevertük, majd vizes nátrium-klorid oldattal hígítottuk, és kétszer 100 cm³ etil-acetáttal extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, négyszer 50 cm³ vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot hexánnal mostuk. 1 g VI.40. számú vegyületet kaptunk, op.: 72–73 °C, M⁺ = 248.

NMR spektrum adatai (DMSO-d₆): 2,50 (5H, m), 3,26 (2H, t)m, 3,85 (3H, s), 4,28 (1H, m), 5,6–6,0 (2H, széles s).

*VI.7. példa**5-Ciano-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-oxazol (VI.25. számú vegyület) előállítás*

1 cm³ vízmentes piridint tartalmazó 10 cm³ diklór-metánban szobahőmérsékleten 0,54 g VI.40. számú vegyületet oldottunk, és az oldathoz 0,5 cm³ metán-szulfonil-kloridot adtunk. Az oldatot 5 órán át kevertük, 72 órán át állni hagytuk, majd újabb 0,25 cm³ metán-szulfonil-kloridot és 0,5 cm³ piridint adtunk hozzá. Az elegyet 8 órán át kevertük, és 48 órán át állni hagytuk. Ezután az elegyhez híg, vizes sósavoldatot adtunk, és a terméket etil-acetáttal kivontuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 10 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olajos anyagként 0,46 g VI.25. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 230.

NMR spektrum adatai: 2,32 (3H, s), 2,50 (2H, m), 2,58 (3H, s), 3,25 (2H, t), 3,85 (3H, s), 4,28 (1H, m).

*VI.8. példa**N-(Metil-szulfonil)-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-oxazol-karboxamid (VI.38. számú vegyület) előállítás*

1,52 g VI.37. számú vegyület-nátriumsó és 6,5 cm³ hexán elegyéhez szobahőmérsékleten, keverés közben 0,275 g oxalil-kloridot adtunk. Az elegyet 6 órán át kevertük, 18 órán át állni hagytuk, ezután csökkentett nyomáson bepároltuk. Az oxazol-karbonil-klorid-szár-

mazékot tartalmazó maradékhoz 0,20 g metánszulfonamid 5 cm³ vízmentes butan-2-onnal készített oldatát adtuk, és az elegyet 8 órán át keverés és visszafolytatás közben forraltuk. Az elegyet szobahőmérsékletre hűtöttük, 18 órán át állni hagytuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot vízben oldottuk, az oldatot 2 N vizes sósavoldattal megsavanyítottuk, és kétszer 150 cm³ dietil-éterrel extraháltuk. Az éteres extraktumokat egyesítettük, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot szilikagélén kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként acetonnitrilt használtunk. 0,20 g VI.38. számú vegyületet kaptunk, op.: 60–62 °C, M⁺ = 326.

NMR spektrum adatai: 2,50 (5H, m), 3,27 (2H, t), 3,40 (3H, s), 4,28 (1H, m).

VI.9. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-fenil-oxazol (VI.19. számú vegyület) előállítás

1 g VI.18. számú vegyület 40 cm³ diklór-metánnal készített oldatához 1,3 g 50%-os szilárd 3-klórperbenzoesavat (1 ekvivalens) adtunk, és a reakcióelegyet 5 órán át szobahőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyet dietil-éter és vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldat keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A fehér, szilárd maradékot szilikagélén kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olaj formájában 0,567 g VI.19. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 283.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2Hm, m), 3,41 (2H, t), 4,29 (1H, m), 7,27 (1H, s), 7,38–7,55 (3H, m), 7,71 (2H, d).

A fent ismertetett eljárással, de 2 ekvivalens 3-klórperbenzoesavat használva a következő vegyületeket állítottuk elő a megfelelő tioéterekből:

(i) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-(trifluor-metil)-oxazol (VI.5. számú vegyület, olaj).

NMR spektrum adatai: 2,65 (2H, m), 3,58 (2H, t), 4,28 (1H, m), 8,24 (1H, q).

(ii) 5-Klór-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-oxazol (VI.14. számú vegyület, olaj). MNH₄⁺ = 275.

NMR spektrum adatai: 2,60 (2H, m), 3,47 (2H, t), 4,26 (1H, m), 7,18 (1H, s).

(iii) 5-Klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-metil-oxazol (VI.16. számú vegyület, olaj).

NMR spektrum adatai: 2,26 (3H, s), 2,60 (2H, m), 3,45 (2H, t), 4,26 (1Hm, m).

(iv) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-fenil-oxazol (VI.20. számú vegyület), op.: 55–59 °C, M⁺ = 299.

NMR spektrum adatai: 2,62 (2H, m), 3,51 (2H, t), 4,27 (1H, m), 7,26 (1H, s), 7,42–7,55 (3H, m), 7,69–7,79 (2H, d).

VII.1. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-fenil-tiazol (VII.17. számú vegyület) előállítás

A példaként bemutatott eljárás általánosan alkalmazható a 2-es, 4-es vagy 5-ös helyzetben 4,4-difluor-but-3-enil-tio-csoporttal szubsztituált tiazolok előállítására a megfelelően szubsztituált merkaptó-tiazolok és difluor-but-1-én alkilezőszerek reagáltatásával.

0,483 g 2-merkaptó-5-fenil-tiazol 15 cm³ acetonnal készített oldatához 0,7 g 4,4-difluor-3-butenil-4-metilbenzolszulfonátot és 0,369 g kálium-karbonátot adtunk, és a reakcióelegyet összesen 8 órán át visszafolytatás közben forraltuk. Ekkor a kiindulási tozilát kis része még változatlan maradt. Az elegyhez újabb 0,05 g 2-merkaptó-5-fenil-tiazolt adtunk, és a forralást még 5 órán át folytattuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, dietil-éter és víz keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist éterrel extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott sárga folyadékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 5 térfogat% terc-butil-dimetil-étert tartalmazó hexánt használtunk. Olajos anyagként 0,582 g VII.17. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 283.

NMR spektrum adatai: 2,51 (2H, m), 3,31 (2H, t), 4,32 (1H, m), 7,26 (1H, s), 7,30–7,48 (3H, m), 7,89 (2H, d).

A fenti eljárással még a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) 2-Merkaptó-tiazolból 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazolt (VII.1. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. M⁺ = 209.

NMR spektrum adatai: 2,47 (2H, m), 3,26 (2H, t), 4,27 (1H, m), 7,22 (1H, d), 7,68 (1H, d).

(ii) 2-Merkaptó-tiazolinból 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazolint (VII.134. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. M⁺ = 209.

NMR spektrum adatai: 2,40 (2H, m), 3,25 (2H, t), 3,4 (2H, t), 4,18–4,31 (1H, m), 4,2 (2H, t).

VII.2. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-4-(trifluor-metil)-tiazol (VII.4. számú vegyület) előállítás kétlépéses eljárással

1. lépés: 2-Merkaptó-4-(trifluor-metil)-tiazol

5,0 g 1-bróm-3,3,3-trifluor-propan-2-on és 20 cm³ terc-butanol elegyéhez 2,9 g ammónium-ditio-karbamatot adtunk. Az elegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd vízbe öntöttük. A vizes elegyet etil-acetáttal extraháltuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 17:3 és 7:3 között változó térfogatarányú hexán/etil-acetát elegyeket használtunk. 2,16 g anyagot kaptunk, ami a kívánt merkaptó-tiazol hidrátja volt. 1,0 g így kapott anyagot 0,005 g p-toluol-szulfonsav katalizátort tartalmazó 20 cm³ toluolhoz adtunk, és az elegyet 4 órán át visszafolytatás közben forraltuk. Az ezalatt képződött vizet Dean-Stark feltétben választottuk le. Az oldatot szobahőmérsékletre hűtöttük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomá-

son bepároltuk. 0,37 g kívánt közbenső terméket kaptunk.

NMR spektrum adatai: 7,10 (1H, s), 7,80 (1H, s).

2. lépés: VII.4. számú vegyület

0,37 g, az 1. lépés szerint kapott termék, 15 cm³ acetone, 0,3 g vízmentes kálium-karbonát és 0,34 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-én elegyet 4 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. Az elegyet lehűtöttük, vízbe öntöttük, és etil-acetáttal extraháltuk. Az extraktumot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. 0,30 g VII.4. számú vegyületet kaptunk olaj formájában. M⁺ = 275.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,32 (2H, t), 4,28 (1H, m), 7,60 (1H, s).

A 2. lépésben ismertetett eljárással még a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő merkaptotiazolokból:

(i) 2-Merkapto-tiazol-4-karbonsav-etil-észterből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazol-4-karbonsav-etil-észter (VII.8. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 1,40 (3H, t), 2,48 (2H, m), 3,32 (2H, t), 4,28 (1H, m), 4,40 (2H, q), 8,03 (1H, s).

(ii) 2-Merkapto-4-metil-tiazol-5-karbonsav-metil-észterből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-tiazol-5-karbonsav-metil-észter (VII.41. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,48 (2H, m), 2,68 (3H, s), 3,26 (2H, t), 3,85 (3H, s), 4,28 (1H, m).

(iii) 2-Merkapto-5-nitro-tiazolból (2-bróm-5-nitro-tiazol és tiokarbamid reakciójával előállított vegyület) 2-(4, 4-difluor-but-3-enil-tio)-5-nitro-tiazol (VII.47. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. M⁺ = 252.

NMR spektrum adatai: 2,52 (2H, m), 3,35 (2H, m), 4,27 (1H, m), 8,35 (1H, s).

VII.3. példa

5-Klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazol

(VII.24. számú vegyület) előállítása háromlépéses eljárással

1. lépés: 2-(4-Bróm-3,4,4-trifluor-butil-tio)-tiazol
11,7 g 2-merkaptotiazol, 30 cm³ acetone és 27,0 g 1,4-dibrom-1,1,2-trifluor-bután elegyhez nitrogénatmoszférában, részletekben 13,8 g vízmentes kálium-karbonátot adtunk. A reakcióelegyet 1,5 órán át kevertük, majd szűrtük, és az oldhatatlan anyagot négyszer 25 cm³ acetonnal mostuk. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk, és a maradékot szilikagélén kromatografáltuk. Eluálószerként 10 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. 29,5 g 2-(4-bróm-3,4,4-trifluor-butil-tio)-tiazolt kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,2–2,5 (2H, m), 3,2–3,6 (2H, m), 4,7–5,0 (1H, m), 7,23 (1H, d), 7,68 (1H, d).

2. lépés: 2-(4-Bróm-3,4,4-trifluor-butil-tio)-5-klór-tiazol

30,6 g, az 1. lépés szerint kapott termék és 130 cm³ diklór-metán elegyéhez szobahőmérsékleten, nitrogénatmoszférában, keverés közben, 1 óra alatt 9,6 cm³ szulfuril-klorid és 30 cm³ diklór-metán elegyét adtuk. A reakcióelegyet további 1 órán át kevertük, majd las-

san 250 cm³ vízbe öntöttük, és a kapott elegyet 0,25 órán át kevertük. A szerves fázist elválasztottuk, és a vizes fázist kétszer 75 cm³ diklór-metánnal extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal és vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 5 térfogat% dietil-étert tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 28,0 g 2-(4-bróm-3,4,4-trifluor-butil-tio)-5-klór-tiazolt kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,20–2,45 (2H, m), 3,25–3,50 (2H, m), 4,70–5,0 (1H, m), 7,45 (1H, s).

3. lépés: VII.24. számú vegyület

33 g cinkpor, 600 cm³ víz és 0,17 g jódkatalizátor elegyét keverés közben 80 °C-ra melegítettük, és az elegyhez 0,5 cm³ tömény vizes sósavoldatot, majd nitrogénatmoszférában, részletekben, 1,5 óra alatt 125 g, a 2. lépés szerint kapott terméket adunk. Az elegyhez a reakció teljessé tétele céljából részletekben, 4 óra alatt további 16,6 g cinkport, 0,1 g jódot és 0,6 cm³ sósavoldatot adtunk. Az elegyet szobahőmérsékletre hűtöttük, szilikagélén átszűrtük (mosófolyadéként diklór-metánt használtunk), és a szűrletet ötször 250 cm³ diklór-metánnal extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként hexánt használtunk. Olaj formájában 140 g VII.24. számú vegyületet kaptunk. M⁺ = 241.

NMR spektrum adatai: 2,42 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,45 (1H, s).

VII.4. példa

5-Bróm-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazol

(VII.14. számú vegyület) előállítása

11 g 2-amino-5-bróm-tiazol-hidrobromidot vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal kezeltünk. Az elegyet kétszer 250 cm³ diklór-metánnal extraháltuk. Az extraktumot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet 20 g bisz(4,4-difluor-but-3-enil)-diszulfidhoz adtuk. A kapott oldatba keverés közben, szobahőmérsékleten, nitrogénatmoszférában 9,6 cm³ terc-butil-nitrit és 40 cm³ diklór-metán elegyét csepegtettük. A reakcióelegyet 18 órán át kevertük, majd szilikagélre pároltuk rá. A kapott maradékot rövid szilikagél oszlopra vittük fel, és az oszlopot hexánnal, majd 20:1 térfogatarányú hexán/dietil-éter eleggyel eluáltuk. Olaj formájában 6,4 g VII.14. számú vegyületet kaptunk. M⁺ = 285.

NMR spektrum adatai: 2,46 (2H, m), 3,24 (3H, t), 4,27 (1H, m), 7,54 (1H, s).

VII.5. példa

2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-tiazol-5-szulfonil-fluorid (VII.52. számú vegyület)

előállítása a VII.4. példában leírtól eltérő diazotálási eljárással

1,65 cm³ terc-butil-nitrit, 2,25 g bisz(4,4-difluor-but-3-enil)-diszulfid és 50 cm³ acetonitril elegyében 60 °C-on, nitrogén atmoszférában, keverés közben 1,5 g 2-amino-4-metil-tiazol-szulfonil-fluorid 10 cm³

acetonitrillel készített oldatát csepegtettük. Az elegyet 1 órán át melegítettük, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 4:1 térfogatarányú hexán/etil-acetát elegyet használtunk. Olaj formájában 1,84 g VII.52. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 303$.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 2,68 (3H, s), 3,32 (2H, t), 4,28 (1H, m).

A fenti eljárással még a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő amino-tiazolokból:

(i) 2-Amino-5-metil-tiazolból 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-metil-tiazolt (VII.21. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 221$. NMR spektrum adatai: 2,45 (5H, m), 3,22 (2H, t), 4,26 (1H, m), 7,30 (1H, s).

(ii) 2-(Amino-5-klór-tiazolból a VII.3. példában ismertetett eljárással 5-klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazolt (VII.24. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 241$.

NMR spektrum adatai: 2,45 (2H, m), 3,22 (2H, t), 4,26 (1H, m), 7,45 (1H, s).

(iii) 2-Amino-5-klór-4-metil-tiazolból 5-klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-tiazolt (VII.27. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 255$.

NMR spektrum adatai: 2,35 (3H, s), 2,42 (2H, m), 3,18 (2H, t), 4,26 (1H, m).

VII.6. példa

5-Bróm-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazol-4-karbonsav-etil-észter (VII.11. számú vegyület) előállítása kétlépéses eljárással

1. lépés: 2-Amino-5-bróm-tiazol-4-karbonsav-etil-észter

5,0 g 2-amino-tiazol-4-karbonsav-etil-észter [bróm-piroszólósav-eteil-észterből és tiokarbamidból a J. Med. Chem. 14, 1075 (1971) közleményben a megfelelő oxazol előállítására ismertetett módszerrel előállított vegyület] és 9 cm³ tömény vizes hidrogén-bromid oldat elegyét szobahőmérsékleten, keverés közben 3,2 g brómot csepegtettünk. Az elegyet 2 órán át 60 °C-on tartottuk, majd nátrium-karbonáttal semlegesítettük, és a terméket etil-acetáttal kivontuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. 1,54 g 2-amino-5-bróm-tiazol-4-karbonsav-etil-észtert kaptunk. $MH^+ = 251$.

NMR spektrum adatai: 1,40 (3H, t), 4,40 (2H, t), 5,6 (1H, széles s).

2. lépés: VII.11. számú vegyület

Az 1. lépésben kapott terméket a VII.5. példában leírt diazotálási reakcióval alakítottuk át VII.11. számú vegyületté. Olajos anyagot kaptunk. $M^+ = 357$.

NMR spektrum adatai: 1,40 (3H, t), 2,50 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,30 (1H, m), 4,45 (2H, q).

VII.7. példa

N,N-Dietil-r-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-tiazol-5-szulfonamid (VII.56. számú vegyület) előállítása háromlépéses eljárással

1. lépés: N,N-Dietil-2-acetamido-4-metil-tiazol-5-szulfonamid

5,2 g 2-Acetamido-4-metil-tiazol-5-szulfonil-klorid és 100 cm³ tetrahidrofuran elegyéhez keverés közben, szobahőmérsékleten, részletekben 4,5 cm³ dietil-amint adtunk. Az extraktumot kétszer 100 cm³ vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd csökkentett nyomáson ismét bepároltuk. Szilárd anyagként 4,9 g N,N-dietil-2-acetamido-4-metil-tiazol-5-szulfonamidot kaptunk.

NMR spektrum adatai: 1,20 (6H, t), 2,28 (3H, s),

2,57 (3H, s), 3,32 (4H, q), 9,7 (1H, széles s).

2. lépés: N,N-Dietil-2-amino-4-metil-tiazol-5-szulfonamid

2,5 g, az 1. lépés szerint kapott terméket 25 cm³ metanolban oldottunk, és az oldatot keverés közben, nitrogén atmoszférában 5 °C-ra hűtöttük. Az elegyet 2 cm³ 250 g/l koncentrációjú metanosos nátrium-metoxid oldatot csepegtettünk, majd az elegyet szobahőmérsékletre hagytuk melegedni. 18 óra elteltével az elegyet 1 órán át visszafolyatás közben forraltuk, ezután lehűtöttük, 250 cm³ vízzel hígítottuk, és kétszer 100 cm³ dietil-éterrel extraháltuk. Az extraktumot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. Szilárd anyagként 0,48 g N,N-dietil-2-amino-4-metil-tiazol-5-szulfonamidot kaptunk. $M^+ = 249$.

NMR spektrum adatai: 1,20 (6H, t), 2,48 (3H, s), 3,28 (4H, q), 5,25 (2H, széles s).

3. lépés: VII.56. számú vegyület

A 2. lépésben kapott termékből a VII.5. példában leírt diazotálási eljárással VII.56. számú vegyületet (olajos anyag) állítottunk elő. $M^+ = 356$.

NMR spektrum adatai: 1,15 (6H, t), 2,45 (2H, m), 2,60 (3H, s), 3,25 (2H, t), 3,26 (4H, q), 4,25 (1H, m).

VII.8. példa

2-Amino-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazol (VII.128. számú vegyület) előállítása

18,0 g kálium-hidroxid 150 cm³ etanollal készített oldatához szobahőmérsékleten 16,87 g 4,4-difluor-but-3-enil-izotiorónium-hidrobromidot adtunk, és az elegyet 0,2 órán át nitrogénatmoszférában kevertük. Az elegyhez részletekben 17,76 g 2-amino-5-bróm-tiazol-hidrobromid 150 cm³ etanollal készített oldatát adtuk, a kapott elegyet 2 órán át 40 °C-on tartottuk, majd sósavval semlegesítettük, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot 2N vizes sósavoldatban oldottuk, az oldatot dietil-éterrel mostuk, 2 N vizes nátrium-hidroxid oldattal meglúgosítottuk, és dietil-éterrel extraháltuk. Az utóbbi extraktumokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. 8,0 g VII.128. számú vegyületet kaptunk, op.: 34,6–35,4 °C, $M^+ = 222$.

NMR spektrum adatai: 2,28 (2H, m), 2,67 (2H, t), 4,24 (1H, m), 5,3 (2H, két széles s), 7,08 (1H, s).

VII.9. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-tiazol (VII.82. számú vegyület) előállítása

0,30 g VII.128. számú vegyület 14 cm³ vízmentes tetrahidrofuránnal készített oldatát nitrogénatmoszférá-

ban visszafolytatás közben forraltuk. Az elegybe 0,25 óra alatt 0,52 cm³ terc-butil-nitrit 8 cm³ tetrahydrofuránnal készített oldatot csepegtettük, az elegyet 2 órán át melegítettük, majd újabb 0,52 cm³ terc-butil-nitritet adtunk hozzá, és a melegítést még 2 órán át folytattuk. Az oldatot lehűtöttük, csökkentett nyomáson bepároltuk, és a maradékot szilikagélen kromatografáltuk. Eluálószerként 1:1 térfogatarányú hexán/etil-acetát elegyet használtunk. Olaj formájában 0,10 g VII.82. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,28 (2H, m), 2,82 (2H, t), 4,24 (1H, m), 7,86 (1H, s), 8,86 (1H, s).

VII.10. példa

2-Klór-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazol

(VII.114. számú vegyület) előállítása

5,38 g réz(III)-klorid, 3,71 g terc-butil-nitrit és 50 cm³ acetonitril elegyéhez keverés közben, 0 °C-on 4,0 g VII.128. számú vegyület és 50 cm³ acetonitril elegyét adtuk. Az elegyet lassan, 18 óra alatt szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A terméket dietil-éterben oldottuk, az oldatot szűrtük, és a szűrletet bepároltuk. A kapott sárgásbarna folyadékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 4:1 térfogatarányú hexán/dietil-éter elegyet használtunk. Olajos anyagként 2,43 g VII.114. számú vegyületet kaptunk. M⁺ = 241.

NMR spektrum adatai: 2,28 (2H, m), 2,68 (2H, t), 4,22 (1H, m), 7,53 (1H, s).

VII.11. példa

2-(4-Ciano-fenoxi)-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazol (VII.130. számú vegyület) előállítása

0,483 g VII.114. számú vegyületet, 0,238 g 4-ciano-fenol, 0,276 g vízmentes kálium-karbonát, 0,304 g cézium-fluorid és 3 cm³ N-metil-pirrolidin-2-on elegyét nitrogénatmoszférában 36 órán át 90 °C-on kevertük. A reakcióelegyet vízzel hígítottuk, és a terméket dietil-éterrel kivontuk. Az extraktumot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, csökkentett nyomáson bepároltuk, és a maradékot vastagréteg-kromatografálással (abszorbens: szilikagél, eluálószer: 4:1 térfogatarányú hexán/dietil-éter elegy) tisztítottuk. Olaj formájában 0,125 g VII.130. számú vegyületet kaptunk. M⁺ = 324.

NMR spektrum adatai: 2,28 (2H, m), 2,80 (2H, t), 4,20 (1H, m), 7,40 (2H, m), 7,75 (2H, m).

VII.12. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-tiazol-4-karbonsav-etil-észter (VII.98. számú vegyület) előállítása

2,24 g kálium-terc-butoxidot tartalmazó elegyhez keverés közben, nitrogénatmoszférában, -40 °C-on 2,3 g izociano-ecetsav-etil-észter és 15 cm³ vízmentes tetrahydrofurán elegyét adtuk. 10 perc elteltével a reakcióelegyet 78 °C-ra hűtöttük, és lassú ütemben 1,52 g szén-diszulfid és 20 cm³ tetrahydrofurán elegyét adtuk hozzá. A reagens beadagolása után az elegyet 0 °C-ra hagytuk melegedni, és 5,24 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-

metil-benzolszulfonát és 10 cm³ tetrahydrofurán elegyét adtuk hozzá. Az elegyet szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, kevertük, majd 3 órán át visszafolytatás közben forraltuk, végül szobahőmérsékletre hűtöttük. A reakcióelegyet 2 N vizes sósavoldatba öntöttük, és a terméket etil-acetáttal kivontuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot szilikagél oszlopon kromatografáltuk, eluálószerként 1:1 térfogatarányú hexán/etil-acetát elegyet használtunk. Olaj formájában 3,15 g VII.98. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 1,45 (3H, t), 2,50 (2H, m), 3,10 (2H, t), 4,3–4,4 (1H, m), 4,50 (2H, q), 8,65 (1H, s).

15

VII.13. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-tiazol-4-karboxamid (VII.94. számú vegyület) előállítása

0,5 g VII.98. számú vegyületet és 8 cm³ metanol elegyéhez 35 cm³ 0,88 g cm³ sűrűségű vizes ammónia oldatot adtunk, és az elegyet 4 órán át kevertük. A kivált szilárd anyagot kiszűrtük, és szivattással szárítottuk. 0,27 g VII.94. számú vegyületet kaptunk, op.: 140–141 °C.

20

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,00 (2H, t), 4,30–4,41 (1H, m), 5,5 és 7,0 (2H, széles), 8,55 (1H, s).

25

A fenti eljárással a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő észterekből:

30

(i) a VII.8. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-karboxamidot (VII.7. számú vegyület) állítottunk elő, op.: 57–58 °C, M⁺ = 250.

35

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,27 (2H, t), 4,28 (1H, m), 5,9 és 7,1 (2H, széles s), 8,03 (1H, s).

40

(ii) A VII.41. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-tiazol-5-karboxamidot (VII.36. számú vegyület) állítottunk elő, op.: 99–100 °C.

45

NMR spektrum adatai: 2,48 (2H, m), 2,66 (3H, s), 3,26 (2H, t), 3,85 (3H, s), 4,28 (1H, m), 5,7 (2H, széles s).

50

VII.14. példa

4-Ciano-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazol

(VII.90. számú vegyület) előállítása

55

1,27 g VII.94. számú vegyület s 13 cm³ vízmentes diklór-metán elegyéhez 1 cm³ piridint és 0,26 cm³ metánszulfonil-kloridot adtunk. Az elegyet 5 napig kevertük, majd újabb 0,2 cm³ metánszulfonil-kloridot adtunk hozzá, és még 2 órán át kevertük. A reakcióelegyet 2 N vizes sósavoldatba öntöttük, és a terméket etil-acetáttal kivontuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot szilikagélen kromatografáltuk. 1,142 g VII.90. számú vegyületet kaptunk.

60

NMR spektrum adatai: 2,40 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,30 (1H, m), 8,80 (1H, s).

A fenti eljárással még a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő karboxamidokból:

60

(i) A VII.7. számú vegyületből 4-ciano-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazolt (VII.6. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,32 (2H, t), 4,26 (1H, m), 7,86 (1H, s).

(ii) A VII.36. számú vegyületből 5-ciano-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-tiazolt (VII.32. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,48 (2H, m), 2,58 (3H, s), 3,30 (2H, t), 3,85 (3H, s), 4,28 (1H, m).

VII.15. példa

5-Bróm-4-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazol-4-karbonsav (VII.13. számú vegyület) előállítása

0,30 g VII.11. számú vegyület és 1,2 cm³ 2 N vizes nátrium-hidroxid oldatot tartalmazó 5 cm³ metanol elegyét 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd vízbe öntöttük. Az elegyet 2 N vizes sósavoldattal megsavanyítottuk, és a terméket etil-acetáttal kivontuk. Az extraktumot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. 0,18 g VII.13. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 329$, op.: 86,5–87,5 °C.

NMR spektrum adatai: 2,48 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,28 (1H, m), 7,0 (1H, széles).

A fenti eljárással még a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő észterekből:

(i) A VII.8. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazol-4-karbonsavat (VII.10. számú vegyület) állítottunk elő, op.: 114–115 °C, $M^+ = 251$.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,28 (1H, m), 8,18 (1H, s).

(ii) A VII.41. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-tiazol-5-karbonsavat (VII.45. számú vegyület) állítottunk elő, op.: 52,0–53,5 °C, $M^+ = 265$.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 2,70 (3H, s), 3,27 (2H, t), 4,28 (1H, m), 9,8 (1H, széles).

(iii) A VII.98. sz. vegyületből 5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-tiazolt (VII.102. számú vegyület) állítottunk elő, op.: 128,5 °C, $M^+ = 251$. NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,10 (2H, t), 4,28 (1H, m), 8,70 (1H, s).

VII.16. példa

A 4,4-difluor-but-3-enil-tio-csoport kénatomjának szulfonil- vagy szulfonilcsoporttá oxidálása

„A” módszer: Kálium-peroxi-monoszulfát oxidálószer felhasználásával

5-Klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazol (VII.26. számú vegyület) előállítása

4,83 g VII.24. számú vegyületet 50 cm³ metanollal készített, 8 °C-os oldatába keverés és hűtés közben, 0,25 óra alatt 27,0 g kálium-peroxi-monoszulfát 100 cm³ vízzel készített oldatát csepegtettük. Az elegyhez további 50 cm³ metanolt adtunk. A reakcióelegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd az oldhatatlan anyagot kiszűrtük, és a szűrletet négyszer 50 cm³ diklór-metánnal extraháltuk. az extraktumot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 4:1 térfogatarányú hexán/etil-acetát elegyet használtunk. Olaj formájában 3,91 g VII.26. számú vegyületet kaptunk. $M(NH_4)^+ = 291$.

NMR spektrum adatai: 2,60 (2H, m), 3,60 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,85 (1H, s).

„B” módszer: Monomagnézium-peroxi-ftálsav oxidálószer felhasználása

5-Bróm-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazol (VII.15. számú vegyület) előállítása

5 1,50 g VII.14. számú vegyület 10 cm³ diklórmetánnal készített oldatához 1,6 g monomagnézium-peroxi-ftálsav-hexahidráttal (80% persav) és 15 cm³ vizet adtunk. Az elegyet 1 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd 90 cm³ diklór-metánnal hígítottuk, és a szerves fázist vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal és vízzel mostuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, csökkentett nyomáson bepároltuk, és a maradékot szilikagélen kromatografáltuk. Eluálószerként 10:1 térfogatarányú hexán/etil-acetát elegyet használtunk. Olaj formájában 1,0 g VII.15. számú vegyületet kaptunk, $M(NH_4)^+ = 321$.

NMR spektrum adatai: 2,38 (1H, m), 2,60 (1H, m), 3,20 (2H, m), 4,20 (1H, m), 7,85 (1H, s).

A fenti „B” módszerrel még a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő tioéterekből:

(i) A VII.1. számú vegyületből 1 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazolt (VII.2. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $MH^+ = 224$.

25 NMR spektrum adatai: 2,36 (1H, m), 2,50–2,70 (1H, m), 3,20 (2H, m), 4,22 (1H, m), 7,67 (1H, d), 7,98 (1H, d).

(ii) A VII.1. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazolt (VII.3. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $MH^+ = 240$.

NMR spektrum adatai: 2,55 (2H, m), 3,45 (2H, t), 4,24 (1H, m), 7,78 (1H, d), 8,08 (1H, d).

(iii) a VII.14. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 5-bróm-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazolt (VII.16. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M(NH_4)^+ = 335$.

NMR spektrum adatai: 2,58 (2H, m), 3,46 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,96 (1H, s).

40 (iv) A VII.21. számú vegyületből 1 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-metil-tiazolt (VII.22. sz. vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,38 (1H, m), 2,50–2,65 (4H, m), 3,15 (1H, m), 4,23 (1H, m), 7,60 (1H, q).

45 (v) A VII.21. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-metil-tiazolt (VII.23. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,55 (2H, m), 2,60 (3H, s), 3,45 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,73 (1H, q).

50 (vi) A VII.24. számú vegyületből 1 ekvivalens oxidálószer használva 5-klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazolt (VII.25. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M(NH_4)^+ = 275$.

NMR spektrum adatai: 2,38 (1H, m), 2,60 (1H, m), 3,18 (2H, m), 4,25 (1H, m), 7,74 (1H, s).

55 (vii) A VII.82. számú vegyületből 1 ekvivalens oxidálószer használva 5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazolt (VII.83. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

60 NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,05 (1H, m), 3,20 (1H, m), 4,28 (1H, m), 8,20 (1H, s), 9,12 (1H, s).

(viii) A VII.82. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazolt (VII.84. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,30 (2H, m), 4,25 (1H, m), 8,20 (1H, s), 9,12 (1H, s).

(ix) A VII.114. számú vegyületből 1 ekvivalens oxidálószer használva 2-klór-5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazolt (VII.115. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,50, (2H, m), 305 (1H, m), 3,20 (1H, m), 4,28 (1H, m), 7,85 (1H, s).

(x) A VII.114. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 2-klór-5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazolt (VII.116. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,52 (2H, m), 3,30 (2H, m), 4,28 (1H, m), 8,08 (1H, s).

„C” módszer: 3-Klór-perbenzoesav oxidálószer felhasználása

A „B” módszernél leírtak szerint járunk el, de monomagnézium-peroxi-ftálsav hexahidrát helyett 3-klór-perbenzoesavat használtunk. A következő vegyületeket állítottuk elő a megfelelő tioéterekből:

(xi) A VII.8. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazol-4-karbonsav-etil-észtert (VII.9. számú vegyület) állítottunk elő. $M^+ = 311$, op.: 64–65 °C.

NMR spektrum adatai: 1,43 (3H, t), 2,60 (2H, m), 3,56 (2H, t), 4,28 (2H, q), 8,50 (1H, s).

(xii) A VII.11. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 5-bróm-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-tiazol-4-karbonsav-etil-észtert (VII.12. számú vegyület) állítottunk elő. $M^+ = 389$, op.: 72–73 °C.

NMR spektrum adatai: 1,43 (3H, t), 2,60 (2H, m), 3,56 (2H, t), 4,28 (1H, m), 4,48 (2H, q).

(xiii) A VII.27. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 5-klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-metil-tiazolt (VII.28. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,55 (2H, m), 2,45 (3H, s), 3,40 (2H, t), 4,25 (1H, m).

(xiv) A VII.41. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-metil-tiazol-5-karbonsav-metil-észtert (VII.43. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,60 (2H, m), 2,85 (3H, s), 3,50 (2H, t), 3,95 (3H, s), 4,25 (1H, m).

(xv) A VII.52. számú vegyületből 2 ekvivalens oxidálószer használva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-metil-tiazol-4-szulfonil-fluoridot (VII.53. számú vegyület) állítottunk elő. Op.: 67 °C.

NMR spektrum adatai: 2,60 (2H, m), 2,85 (3H, s), 3,55 (2H, t), 4,28 (1H, m).

VIII.1. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1-metil-imidazol

(VIII.5. számú vegyület) előállítás

9,78 g 2-merkaptó-1-metil-imidazol 300 cm³ acetonnal készített oldatához 14,2 g kálium-karbonát és

16,12 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-én 100 cm³ acetonnal készített oldatát adtuk. Az elegyet 18 órán át visszafolytatás közben forraltuk, majd lehűlni hagytuk. A szilárd szervesanyagokat Sorbsil–C30 szilikagél rétegen kiszűrtük, és a szűrőanyagot etil-acetáttal mostuk. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. 17,8 g nyers VIII.5. számú vegyületet kaptunk, ami a továbbreagáltatáshoz megfelelő minőségű volt (lásd a VIII.7. példát).

A termék 1 g-os mintáját tisztítás céljából Sorbsil–C30-on kromatografáltuk, eluálószerként 3:7 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olaj formájában 0,776 g tiszta VIII.5. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,32,4 (2H, m), 3,05–3,15 (2H, t), 3,60 (3H, m), 6,95 (1H, s), 7,05 (1H, s).

A fenti eljárással a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő merkaptó-imidazolokból:

(i) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1-fenil-imidazol (VIII.3. számú vegyület, olaj). $M^+ = 266$. NMR spektrum adatai: 2,3–2,4 (2H, m), 3,1–3,15 (2H, t), 4,1–4,25 (1H, m), 7,1–7,2 (2H, m), 7,3–7,55 (5H, m).

(ii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-1-etil-imidazol (VIII.10. számú vegyület, olaj). $M^+ = 218$. NMR spektrum adatai: 1,4 (3H, t), 2,3–2,4 (2H, m), 3,15 (2H, t), 4,0 (2H, q), 4,2–4,35 (1H, m), 6,95 (1H, s), 7,1 (1H, s).

(iii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-etil-5-metil-imidazol (VIII.27. számú vegyület), $M^+ = 232$, op.: 54–56 °C. NMR spektrum adatai: 1,15 (3H, t), 2,15 (3H, s), 2,35–2,45 (2H, m), 2,5–2,6 (2H, q), 2,95 (3H, t), 4,1–4,3 (1H, m).

(iv) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-imidazol (VIII.58. számú vegyület, olaj). $M^+ = 204$. NMR spektrum adatai: 2,25–2,35 (5H, m), 3,0 (2H, t), 4,15–4,3 (1H, m), 6,75 (1H, s).

(v) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-4-(etoxi-karbo-nil)-imidazol (VIII.64. számú vegyület), $M^+ = 262$, op.: 57,8–61 °C. NMR spektrum adatai: 1,3–1,35 (3H, t), 2,25–2,35 (2H, m), 3,05–3,15 (2H, t), 4,1–4,25 (1H, m), 4,3–4,4 (2H, q), 7,8 (1H, széles s).

(vi) 3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-imidazol[1,5-a]piridin (VIII.151. számú vegyület, olaj).

NMR spektrum adatai: 2,30 (2H, m), 3,00 (2H, t), 4,20 (1H, m), 6,65 (1H, m), 6,80 (1H, m), 7,45 (1H, dt), 7,55 (1H, s), 8,15 (1H, dd). A vegyületet 2,3-dihidro-imidazo[1,5-a]piridin-3-tionból állítottuk elő.

VIII.2. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-imidazol (VIII.1. számú vegyület) és 1-(4,4-difluor-but-3-enil)-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-imidazol (VIII.8. számú vegyület) előállítása kromatografálással elválasztható termékek elegyeként

10,1 g 2-merkaptó-imidazol 400 cm³ acetonnal készített oldatához 20,73 g kálium-karbonátot és 18,79 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-ént adtunk. Az elegyet 18 órán át visszafolytatás közben forraltuk, majd lehűlni hagytuk. A szilárd szervesanyagokat Sorbsil–C30 szilikagél dugón kiszűrtük, a szűrőanyagot etil-acetáttal mostuk. A szűrletet csökkentett nyo-

máson bepároltuk, és a kapott 19,2 g halványbarna olajat szilikagélen kromatografáltuk. eluálószerként 15 térfogat%-ról 50 térfogat%-ra növekvő mennyiségű etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Két fő frakciót kaptunk, amelyek közül az első, 7,4 g tömegű frakció vékonyréteg/kromatográfiás vizsgálat szerint két terméket tartalmazott, míg a második, 10,75 g tömegű frakció tiszta VIII.1. számú vegyület volt. Az első frakciót a fentiek szerint újrakromatografálva olaj formájában 1,61 g VIII.8. számú vegyületet különítettünk el, $M^+ = 280$.

NMR spektrum adatai: 2,3–2,45 (4H, m), 3,1–3,15 (2H, t), 3,9–4,0 (2H, t), 4,05–4,3 (2H, m), 6,95 (1H, s), 7,05 (1H, s).

Ugyanebből a frakcióból 5,31 g VIII.1. számú vegyületet is elkülönítettünk. Ezt az anyagot etil-acetát és hexán elegyből átkristályosítottuk. 4,2 g tiszta VIII.1. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 190$, op.: 58,6–59,6 °C.

NMR spektrum adatai: 2,3–2,4 (2H, m), 3,0–3,1 (2H, t), 4,15–4,3 (1H, m), 7,0–7,1 (2H, széles s), 9,2 (1H, széles s).

VIII.3. számú példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-4-fenil-imidazol (VIII.19. számú vegyület) előállítás

2 g 4,4-difluor-but-3-enil-izotiorónium-bromid 20 cm³ 84 térfogat%-os vizes etanollal készített oldatához 1,611 g fenilacetil-bromid 7 cm³ kloroformmal készített oldatát adtuk, majd az elegyhez keverés közben, lassan 2,72 g nátrium-hidrogén-karbonátot adtunk. A kapott sárga szuszpenziót 3 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Az elegyet lehűtöttük, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot a szerves anyagok eltávolítása céljából kétszer 20 cm³ meleg vízzel mostuk, a mosófolyadékot előtöttük. Az így kapott nyers terméket szilikagélen kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként 20 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. A terméket tartalmazó frakciókat újrakromatografáltuk, eluálószerként 5 térfogat% etil-acetátot tartalmazó toluolt használtunk. 0,78 g VIII.19. számú vegyületet kaptunk a megfelelő N-fenacil-vegyülettől (melléktermék) mentes állapotban. $M^+ = 266$.

NMR spektrum adatai: 2,3–2,4 (2H, m), 3,06–3,1 (2H, t), 4,15–4,3 (1H, m), 7,2–7,4 (4H, m), 7,6–7,75 (2H, széles s).

A fenti eljárással a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) N-Metil-4,4-difluor-but-3-enil-izotiorónium-hidrobromidot felhasználva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1-metil-4-fenil-imidazolt (VIII.22. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 280$.

NMR spektrum adatai: 2,35–2,45 (2H, m), 3,10–3,18 (2H, t), 3,65 (3H, s), 4,19–4,35 (1H, m), 7,2–7,25 (2H, m), 7,33–7,38 (2H, t), 7,72–7,78 (2H, d).

(ii) N-Metil-4,4-difluor-but-3-enil-izotiorónium-hidrobromidot és 2-bróm-3-oxo-pentánkarbonsav-metil-észtert felhasználva 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-etil-4-(metoxi-karbonil)-1-metil-imidazolt (VIII.68. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 290$.

NMR spektrum adatai: 1,2–1,25 (3H, t), 2,35–2,45 (2H, m), 2,8–2,9 (2H, q), 3,2–3,25 (2H, t), 3,78 (3H, s), 3,85 (3H, s), 4,16–4,32 (1H, m).

VIII.4. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-4,5-dimetil-imidazol (VIII.29. számú vegyület) előállítása

10,32 g 3-bróm-butan-2-on 100 cm³ dimetil-formamiddal készített oldatához 18,9 g kálium-karbonátot és 16,9 g 4,4-difluor-but-3-enil-izotiorónium-hidrobromidot adtunk, és a reakcióelegyet 90 percig 60 °C-on, majd 30 percig 80 °C-on kevertük. A kapott elegyet lehűtöttük, 100 cm³ vizet adtunk hozzá, és a terméket dietil-éterrel kivontuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 12,2 g halvány narancsszínű folyadékot Sorbsil-C30 szilikagélen kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként 30 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. A következő három vegyületet kaptuk:

Az elsőként eluált 0,68 g anyag 3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-butan-2-on volt. $M^+ = 194$.

NMR spektrum adatai: 1,4 (3H, d), 2,15–2,3 (5H, m), 2,45 (2H, t), 3,3–3,4 (1H, q), 4,1–4,35 (1H, m).

A másodikként eluált 4,1 g anyag a kívánt VIII.29. számú vegyület volt. $M^+ = 218$, op.: 81,4–84,4 °C.

NMR spektrum adatai: 2,15 (6H, s), 2,25–2,35 (2H, m), 2,9–3,0 (2H, t), 4,15–4,3 (1H, m).

A harmadikként eluált 1,11 g olajos anyag a VIII.29. számú vegyület 3-bróm-butan-2-onnal tovább N-alkilezett származéka, azaz N-(1-metil-propan-2-on)-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4,5-dimetil-imidazol volt. $M^+ = 217$.

NMR spektrum adatai: 1,55 (3H, s), 2,0 (3H, s), 2,05 (3H, s), 2,15 (3H, s), 2,3–2,4 (2H, m), 3,0–3,05 (2H, t), 4,15–4,35 (1H, m), 5,0–5,1 (1H, m).

VIII.5. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1-propil-imidazol (VIII.12. számú vegyület) előállítása a VIII.1. számú vegyület propil-jodiddal végzett N-alkilezésével

0,736 g 600 g/l koncentrációjú olajos nátrium-hidrid diszperzió 20 cm³ dimetil-formamiddal készített szuszpenziójához nitrogénatmoszférában, részletekben 2 g VIII.1. számú vegyületet adtunk. Gázfejlődés indult meg. Az elegyet 30 percig kevertük, majd 2,68 g n-propil-jodidot adtunk hozzá, és a kapott elegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Az elegyhez vizet és dietil-étert adtunk, és a terméket dietil-éterrel kivontuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel és telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A kapott 2,7 g nyers terméket Sorbsil-C30 szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 3:7 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. $M^+ = 232$.

NMR spektrum adatai: 1,9–0,95 (3H, t), 1,75–1,85 (2H, m), 2,3–2,45 (2H, m), 3,1–3,15 (2H, t),

3,85–3,95 (2H, t), 4,15–4,35 (1H, m), 6,9 (1H, s), 7,1 (1H, s).

A fenti eljárással a megfelelő alkilezőszerek és N-szubsztituálatlan imidazol-vegyületek felhasználásával a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) A VIII.1. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1-(1-metil-etil)-imidazolt (VIII.14. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 232$.

NMR spektrum adatai: 1,4 (6H, d), 2,3–2,4 (2H, m), 3,1–3,15 (2H, t), 4,15–4,3 (1H, m), 4,5–4,6 (1H, m), 7,0 (1H, s), 7,1 (1H, s).

(ii) A VIII.29. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,4,5-trimetil-imidazoilt (VIII.31. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 2,15 (6H, két s), 2,25–2,35 (2H, m), 2,95 (2H, t), 3,5 (3H, s), 4,15–4,3 (1H, m).

(iii) A VIII.29. számú vegyületből 1-etil-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4,5-dimetil-imidazolt (VIII.33. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 1,25 (3H, t), 2,15 (6H, széles s), 2,3–2,4 (2H, m), 3,0 (2H, t), 3,9–3,95 (2H, q), 4,15–4,3 (1H, m).

(iv) A VIII.58. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,5-dimetil-imidazol (VIII.35. számú vegyület) és 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,4-dimetil-imidazol (VIII.60. számú vegyület) keverékét állítottuk elő.

NMR spektrum adatai: 2,15 (3H, s), 2,3–2,4 (2H, m), 3,0–3,05 (2H, t), 3,5 és 3,55 (3H, két s), 4,15–4,3 (1H, m), 6,65 és 6,80 (1H, két s).

(v) A VIII.58. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-metil-1-(1-metil-etil)-imidazol (VIII.37. számú vegyület) és 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-metil-1-(1-metil-etil)-imidazol (VIII.62. számú vegyület, fő komponens) keverékét állítottuk elő.

NMR spektrum adatai: 1,35 (6H, d), 2,2 (3H, s), 2,3–2,4 (2H, m), 3,05 (2H, t), 4,15–4,3 (1H, m), 4,5–4,6 (1H, m), 6,70 (1H, s).

(vi) A VIII.64. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-(etoxi-karbonil)-1-metil-imidazolt (VIII.52. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 276$.

NMR spektrum adatai: 1,32–1,40 (3H, t), 2,37–2,47 (2H, m), 3,2–3,3 (2H, t), 3,82 (3H, s), 4,17–4,32 (1H, m), 4,25–4,35 (2H, q), 7,7 (1H, s).

A reakció során a VIII.52. és VIII.65. számú vegyület kromatográfiásan szétválasztható elegye képződött. Az elsőként leoldódó komponens a VIII.52. számú vegyület volt.

(vii) A VIII.64. számú vegyületből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-4-(etoxi-karbonil)-1-metil-imidazolt (VIII.65. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 276$.

NMR spektrum adatai: 1,35–1,40 (3H, t), 2,35–2,42 (2H, m), 3,20–3,27 (2H, t), 3,63 (3H, s), 4,15–4,30 (1H, m), 4,3–4,4 (2H, q), 7,60 (1H, s).

VIII.6. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-N-(metánszulfonil)-imidazol (VIII.18. számú vegyület) előállítása

Nátrium-hidrid (előzetesen hexánnal mosott 0,12 g 550 g/l koncentrációjú olajos diszperzió) 5 cm³ vízmentes tetrahidrofuránnal készített, hideg vízfürdőn hűtött szuszpenziójába 0,49 g VIII.1. számú vegyület 3 cm³ vízmentes tetrahidrofuránnal készített oldatát csepegtettük. A reakcióelegyet 2 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd 0,3 g metánszulfonil-kloridot adtunk hozzá, és a keverést még 16 órán át folytattuk. Az elegyet etil-acetát és víz keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist etil-acetáttal extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A sárga, olajos maradékot szilikagél oszlopon kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként 3:7 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olaj formájában 0,31 g VIII.18. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,40–2,50 (2H, m), 3,30 (2H, t), 3,30 (3H, s), 4,25 (1H, m), 7,05 (1H, d), 7,35 (1H, d).

VIII.7. példa

A 4,4-difluor-but-3-enil-tio-csoport kénatomjának szulfonil- vagy szulfonilcsoporttá oxidálása
VIII.7. számú vegyület előállítása VIII.5. számú vegyületből

18,1 g VIII.5. számú vegyület 400 cm³ diklór-metánnal készített, 0 °C-ra hűtött oldatához 2 ekvivalens 3-klór-perbenzoesavat (61,2 g víznedves szilárd anyag) adtunk. Az elegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldatba öntöttük. A terméket diklór-metánnal kivontuk. A szerves fázist vízzel és telített vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott nyers VIII.7. számú vegyületet szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 15 térfogat%-ról 50 térfogat%-ra növekvő mennyiségű etil-acetátot tartalmazó etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olajos anyagként tiszta VIII.7. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,5–52,6 (2H, m), 3,5–3,55 (2H, t), 4,0 (3H, s), 4,15–4,3 (1H, m), 7,0 (1H, s), 7,15 (1H, s).

A fenti eljárással a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő tioéterekből (amennyiben mást nem közlünk, 2 ekvivalens oxidálószerrel használtunk):

(i) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-imidazol (VIII.2. számú vegyület), 113–114 °C-on olvadó fehér szilárd anyag. $MH^+ = 223$.

NMR spektrum adatai: 2,4–2,6 (2H, m), 3,4–3,45 (2H, t), 4,1–4,3 (1H, m), 7,3–7,4 (3H, széles s).

(ii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-1-fenil-imidazol (VIII.4. számú vegyület), olaj. $M^+ = 298$.

NMR spektrum adatai: 2,45–2,55 (2H, m), 3,45–3,55 (2H, t), 4,15–4,3 (1H, m), 7,2 (1H, d), 7,25 (1H, d), 7,45–7,55 (5H, m).

(iii) 1-(4,4-Difluor-but-3-enil)-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-imidazol (VIII.9. számú vegyület), olaj. $M^+ = 312$.

NMR spektrum adatai: 2,5–2,65 (4H m), 3,5–3,6 (2H, t), 4,1–4,35 (2H, m), 4,4–4,5 (2H, t), 7,05 (1H, s), 7,15 (1H, s).

(iv) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-1-etil-imidazol (VIII.11. számú vegyület), olaj. $M^+ = 250$.

NMR spektrum adatai: 1,5 (3H, t), 2,5–2,65 (2H, m), 3,5–3,6 (2H, t), 4,15–4,35 (1H, m), 4,4–4,45 (2H, q), 7,05 (1H, s), 7,15 (1H, s).

(v) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-1-propil-imidazol (VIII.13. számú vegyület), olaj. $MH^+ = 265$.

NMR spektrum adatai: 0,9–1,0 (3H, t), 1,8–2,0 (2H, m), 2,5–2,6 (2H, m), 3,5–3,6 (2H, t), 4,15–4,35 (3H, m), 7,05 (1H, s), 7,15 (1H, s).

(vi) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-1-(1-metil-etil)-imidazol (VIII.15. számú vegyület), olaj. $M^+ = 264$.

NMR spektrum adatai: 1,5 (6H, d), 2,55–2,65 (2H, m), 3,5–3,6 (2H, m), 4,15–4,35 (1H, m), 5,15–5,35 (1H, m), 7,15 (2H, széles s).

(vii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-fenil-imidazol (VIII.20. számú vegyület), olaj. $M^+ = 282$.

NMR spektrum adatai: 2,35–2,65 (2H, m), 3,25–3,4 (2H, t), 4,15–4,3 (1H, m), 7,25–7,5 (4H, m), 7,6–7,8 (2H, m). 1,5 ekvivalens oxidálószeret használtunk.

(viii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-fenil-1-imidazol (VIII.21. számú vegyület, $M^+ = 298$, op.: 109,6–110,4 °C).

NMR spektrum adatai: 2,45–2,6 (2H, m), 3,4–3,5 (2H, t), 4,1–4,28 (1H, m), 7,3–7,55 (4H, m), 7,7–7,75 (2H, d). 1,5 ekvivalens oxidálószeret használtunk.

(ix) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-1-metil-4-fenil-imidazol (VIII.23. számú vegyület), $M^+ = 296$, op.: 106–106,6 °C.

NMR spektrum adatai: 2,5–2,65 (2H, m), 3,4–3,65 (2H, m), 4,0 (3H, s), 4,25–4,4 (1H, m), 7,25–7,45 (4H, m), 7,7–7,75 (2H, dd). 1,5 ekvivalens oxidálószeret használtunk.

(x) 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1-metil-4-fenil-imidazol (VIII.24. számú vegyület) $M^+ = 312$, op.: 78,6–79,6 °C.

NMR spektrum adatai: 2,6–2,7 (2H, m), 3,58–3,65 (2H, t), (2H, t), 4,02 (3H, s), 4,2–4,35 (1H, m), 7,25–7,42 (4H, m), 7,7–7,75 (2H, dd). 1,5 ekvivalens oxidálószeret használtunk.

(xi) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-etil-5-metil-imidazol (VIII.28. számú vegyület), olaj. $M^+ = 264$.

NMR spektrum adatai: 1,15–1,3 (3H, q), 2,25 (3H, két s, tautomerek), 2,45–2,74 (4H, m), 3,35–3,45 (2H, t), 4,1–4,3 (1H, m), 11,3 (1H, széles s).

(xii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4,5-dimetil-imidazol (VIII.30. számú vegyület), $M^+ = 250$, op.: 113,4–114,6 °C.

NMR spektrum adatai: 2,25 (6H, két s), 2,45–2,55 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,1–4,25 (1H, m), 10,3–10,6 (1H, széles s).

(xiii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1,4,5-trimetil-imidazol (VIII.32. számú vegyület), olaj. $M^+ = 264$.

NMR spektrum adatai: 2,2 (6H, széles s), 2,5–2,6 (2H, m), 3,4–3,5 (2H, t), 3,85 (3H, s), 4,15–4,3 (1H, m).

(xiv) 1-Etil-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-4,5-dimetil-imidazol (VIII.34. számú vegyület), olaj. $M^+ = 278$.

NMR spektrum adatai: 1,4 (3H, t), 2,15 (6H, széles s), 2,5–2,6 (2H, m), 3,5 (2H, t), 4,15–4,3 (1H, m).

(xv) A VIII.35. és VIII.60. számú vegyület keverékéből [a VIII.5. példa (iv) pontjában említett anyag] 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,5-dimetil-imidazol (VIII.36. számú vegyület) és 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,4-dimetil-imidazol (VIII.61. számú vegyület) keverékét állítottuk elő.

NMR spektrum adatai: 2,20 (3H, s), 2,25 (3H, s), 2,5–2,6 (4H, m), 3,45–3,55 (4H, m), 3,85 (3H, s), 3,95 (3H, s), 4,15–4,3 (2H, m), 6,75 (1H, s), 6,95 (1H, s).

(xvi) A VIII.37. és VIII.62. számú vegyület keverékéből [a VIII.5. példa (v) pontjában említett anyag] 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-metil-1-(metil-etil)-imidazol (VIII.38. számú vegyület)

NMR spektrum adatai: 1,55 (6H, d), 2,4 (3H, s), 2,55–2,65 (2H, m), 3,6 (2H, t), 4,15–4,35 (1H, m), 5,15–5,30 (1H, m), 6,85 (1H, s)] és 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-metil-1-(1-metil-etil)-imidazol (VIII.63. számú vegyület)

NMR spektrum adatai: 1,45 (6H, d), 2,25 (3H, s), 2,55–2,65 (2H, m), 3,55 (2H, t), 4,15–4,35 (1H, m), 5,15–5,30 (1H, m), 6,90 (1H, s)] 18:82 arányú keverékét állítottuk elő.

(xvii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-(etoxikarbonil)-1-metil-imidazol (VIII.53. számú vegyület), olaj. $M^+ = 308$.

NMR spektrum adatai: 1,37–1,42 (3H, t), 2,55–2,67 (2H, m), 3,6–3,65 (2H, t), 4,2–4,35 (1H, m), 4,25 (3H, s), 4,32–4,4 (2H, q), 7,7 (1H, s).

(xviii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-metil-imidazol (VIII.59. számú vegyület), olaj. $M^+ = 236$.

NMR spektrum adatai: 2,3–2,4 (3H, széles s), 2,45–2,55 (2H, m), 3,4 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m), 7,0 (1H, széles s).

(xix) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-(etoxikarbonil)-1-metil-imidazol (VIII.66. számú vegyület), olaj. $M^+ = 292$.

NMR spektrum adatai: 1,35–1,4 (3H, t), 2,49–2,7 (2H, m), 3,35–3,6 (2H, m), 4,02 (3H, s), 4,1–4,38 (1H, m), 4,35–4,42 (2H, q), 7,67 (1H, s). 1,5 ekvivalens oxidálószeret használtunk.

(xx) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-(etoxikarbonil)-1-metil-imidazol (VIII.67. számú vegyület), olaj. $M^+ = 308$.

NMR spektrum adatai: 1,35–1,4 (3H, t), 2,55–2,65 (2H, m), 3,65–3,70 (2H, t), 4,02 (3H, s), 4,24,38 (1H, m), 4,354,42 (2H, q), 7,65 (1H, s). 1,5 ekvivalens oxidálószeret használtunk.

(xxi) 3-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-imidazo[1,5-a]piridin (VIII.152. számú vegyület), olaj. $M^+ = 272$.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,50 (2H, t), 4,15 (1H, m), 6,90 (1H, m), 7,10 (1H, m), 7,20 (1H, s), 7,65 (1H, m), 8,95 (1H, dd).

IX.1. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1,3-dimetil-4-nitro-pirazol (IX.82. számú vegyület) előállítása

2,46 g 4,4-difluor-but-3-enil-izotiuurónium-hidrobromidhoz 1,2 g nátrium-hidroxid 12 cm³ vízzel készített oldatát adtuk, és az elegyet 0,3 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Az elegyhez szobahőmérsékleten 1,76 g 5-klór-1,3-dimetil-4-nitro-pirazol, 12 cm³ diklórmetán és 0,01 g terc-butil-ammónium-bromid katalizátor elegyét adtuk, és a reakcióelegyet 18 órán át hidrogénatmoszférában kevertük. A reakcióelegyet 100 cm³ vízzel hígítottuk, és a terméket 100 cm³ diklórmetánnal kivontuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 2,6 g halványsárga folyadék 0,9 g-os részletét szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 10:1 térfogatarányú hexán/etil-acetát elegyet használtunk. Olaj formájában 0,78 g IX.82. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 263.

NMR spektrum adatai: 2,25 (2H, m), 2,55 (3H, s), 3,08 (2H, t), 4,20 (1H, m).

IX.2. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,3-dimetil-4-nitro-pirazol (IX.84. számú vegyület) előállítása

0,526 g IX.82. számú vegyületet 10 cm³ diklórmetánnal készített oldatához 1,74 g 50%-os szilárd 3-klórperbenzoesavat adtunk, és a reakcióelegyet 3 napig szobahőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyet 100 cm³ diklórmetánnal hígítottuk, vizes nátrium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. Az olajos-szilárd anyag formájában kapott nyers terméket kromatografálással tisztítottuk. Gumyszerű anyag formájában 0,15 g IX.84. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,52 (3H, m), 2,60 (2H, m), 3,74 (2H, t), 4,20 (3H, s), 4,25 (1H, m).

IX.3. példa

4-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1,3-dimetil-4-jód-pirazol (IX.61. számú vegyület) előállítása háromlépéses eljárással

1. lépés: 4-Amino-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3-dimetil-pirazol

2 cm³ vizet és 0,1 cm³ tömény vizes sósavoldatot (katalizátor) tartalmazó 10 cm³ propan-2-olban 1,0 g IX.82. számú vegyületet oldottunk, és az elegyhez 1,0 g redukált vasport adtunk. A reakcióelegyet 3 órán át keverés és visszafolytatás közben forraltuk, majd lehűtöttük, szilárd nátrium-hidrogén-karbonáttal semlegesítettük, és szilikagélen átszűrtük. Az oldhatatlan anyagot propan-2-ollal mostuk, majd a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. 1,0 g kívánt aminopirazol-vegyületet kaptunk vörösbarna olaj formájában. M⁺ = 233.

2. lépés:

4,6 g, az 1. lépésben kapott terméket 25 cm³ vízmentes diklórmetánban oldottunk, és az oldatot keverés közben 4,26 g bórt trifluorid-dietil-éterát 25 cm³ diklórmetánnal készített, 15 °C-os oldatához adtuk. Ezután az elegybe 10 cm³ diklórmetános terc-butil-nitrit oldatot csepegtettünk. A reakcióelegyet 0,3 óra alatt 5 °C-ra

hagytuk melegedni, hexánnal hígítottuk, majd a barna szilárd anyagot kiszűrtük. 6,7 g kívánt diazónium-tetrafluorborát-sót kaptunk.

3. lépés: IX.61. számú vegyület

5 1,7 g kálium-jodid 5 cm³ vízzel készített oldatához keverés közben, részletekben, 35 °C-on 1,33 g, az 1. lépésben kapott terméket adtunk. Eközben a reakcióelegyből gáz fejlődött, és vörösbarna olaj képződött. Az elegyet 1 órán át 35 °C-on tartottuk, majd lehűtöttük, vízzel hígítottuk, és 100 cm³ dietil-éterrel extraháltuk. A szerves fázist vizes nátrium-metabiszulfittal oldattal, majd vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószer csökkentett nyomáson lepároltuk. Az olajos maradékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 10:1 térfogatarányú hexán/etil-acetát elegyet használtunk. Barna olaj formájában 0,2 g IX.61. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 344.

IX.4. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1,3-dimetil-pirazol (IX.55. számú vegyület) előállítása

2,0 g, a IX.3. példa 2. lépésében kapott diazónium-só és 2' cm³ metanol elegyéhez 0 °C-on, keverés közben, részletekben 0,25 g porított nátrium-bórhidridet adtunk. Gázfejlődés indult meg, és a színtelen oldat narancsbarnára színeződött. Az elegyet 0,5 óra alatt 15 °C-ra hagytuk melegedni, 18 órán át szobahőmérsékleten tartottuk, majd vízzel hígítottuk, és dietil-éterrel extraháltuk. Az extraktumot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott vörösbarna folyadékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 1:1 térfogatarányú hexán/dietil-éter elegyet használtunk. Olaj formájában 0,42 g IX.55. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 218.

35 NMR spektrum adatai: 2,20–2,30 (5H, m), 2,74 (2H, m), 3,75 (3H, s), 4,23 (2H, m), 6,12 (1H, s).

IX.5. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1-metil-pirazol-4-il-karbonsav-etil-észter (IX.34. számú vegyület) előállítása

2,90 g bisz(4,4-difluor-but-3-enil)-diszulfid, 1,22 g terc-butil-nitrit és 40 cm³ acetonitril elegyét nitrogénatmoszférában 60 °C-ra melegítettük. Az oldatba keverés közben 1,00 g 5-amino-1-metil-pirazol-4-il-karbonsav-etil-észter 10 cm³ acetonitrillel készített oldatát csepegtettük. A reagens beadagolása után a reakcióelegyet 2 órán át 60 °C-on tartottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk, és a maradékot szilikagélen kromatografáltuk. Eluálószerként 5:1 térfogatarányú hexán/dietil-éter elegyet használtunk. Olaj formájában IX.34. számú vegyületet kaptunk 42%-os hozammal, M⁺ = 276.

55 NMR spektrum adatai: 1,38 (3H, t), 2,20 (2H, m), 3,05 (2H, t), 3,97 (3H, s), 4,25 (1H, m), 4,34 (2H, q), 7,98 (1H, s).

A fenti eljárással a következő vegyületeket is előállítottuk:

60 (i) 4-Bróm-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1-metil-pirazol (IX.31. számú vegyület, olaj). M⁺ = 282. NMR

spektrum adatai: 2,32 (2H, m), 2,95 (2H, t), 3,88 (3H, s), 4,30 (1H, m), 7,38 (1H, s).

(ii) 4-Ciano-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3-dimetil-pirazol (IX.73. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 1,38 (3H, t), 2,20 (2H, m), 2,38 (3H, s), 3,02 (2H, t), 3,97 (3H, s), 4,25 (1H, m).

(iii) 5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1-fenil-pirazol-4-il-karbonsav-etil-észter (IX.124. számú vegyület, olaj). $M^+ = 338$.

NMR spektrum adatai: 1,40 (3H, t), 2,05 (2H, m), 2,88 (2H, t), 3,97 (1H, m), 4,37 (2H, q), 7,50 (5H, m), 8,16 (1H, s).

IX.6. példa

4-Ciano-5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,3-dimetil-pirazol (IX.75. számú vegyület) előállítás

1,32 g IX.73. számú vegyület és 120 cm³ diklór-metán elegyéhez szobahőmérsékleten 3,94 g 50% persavtartalmú 3-klór-perbenzoesavat adtunk. Az elegyet 18 órán át kevertük, majd diklór-metánnal hígítottuk, és vizes nátrium-karbonát oldattal, vizes nátrium-metabiszulfid oldattal, vízzel, vizes nátrium-karbonát oldattal, végül ismét vízzel mostuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 1:1 térfogatarányú hexán/dietil-éter elegyet használtunk. 0,47 g IX.75. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 275$, op.: 78–81 °C.

NMR spektrum adatai: 2,42 (3H, s), 2,30 (2H, m), 2,58 (3H, s), 3,38 (2H, t), 4,14 (3H, s), 4,36 (1H, m).

A fenti eljárással a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő pirazolokból:

(i) A IX.31. számú vegyületből 4-bróm-5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1-metil-pirazol (IX.33. számú vegyület) állítottunk elő. Op.: 42,6–43,6 °C.

NMR spektrum adatai: 2,45 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,00 (3H, s), 4,27 (1H, m), 7,55 (1H, s).

(ii) A IX.34. számú vegyületből 5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1-metil-pirazol-4-karbonsav-etil-észter (IX.36. számú vegyület, olaj) állítottunk elő.

NMR spektrum adatai: 1,38 (3H, t), 2,50 (2H, m), 3,78 (2H, t), 4,15–4,30 (1H, m), 4,36 (2H, q), 7,95 (1H, s).

(iii) A IX.124. számú vegyületből 5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1-fenil-pirazol-4-karbonsav-etil-észter (IX.126. számú vegyület) állítottunk elő. Op.: 62,5–63,0 °C.

NMR spektrum adatai: 1,42 (3H, t), 2,45 (2H, m), 3,72 (2H, t), 4,18 (1H, m), 4,40 (2H, q), 7,35–7,55 (5H, m), 8,13 (1H, s).

IX.7. példa

4-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1-metil-pirazol-4-karbonsav (IX.40. számú vegyület) és 5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1-metil-pirazol-4-karbonsav-propan-2-il-észter (IX.37. számú vegyület) előállítás

1,5 g IX.34. számú vegyület 40 cm³ propan-2-ollal készített oldathoz 8 cm³ 2 N vizes nátrium-hidroxid oldatot adtunk, és az elegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Az elegyet 100 cm³ vízzel hígítottuk, 2 N

vizes sósavoldattal megsavanyítottuk, és háromszor 50 cm³ etil-acetáttal extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk és csökkentett nyomáson bepároltuk. A sárga, olajos maradékot hexán és dietil-éter elegyével eldörzsöltük. A képződött szilárd anyagot kiszűrtük, hexánnal mostuk, és szivattással szárítottuk. 0,76 g IX.40. számú vegyületet kaptunk, op.: 59,4–60,0 °C.

NMR spektrum adatai: 2,24 (2H, m), 3,06 (2H, t), 4,00 (3H, s), 4,20 (1H, m), 8,08 (1H, s).

A hexános – dietil-éteres szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk, és az olajos maradékhoz (ami IX.37. számú vegyületet és körülbelül 10%, az előző lépésben felhasznált kiindulási etil-észtert tartalmaz) 20 cm³ propan-2-ol és 10 mg nátrium-metoxid (átészterező katalizátor) elegyét adtuk. Az elegyet 5 órán át visszafolyatás közben forraltuk, majd lehűtöttük, vízzel hígítottuk, és a terméket dietil-éterrel kivontuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. Olaj formájában 0,1 g IX.37. számú vegyületet kaptunk. $MH^+ = 291$.

NMR spektrum adatai: 1,35 (6H, d), 2,22 (2H, m), 3,05 (2H, t), 3,97 (3H, s), 4,20 (1H, m), 5,20 (1H, szeptuplett), 7,95 H, s).

IX.8. példa

4-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-1-metil-pirazol-4-karbonsav (IX.42. számú vegyület) előállítás

0,83 g IX.36. számú vegyület 35 cm³ etanollal készített oldathoz szobahőmérsékleten 0,34 g lítium-hidroxid-monohidrát és 7 cm³ víz elegyét adtuk. A reakcióelegyet 18 órán át kevertük, majd az etanolt csökkentett nyomáson lepároltuk. A vizes fázist 2 N vizes sósavoldattal megsavanyítottuk, és a terméket etil-acetáttal kivontuk. Az extraktumot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A gumiszerű maradékot dietil-éter és hexán elegyével eldörzsöltük. 0,43 g IX.42. számú vegyületet kaptunk, op.: 118,4–122,0 °C, $M(NH_4)^+ = 298$.

NMR spektrum adatai: 2,52 (2H, m), 3,72 (2H, t), 4,10–4,30 (3H, m), 8,05 (1H, s).

X.1. példa

Merkapto-1,2,4-oxadiazolok (közbenső termékek) előállítás

Ebben a példában a találmány szerinti eljárásban közbenső terméként felhasználható merkapto-1,2,4-oxadiazolok előállításának két, egymással rokon módszerét ismertetjük. Az 5-merkapto-1,2,4-oxadiazolok általános előállításmódja szerint a megfelelő amid-oximokat aktivált tiokarbonil-vegyületekkel, például tiofoszfénnel vagy 1,1-tiokarbonil-diimidazollal ciklizáljuk. Az első reagens felhasználását az 5-merkapto-3-fenil-1,2,4-oxadiazol előállításának példáján mutatjuk be.

15 g benzonitril, 10 g hidroxilamin-hidroklorid, 10 g kálium-karbonát, 150 cm³ etanol és 15 cm³ víz elegyét 6 órán át visszafolyatás közben forraltuk, majd éjszakán át hűlni hagytuk. A reakcióelegyet szűrtük, és a szilárd anyagot etanollal mostuk. A szűrletet és a

mosófolyadékot egyesítettük és bepároltuk. A kapott barna maradékot etil-acetát és víz között megoszlattuk. A szerves fázist elválasztottuk, vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd bepároltuk. Barna olajat kaptunk, amit etil-acetát és hexán hozzáadásával kristályosítottunk. 10,3 g szürke szilárd anyagot kaptunk. 4,4 g így kapott anyag és 50 cm³ éter elegyéhez keverés közben 0,55 cm³ tiofoszfént adtunk. Az elegyből sűrű, fehér csapadék vált ki. Az elegyet 1 órán át visszafolyatás közben forraltuk, majd lehűlni hagytuk. Az elegyhez 2 g nátrium-hidroxid 50 cm³ vízzel készített oldatát adtuk, az elegyet további 4 órán át melegítettük, majd lehűlni hagytuk. Sárga, kétfázisú elegy képződött. A szerves fázist elválasztottuk, és a vizes fázist éterrel kétszer extraháltuk. A vizes fázist pH 1-re savanyítottuk, ekkor sárga csapadék képződött. A vizes fázist etil-acetáttal extraháltuk. Az etil-acetátos oldatokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd bepároltuk. Narancsbarna szilárd anyagként 0,554 g 5-merkaptó-3-fenil-1,2,4-oxidiazolt kaptunk, amit további tisztítás nélkül használtunk fel. NMR spektrum adatai: 7,45–7,63 (3H, m), 7,70–7,90 (2H, m).

Az 1,1-tiokarbonil-diimidazol felhasználását az 5-merkaptó-3-(metoxi-metil)-1,2,4-oxadiazol előállításának példáján mutatjuk be.

7,1 g metoxi-acetonitril, 7 g hidroxil-amin-hidroklorid, 13,8 g kálium-karbonát, 90 cm³ etanol és 9 cm³ víz elegyét 9 órán át 50 °C-on tartottuk, majd lehűlni hagytuk. A reakcióelegyet szűrtük, és a fehér szilárd maradékot etil-acetáttal mostuk. A szűrletet és a mosófolyadékokat egyesítettük és bepároltuk. A kapott maradékot diklór-metánban oldottuk, az oldhatatlan anyagot kiszűrtük, és a szűrletet bepároltuk. Az így kapott 9,2 g viszkózus, olajos anyagot 60 cm³ toluol, 4 cm³ vízmentes dimetil-formamid és 5,655 g 1,1-tiokarbonil-diimidazol elegyéhez adtuk, és a reakcióelegyet 2 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Az elegyet 60 órán át állni hagytuk, majd a kivált drapp szilárd anyagot kiszűrtük. 5,2 g szilárd anyagot különítettünk el, ami NMR spektrum alapján az amid-oxim hidroxilcsoportja és a tiokarbonilcsoport között lezajlott reakcióban képződött, ciklizálatlan anyag volt. A szilárd anyag 2 g-os részletét 0,33 g nátrium-hidrid 30 cm³ dimetil-formamiddal készített szuszpenziójához adtuk (az elegy felhabzott), az elegyet 5 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd 18 órán át állni hagytuk. A reakcióelegyet vízbe öntöttük, és a terméket etil-acetáttal kivontuk. A szerves fázisokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, csökkentett nyomáson bepároltuk, és a maradékot a dimetil-formamid nyomainak eltávolítása végett igen kis nyomáson tartottuk. Az így kapott nyers 5-merkaptó-3-(metoxi-metil)-1,2,4-oxadiazolt [NMR spektrum adatai: 3,2 (3H, s), 4,10 (2H, s), 6,92–6,98 (1H, széles s)] további tisztítás nélkül használtuk fel.

X.2. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-(metoxi-metil)-1,2,4-oxadiazol (X.26. számú vegyület) előállítása

2,78 g 5-merkaptó-3-(metoxi-metil)-1,2,4-oxadiazol 150 cm³ acetonnal készített oldatához 4,87 g 4-brom-1,1-difluor-but-1-ént és 3,15 g kálium-karbonátot adtunk, és az elegyet 18 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Gázkromatográfiás elemzés szerint a reakcióelegyet Sorbsil-C30 szilikagél dugón átszűrtük, és acetonnal mostuk. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk, és a sárga, olajos maradékot Sorbsil-C30-on kromatografáltuk. Eluálószerként 5 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 1,6 g X.26. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,47–2,58 (2H, m), 3,28–3,35 (2H, t), 3,49 (3H, s), 4,18–4,36 (1H, m), 4,54 (2H, s).

A fenti eljárással – ami általánosan alkalmazható 5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-3-szubsztituált-1,2,4-oxadiazolok előállítására a megfelelő 5-merkaptó-vegyületekből – a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) 5-Merkaptó-3-metil-1,2,4-oxadiazolból 5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-3-metil-1,2,4-oxadiazolt (X.32. vegyület, olaj) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,37 (3H, s), 2,45–2,55 (2H, m), 3,22–3,30 (2H, t), 4,16–4,35 (1H, m).

(ii) 5-Merkaptó-fenil-1,2,4-oxadiazolból 5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-3-fenil-1,2,4-oxadiazolt (X.3. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. M⁺ = 268. NMR spektrum adatai: 2,58 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,31 (1H, m), 7,45–7,56 (3H, m), 8,07 (2H, d).

X.3. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-3-(metoxi-metil)-1,2,4-oxadiazol (X.27. számú vegyület) előállítása a X.26. számú vegyületből

0,6 g X.26. számú vegyület és 50 cm³ diklór-metán elegyét 0 °C-ra hűtöttük, és az elegyhez 5 perc alatt 2,19 g (2,5 ekvivalens) 3-klór-perbenzoesavat adtunk. Az elegyet 1 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd 40 órán át állni hagytuk. A reakcióelegyet telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldatba öntöttük, és a terméket diklór-metánnal kivontuk. A szerves fázist telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, vízzel és telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott halványbarna szilárd anyagot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 10 térfogat%-ról 20 térfogat%-ra növekvő mennyiségű etil-acetátot tartalmazó etil-acetát/hexán elegyeket használtunk. Olaj formájában X.27. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,6–2,71 (2H, m), 3,51 (3H, s), 3,58–3,65 (2H, t), 4,21–4,37 (1H, m), 4,69 (2H, s).

Ez az anyag instabil volt, és szobahőmérsékleten, 60 órás állás után már jelentős mértékben elhidrolizált.

XI.1. A példa

5-Klór-3-(klór-metil)-1,2,4-tiadiazol (közvenső termék) előállítása klór-acetamidin-hidrokloridból 12,9 g klór-acetamidin-hidroklorid 100 cm³ diklór-metánnal készített szuszpenzióját –5 °C-ra hűtöttük, és

20,44 g perklór-metil-merkaptánt adtunk hozzá. Az elegybe 20 g nátrium-hidroxid 30 cm³ vízzel készített oldatát csepegettük (hőfejlődés indult meg), miközben a reakcióelegy hőmérsékletét 5 °C alatt tartottuk. A beadagolás után az elegyet szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, és éjszakán át kevertük. Az elegyet vízzel és diklór-metánnal hígítottuk, és az oldhatatlan anyagokat celiten keresztül kiszűrtük. A szerves fázist elválasztottuk, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. 9,72 g kívánt terméket kaptunk barna olaj formájában, amit további tisztítás nélkül használtunk fel. $M^+ = 168$. NMR spektrum jellemző adata: 4,75 (s).

Ezzel az eljárással – ami általánosan alkalmazható 5-klór-3-szubsztituált-1,2,4-tiadiazolok előállítására – a következő közbenső termékeket is előállítottuk ismert kiindulási anyagokból:

(i) 5-Klór-3-(trifluor-metil)-1,2,4-tiadiazol, $M^+ = 188$ (fp.: 50 C/16 mbar).

(ii) 5-Klór-3-(metil-merkaptó)-1,2,4-tiadiazol, $M^+ = 166$.

(iii) 5-Klór-3-metoxi-1,2,4-tiadiazol, $M^+ = 150$.

(iv) 5-Klór-3-(2-pirazinil)-1,2,4-tiadiazol, $M^+ = 198$.

A fentihez hasonló eljárással – amit a következőkben ismertetünk – a XI.102. számú vegyületet is előállítottuk.

5-Klór-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,2,4-tiadiazol (XI.102. számú vegyület előállítása)

8,68 g 4,4-difluor-but-3-enil-izoturiórium-hidrobromid, 200 cm³ víz, 0,1 g nátrium-lauril-szulfát katalizátor és 7,17 g perklór-metil-merkaptán elegyét 0 °C-ra hűtöttük, és a szuszpenzióba 5,6 g nátrium-hidroxid 200 cm³ vízzel készített oldatát csepegtettük. Ezalatt az elegy hőmérsékletét 5 °C alatt tartottuk. A beadagolás után a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, és éjszakán át kevertük. Az elegyet etil-acetáttal kétszer extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 8,2 g barna, olajos anyagot Sorbsil–C30 szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 3 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 2,82 g XI.102. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 242$.

NMR spektrum adatai: 2,4–2,6 (2H, m), 3,2–3,3 (3H, t), 4,2–4,4 (1H, m).

XI.1. B. példa

3-(Metoxi-metil)-5-(4-metil-fenilszulfonil)-1,2,4-tiadiazol (közbenső termék) előállítása metoxi-acetamidból kétlépéses eljárással

1. lépés: 5-(Metoxi-metil)-1,3,4-oxatiazol-2-on

5 g metoxi-acetamid 30 cm³ toluállal készített szuszpenziójához 7,35 g klór-karbonil-szulfenil-kloridot adtunk. A reakcióelegyet 5 órán át 90–100 °C-on kevertük, majd lehűtöttük, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. 6,6 g kívánt anyagot kaptunk barna gumi formájában [$M^+ = 147$, NMR spektrum adatai (DMSO- d_6): 3,30 (3H, s), 4,30 (2H, s)], amit további tisztítás nélkül használtunk fel a következő lépésben.

2. lépés: 3-(Metoxi-metil)-5-(4-metil-fenil-szulfonil)-1,2,4-tiadiazol

6,6 g 5-(metoxi-metil)-1,3,4-oxatiazol-2-on 60 cm³ dodekánnal készített emulziójához 16,26 g 4-metil-benzolszulfonil-cianidot adtunk. A reakcióelegyet 18 órán át 150 °C-on kevertük, majd lehűtöttük. Az elegyhez vizet adtunk, és a terméket etil-acetáttal kivontuk. A szerves fázisokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd az etil-acetátot csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradék barna olajra és átlátszó dodekános fázisra vált szét; az utóbbit elöntöttük. A barna olajat Sorbsil–C30 szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 3:7 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. 6,94 g halvány narancsszínű olajat kaptunk, ami állás közben megszilárdult. $M^+ = 284$. Op.: 43,4–45,4 C. NMR spektrum adatai: 2,40 (3H, s), 3,45 (3H, s), 4,7 (2H, s), 7,4 (2H, d), 8,0 (2H, d).

A fenti kétlépéses eljárással – ami általánosan alkalmazható 5-(4-metil-fenil-szulfonil)-3-szubsztituált-1,2,4-tiadiazolok előállítására – a következő közbenső termékeket is előállítottuk ismert kiindulási anyagokból:

(i) Propionamidból 3-etil-4-(4-metil-fenil-szulfonil)-1,2,4-tiadiazolt állítottunk elő. $M^+ = 268$. NMR spektrum adatai: 1,3–1,4 (3H, t), 2,45 (3H, s), 2,95–3,05 (2H, q), 7,4 (2H, m), 8,0 (2H, m).

(ii) Krotonamidból 3-(E-prop-1-enil)-5-(4-metil-fenil-szulfonil)-1,2,4-tiadiazolt állítottunk elő. $M^+ = 280$. NMR spektrum adatai: 1,95 (3H, dd), 2,45 (3H, s), 6,5–6,6 (1H, m), 7,0–7,1 (1H, m), 7,4 (2H, m), 8,0 (2H, m).

XI.2. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-(metoxi-metil)-1,2,4-tiadiazol (XI.34. számú vegyület) előállítása

1,75 g 4,4-difluor-but-3-enil-izoturiórium-hidrobromidhoz 0,848 g nátrium-hidroxid 10 cm³ vízzel készített oldatát adtuk, és az elegyet 20 percig szobahőmérsékleten kevertük. Az elegyhez 2,01 g 3-(metoxi-metil)-5-(4-metil-fenil-szulfonil)-1,2,4-tiadiazol 10 cm³ diklór-metánnal készített oldatát és 0,1 g (tetrabutil-ammonium)-bromid katalizátort adtunk, és az elegyet 20 percig kevertük. Vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat szerint a termék kialakult. Az elegyet 10 cm³ diklór-metánnal hígítottuk, a szerves fázist elválasztottuk, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott narancssárga folyadékot Sorbsil–C30 szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olaj formájában 1,67 g XI.34. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 252$.

NMR spektrum adatai: 2,45–2,55 (2H, m), 3,25–3,35 (2H, t), 3,5 (3H, s), 4,15–4,35 (1H, m), 4,65 (2H, s).

A fenti eljárással – ami általánosan alkalmazható 5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-3-szubsztituált-1,2,4-tiadiazolok előállítására a megfelelő 5-klór- vagy 5-(4-metil-fenil-szulfonil)-1,2,4-tiadiazolokból – a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) 5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-(trifluor-metil)-1,2,4-tiadiazol (XI.9. számú vegyület, olaj). $M^+ = 276$. NMR spektrum adatai: 2,5–2,6 (2H, m), 3,3–3,4 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m).

(ii) 5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-3-(E-prop-1-enil)-1,2,4-tiadiazol (XI.11. számú vegyület, olaj). $M^+ = 248$. NMR spektrum adatai: 1,95 (3H, dd), 2,5–2,6 (1H, m), 3,3 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m), 6,45–6,55 (1H, m), 6,9–7,1 (1H, m).

(iii) 3-Etil-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,2,4-tiadiazol (XI.23. számú vegyület, olaj). $M^+ = 236$. NMR spektrum adatai: 1,3–1,4 (3H, t), 2,45–2,55 (2H, m), 2,9–3,0 (2H, q), 3,3 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m).

(iv) 3-(Klór-metil)-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,2,4-tiadiazol (XI.25. számú vegyület, olaj). $M^+ = 256$. NMR spektrum adatai: 2,45–2,55 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,2–4,35 (1H, m), 4,7 (2H, s). A reakció során két további termék is képződött, amiket kromatografálással elkülönítettünk és azonosítottunk. Ezek a következők voltak: 3-4-4(difluor-but-3-enil-tio-metil)-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,2,4-tiadiazol (XI.38. számú vegyület, olaj), $M^+ = 344$, NMR spektrum adatai: 2,25–2,35 (2H, m), 2,45–2,55 (2H, m), 2,65 (2H, t), 3,3 (2H, t), 3,9 (2H, s), 4,15–4,35 (2H, m); és 5-klór-3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio-metil)-1,2,4-tiadiazol (olaj), $M^+ = 256$, NMR spektrum adatai: 2,2–2,3 (2H, m), 2,65 (2H, t), 3,9 (2H, s), 4,1–4,3 (1H, m).

(v) 5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-metoxi-1,2,4-tiadiazol (XI.87. számú vegyület, olaj). $M^+ = 238$. NMR spektrum adatai: 2,45–2,55 (2H, m), 3,3 (2H, t), 4,1 (3H, s), 4,2–4,35 (1H, m).

(vi) A XI.102. számú vegyületből 3,5-bisz(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,2,4-tiadiazolt (XI.109. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 330$. NMR spektrum adatai: 2,45–2,6 (4H, m), 3,2–3,35 (4H, m), 4,2–4,4 (2H, m).

(vii) 5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-(2-pirazinil)-1,2,4-tiadiazol (XI.25. számú vegyület, olaj). $M^+ = 286$. NMR spektrum adatai: 2,55–2,65 (2H, m), 3,35–3,45 (2H, t), 4,25–4,40 (1H, m), 8,65 (1H, d), 8,75 (1H, dd), 9,55 (1H, d).

XI.3. példa

3-(Butoxi-metil)-5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,2,4-tiadiazol (XI.30. számú vegyület) előállítása

0,275 g XI.25. számú vegyület 2 cm³ dimetil-formamiddal készített oldatához 0,444 g kálium-karbonátot és 0,397 g n-butanolt adunk, és az elegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Minthogy a vékonyrétegkromatográfias vizsgálat még XI.25. számú vegyület jelenlétét mutatta, az elegyhez 0,1 g nátrium-hidridet és 0,4 g n-butanolt adunk, és az elegyet még 24 órán át kevertük. Az elegyhez vizet adunk, és a terméket dietil-éterrel kivontuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 0,442 g olajat Sorbsil-C30 szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 10 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,131 g XI.30. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 294$.

NMR spektrum adatai: 0,95–1,0 (3H, t), 1,4–1,55 (2H, m), 1,75–1,9 (2H, m), 2,25–2,45 (2H, m), 2,6–2,7 (2H, t), 3,75 (2H, s), 4,15–4,3 (1H, m), 4,4–4,5 (2H, t).

5 A fenti eljárással, n-butanol helyett n-propanolt használva 5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-3-(propoxi-metil)-1,2,4-tiadiazolt (XI.31. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 280$. NMR spektrum adatai: 1,0–1,1 (3H, t), 1,8–1,95 (2H, m), 2,25–2,35 (2H, m), 2,6–2,7 (2H, t), 3,75 (2H, s), 4,15–4,4 (1H, m), 4,4–4,45 (2H, t).

XI.4. példa

4-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-metil-1,2,4-tiadiazol (XI.40. számú vegyület) előállítása kétlépéses eljárással

1. lépés: 3-Metil-1,2,4-tiadiazol-5(4H)-tion

5 g acetamidin 100 cm³ metanollal készített oldatához 4 g szén-diszulfidot, 1,7 g kén és 5,7 g nátrium-metoxidot adunk, és az elegyet 6 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Az elegyet lehűtöttük, a kén főlegét hi-flo szűrési segédanyagon kiszűrtük, és a szűrletet víz és etil-acetát között megoszlattuk. Az etil-acetátos fázis bepárlásakor barna szilárd anyagot kaptunk. A vizes fázist megsavanyítottuk, és a kivált vörös szilárd anyagot kiszűrtük. A két szilárd anyagot – amelyek mindegyike 3-metil-1,2,4-tiadiazol-5(4H)-tion és kén keveréke volt, egyesítettük, és közvetlenül felhasználtuk a következő lépésben.

2. lépés: XI.40. számú vegyület

30 1,2 g 3-metil-1,2,4-tiadiazol-5(4H)-tion 100 cm³ acetonnal készített oldatához 2,4 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonátot és 1,2 g kálium-karbonátot adunk, és az elegyet 4 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Az ekkor végzett vékonyréteg-kromatográfias elemzés szerint a kiindulási anyag teljes egésze elfogyott. A reakcióelegyet víz és etil-acetát keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist etil-acetáttal extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna, olajos anyagot szilikagélen végzett gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 7 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Barna olaj formájában 0,645 g 5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-3-metil-1,2,4-tiadiazolt kaptunk. $M^+ = 222$.

NMR spektrum adatai: 2,56 (2H, széles q), 2,63 (3H, s), 3,30 (2H, t), 4,30 (1H, m).

50 A fenti eljárással 3-fenil-1,2,4-tiadiazol-5(4H)-tionból kiindulva 5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-3-fenil-1,2,4-tiadiazolt (XI.5. számú vegyület) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,53 (2H, q), 3,30 (2H, t), 4,24 (1H, m), 7,38 (3H, m), 8,2 (2H, m).

XI.5. példa

3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-metoxi-1,2,4-tiadiazol (XI.108. számú vegyület) előállítása

60 1 g XI.102. számú vegyületből 5 cm³ metanollal készített oldatához 0,182 g nátrium-hidroxidot adunk, és az elegyet 45 percig szobahőmérsékleten kevertük. Vékonyréteg-kromatográfias vizsgálat szerint ekkor a kiindulási

anyag elfogyott. az elegyhez vizet és dietil-étert adtunk, és a terméket dietil-éterrel kivontuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 0,9 g sárga olajat szilikagélén végzett gyorskromatográfiával tisztítottuk, eluálószerként 5 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,78 g XI.108. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 238$.

NMR spektrum adatai: 2,42,5 (2H, m), 3,2 (2H, t), 4,15 (3H, s), 4,2–4,35 (1H, m).

XI.6. példa

4-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-(metil-tio)1,2,4-tiadiazol (XI.110. számú vegyület) előállítása

1,5 g 5-klór-3-(metil-tio)-1,2,4-tiadiazol és 10 cm³ etanol elegyéhez 0,555 g nátrium-szulfid-nonahidrátot adtunk, és az elegyet 18 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, és az oldószer csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott 1,76 g sárga, szilárd maradékot 30 cm³ acetonban oldottuk. Az oldathoz 2,22 g kálium-karbonátot és 1,83 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-ént adtunk, és az elegyet 18 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, a szerves anyagok eltávolítására hi-flo szűrési segédanyagon keresztül szűrtük, a szűrőt etil-acetáttal mostuk, és az oldószer csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott barna gumiszerű maradékot Sorbsil-C30 szilikagélén kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként 5 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,392 g XI.110. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 254$.

NMR spektrum adatai: 2,45–2,55 (2H, m), 2,65 (3H, s), 3,25–3,35 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m).

XI.7. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-(3-nitro-fenil)-1,2,4-tiadiazol (XI.127. számú vegyület) előállítása

2,2 g kálium-metoxid és 25 cm³ abszolút etanol körülbelül 10 °C-ra hűtött elegyén keverés közben 40 percig hidrogén-szulfid gázt buborékolattunk át. A hűtőfűrdőt eltávolítottuk, az elegyhez 3 g 5-klór-3-(3-nitro-fenil)-1,2,4-tiadiazolt adtunk, és az elegyet 1 órán át visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, és éterbe öntöttük. A kivált csapadékot kiszűrtük. Az 5-merkaptó-3-(3-nitro-fenil)-1,2,4-tiadiazolt tartalmazó szűrletet lombikba töltöttük, 1,5 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonátot és körülbelül 1 g kálium-karbonátot adtunk hozzá, és a kapott elegyet 3 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Az ekkor végzett vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat szerint a tozilat látszólag teljes mértékben elfogyott. A reakcióelegyet etil-acetát és víz keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist etil-acetáttal extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A barna, folyékony maradékot szilikagélén végzett gyorskromatográfiával tisztítottuk, eluálószerként 5 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,901 g XI.127. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 329$.

NMR spektrum adatai: 2,60 (2H, széles q), 3,44 (2H, t), 7,65 (1H, t), 8,32 (1H, dd), 8,6 (1H, d), 9,1 (1H, d).

XI.8. példa

XI.35. és XI.36. számú vegyület előállítása a

XI.34. számú vegyületből

0,85 g XI.34. számú vegyület és 10 cm³ diklór-metán elegyéhez szobahőmérsékleten, keverés közben 0,814 g (1 ekvivalens) 3-klór-perbenzoesavat adtunk. 3,5 óra elteltével a vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat azt mutatta, hogy a kiindulási anyag teljes egésze elfogyott, és két termék képződött. A reakcióelegyet telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldat adagolásával elbontottuk, és a terméket diklór-metánnal kivontuk. A szerves fázist elválasztottuk, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 1,2 g fehér szilárd anyagot szilikagélén végzett kromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 3:7 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. A következő anyagokat kaptuk:

0,298 g 5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-3-(metoxi-metil)-1,2,4-tiadiazol (XI.36. számú vegyület, olaj, elsőként leoldódó anyag), $M^+ = 284$, NMR spektrum adatai: 2,55–2,65 (2H, m), 3,55 (3H, s), 3,5–3,6 (2H, t), 4,2–4,35 (1H, m), 4,80 (2H, s).

0,402 g 5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-3-(metoxi-metil)-1,2,4-tiadiazol (XI.35. számú vegyület, olaj, másodikként leoldódó anyag), $M^+ = 268$, NMR spektrum adatai: 2,3–2,75 (2H, m), 3,15–3,4 (2H, m), 3,55 (3H, s), 4,154,35 (1H, m), 4,75 (2H, s).

Ez az eljárás általánosan alkalmazható a 4,4-difluor-but-3-enil-tio-szubsztituens kénatomjának szulfonil- vagy szulfonilcsoporttá oxidálására. A fenti eljárással – 2 ekvivalens oldószer használva – a megfelelő kiindulási anyagból 5-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-3-etil-1,2,4-tiadiazolt (XI.24. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 268$. NMR spektrum adatai: 1,4–1,5 (3H, t), 2,55–2,65 (2H, m), 3,05–3,15 (2H, q), 3,5–3,55 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m).

XII.1. példa

Merkapto-1,3,4-oxadiazol közbenső termékek előállítása

A találmány szerinti vegyületek előállításában közbenső termékként felhasználható merkaptó-1,3,4-oxadiazolokat a szakirodalomból jól ismert módszerekkel állíthatjuk elő. A következőkben a vegyületek előállítására példaként két eljárásmodot ismertetünk.

„A” módszer

2-Merkapto-5-metil-1,3,4-oxadiazol előállítása

5 g ecetsav-hidrazid 10 cm³ etanollal készített oldathoz 7,7 g szén-diszulfidot, majd 5,7 g kálium-hidroxid 20 cm³ etanollal készített oldatát adtuk. Fehér csapadék vált ki. A reakcióelegyet 2 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd éjszakán át állni hagytuk. Az elegyet szűrtük. 11 g fehér szilárd anyagot kaptunk. A kapott só 5 g-ját 10 cm³ piridinben felvettük, és az elegyet össze-

sen 14 órán át visszafolytatás közben forraltuk. Az elegyet lehűtöttük, megsavanyítottuk, és dietil-éterrel kétszer extraháltuk. Az éteres fázist magnézium-szulfát fölélt szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott narancsszínű szilárd anyagot etil-acetátból átkristályosítottuk. 0,655 g 2-merkaptó-5-metil-1,3,4-oxadiazolt kaptunk, $M^+ = 116$.

NMR spektrum adatai: 2,43 (3H, s), 10,9 (1H, széles s).

„B” módszer

5-(4-Metoxi-benzil)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-tion előállítása

1. lépés: 4-Metoxi-fenil-ecetsav-hidrazid

3,73 g 4-metoxi-fenil-ecetsav-etil-észterbe 4,7 cm³ hidrazin-hidrárt csepegtettünk, majd az elegyhez 20 cm³ metanolt adtunk. A kapott homogén reakcióelegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük, ezalatt az elegyből fehér csapadék vált ki. A csapadékot kiszűrtük, metanollal és vízzel mostuk, és levegőn szárítottuk. 2 g 4-metoxi-fenil-ecetsav-hidrazidot kaptunk. $M^+ = 180$.

NMR spektrum adatai: 3,50 (2H, s), 3,80 (3H, s), 3,85 (2H, széles s), 6,70 (1H, széles s), 6,90 (2H, d), 7,20 (2H, d).

A fenti eljárással a következő közbenső termékeket is előállítottuk:

(i) 2-Metil-propánkarbonsav-hidrazid, szilárd anyag. $M^+ = 102$.

(ii) Ciklopropil-ecetsav-hidrazid, szilárd anyag. $M^+ = 100$.

(iii) Butánkarbonsav-hidrazid, szilárd anyag. NMR spektrum adatai: 0,95 (3H, t), 1,601,75 (2H, m), 2,15 (2H, t), 3,90 (2H, széles s), 6,95 (1H, széles s).

(iv) Propánkarbonsav-hidrazid, szilárd anyag. $M^+ = 88$.

(v) Pentánkarbonsav-hidrazid, szilárd anyag. NMR spektrum adatai: 0,90 (3H, t), 1,30–1,40 (2H, m), 1,60–1,70 (2H, m), 2,20 (2H, t), 3,90 (2H, széles s), 6,80 (1H, széles s).

(vi) Hexánkarbonsav-hidrazid, szilárd anyag. NMR spektrum adatai: 0,90 (3H, t), 1,20–1,35 (4H, m), 1,60–1,70 (2H, m), 2,15 (2H, t), 3,90 (2H, széles s), 6,70 (1H, széles s).

(vii) 4-Nitro-fenil-ecetsav-hidrazid, szilárd anyag. NMR spektrum adatai (DMSO-d₆): 3,50 (2H, s), 7,50 (2H, d), 8,10 (2H, d).

(viii) 2,6-Difluor-fenil-ecetsav-hidrazid, szilárd anyag. $M^+ = 186$. NMR spektrum adatai: 3,60 (2H, s), 6,90–7,00 (2H, m), 7,20–7,30 (1H, m).

(ix) 2-Metil-benzoecetsav-hidrazid, szilárd anyag. $M^+ = 150$. NMR spektrum adatai: 2,45 (3H, s), 4,10 (2H, széles s), 7,00 (1H, széles s), 7,20–7,40 (4H, m).

2. lépés: 5-(4-Metoxi-benzil)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-tion

1,99 g 4-metoxi-fenil-ecetsav-hidrazid 30 cm³ etanollal készített oldatához keverés közben 0,7 g káliumhidroxid 2 cm³ vízzel készített oldatát adtuk. Az elegyhez 0,7 cm³ szén-diszulfidot adtunk, az elegyet 6 órán át visszafolytatás közben forraltuk, majd lehűlni hagy-

tuk. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson szárazra pároltuk, és a szilárd maradékot vízben oldottuk. Az oldatot tömény vizes sósavoldattal pH 1-re savanyítottuk. A kivált fehér csapadékot kiszűrtük, vízzel és éterrel mostuk, és levegőn szárítottuk. 1,96 g 5-(4-metoxi-benzil)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-tiont kaptunk. $M^+ = 222$.

NMR spektrum adatai: 3,80 (3H, s), 3,95 (2H, s), 6,90 (2H, d), 7,20 (2H, d).

A fenti eljárással, a megfelelő kiindulási anyagokat (ismert vegyületek vagy az 1. lépés szerint kapott anyagok) használva a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) 1,3,4-Tiadiazol-2(3H)-tion-5-karboxamid, szilárd anyag, $M^+ = 145$.

15 (ii) 5-Tienil-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, szilárd anyag, $M^+ = 184$.

(iii) 5-Izopropil-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, gumi-szerű anyag, $M^+ = 144$.

20 (iv) 5-Ciklopropil-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, gumi-szerű anyag, $M^+ = 142$.

(v) 5-Propil-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, olaj, $M^+ = 144$.

(vi) 5-Etil-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, olaj, $M^+ = 130$.

25 (vii) 5-(4-Piridil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, szilárd anyag, $M^+ = 179$. NMR spektrum adatai: 7,75 (2H, d), 8,75 (2H, d).

(viii) 5-Butil-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, olaj, NMR spektrum adatai: 0,95 (3H, t), 1,35–1,50 (2H, m), 1,65–1,75 (2H, m), 2,70 (2H, t), 2,90 (1H, széles s).

30 (ix) 5-Pentil-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, olaj. NMR spektrum adatai: 0,90 (3H, t), 1,251,45 (4H, m), 1,75 (2H, m), 2,70 (2H, m).

(x) 5-(4-Nitro-benzil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, szilárd anyag, $M^+ = 237$. NMR spektrum adatai: 35 4,20 (2H, s), 7,50 (2H, d), 8,25 (2H, d).

(xi) 5-(2,6-Difluor-benzil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, szilárd anyag. NMR spektrum adatai: 4,10 (2H, s), 6,90–7,00 (2H, m), 7,25–7,40 (1H, m).

40 (xii) 5-(4-Metoxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, szilárd anyag. NMR spektrum adatai: 3,80 (3H, s), 7,10 (2H, d), 7,75 (2H, d).

(xiii) 5-(2-Metil-fenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, szilárd anyag. NMR spektrum adatai (DMSO-d₆): 2,50 (3H, s), 7,30–7,40 (2H, m), 7,40–7,50 (1H, m), 7,55 (1H, széles d).

45 (xiv) 5-(2-Metoxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, szilárd anyag, $M^+ = 208$.

(xv) 5-(4-Nitro-fenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, szilárd anyag. NMR spektrum adatai: 8,05 (2H, d), 50 8,30 (2H, d).

(xvi) 5-Benzil-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tion, szilárd anyag. NMR spektrum adatai: 4,00 (2H, s), 7,25–7,40 (5H, m).

55 XII.2. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol (XII.3. számú vegyület) előállítása

60 0,499 g 2-merkaptó-5-fenil-1,3,4-oxadiazol 15 cm³ acetonnal készített oldatához 0,387 g kálium-karbonátot és 0,7 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzol-

szulfonátot adtunk, és a reakcióelegyet 1,5 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Ekkor a kiindulási anyag teljes egésze elfogyott. A reakcióelegyet dietil-éter és víz keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist étérrel extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott halványsárga folyadékot gyorskromatografálással tisztítottuk. Színtelen olaj formájában 0,293 g XII.3. számú vegyületet kaptunk, ami állás közben megszilárdult. $M^+ = 268$, op.: 3840 °C.

NMR spektrum adatai: 2,58 (2H, m), 3,32 (2H, t), 4,31 (1H, m), 7,45–7,57 (3H, m), 8,01 (2H, d).

A fenti eljárással, de alkilezőszerként 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonát helyett 4-brom-1,1-difluor-but-1-ént használva a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő kiindulási anyagokból (a kiindulási anyagok ismertek, vagy a XII.1. példában leírtak szerint állíthatók elő):

(i) 5-Ciklopropil-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-oxadiazol (XII.1. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 1,10–1,15 (4H, m), 2,10–2,20 (1H, m), 2,45–2,55 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(ii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-izopropil-1,3,4-oxadiazol (XII.8. számú vegyület, olaj). $M^+ = 234$. NMR spektrum adatai: 1,19 (6H, d), 2,50–2,60 (2H, m), 3,15 (1H, szeptett), 3,30 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(iii) 5-(2,6-Difluor-benzil)-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-oxadiazol (XII.11. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,452,55 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,20 (2H, s), 4,25 (1H, m), 6,90–7,00 (2H, m), 7,25–7,35 (1H, m).

(iv) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(4-nitro-benzil)-1,3,4-oxadiazol (XII.12. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,50–2,60 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,20 (1H, m), 4,30 (2H, s), 7,50 (2H, d), 8,20 (2H, d).

(v) 3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-izobutil-1,3,4-oxadiazol (XII.23. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 1,00 (6H, d), 2,10–2,20 (1H, m), 2,50–2,60 (2H, m), 2,70 (2H, d), 3,25 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(vi) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-pentil-1,3,4-oxadiazol (XII.25. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 0,90 (3H, t), 1,30–1,40 (4H, m), 1,70–1,80 (2H, m), 2,50–2,55 (2H, m), 2,80 (2H, t), 3,25 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(vii) 5-Butil-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-oxadiazol (XII.28. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 1,95 (3H, t), 1,35–1,50 (2H, m), 1,70–1,80 (2H, m), 2,50–2,60 (2H, m), 2,80 (2H, t), 3,25 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(viii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-propil-1,3,4-oxadiazol (XII.31. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 1,01 (3H, t), 1,75–1,90 (2H, m), 2,50–2,60 (2H, m), 2,80 (2H, t), 3,25 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(ix) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-etil-1,3,4-oxadiazol (XII.35. számú vegyület, olaj). NMR spek-

trum adatai: 1,40 (3H, t), 2,502,60 (2H, m), 2,85 (2H, t), 3,25 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(x) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-metil-1,3,4-oxadiazol (XII.49. számú vegyület, olaj). $M^+ = 206$. NMR spektrum adatai: 2,51 (2H, m), 2,73 (3H, s), 3,27 (2H, t), 4,25 (1H, m).

(xi) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-oxadiazol-5-karboxamid (XII.55. számú vegyület), $M^+ = 235$, op.: 113 °C. NMR spektrum adatai: 2,50260 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(xii) 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-(2-metil-fenil)-1,3,4-oxadiazol (XII.128. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,55–2,65 (2H, m), 2,70 (3H, s), 3,35 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,30–7,45 (3H, m), 7,90 (1H, d).

(xiii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(2-furil-1,3,4-oxadiazol (XII.131. számú vegyület, olaj). $M^+ = 258$. NMR spektrum adatai: 2,50–2,60 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,30 (1H, m), 6,60 (1H, m), 7,10 (1H, d), 7,60 (1H, d).

(xiv) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(2-metoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (XII.132. számú vegyület), op.: 3537 °C. NMR spektrum adatai: 2,502,60 (2H, m), 3,0 (2H, t), 3,95 (3H, s), 4,30 (1H, m), 7,10 (2H, m), 7,50 (1H, dt), 7,90 (1H, dd).

(xv) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(2-tienil)-1,3,4-oxadiazol (XII.133. számú vegyület, olaj). $M^+ = 274$. NMR spektrum adatai: 2,50–2,60 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,10–7,20 (1H, m), 7,55 (1H, d), 7,70 (1H, d).

(xvi) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(3-furil)-1,3,4-oxadiazol (XII.134. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,50–2,6 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,30 (1H, m), 6,90 (1H, m), 7,50–7,55 (1H, m), 8,05 (1H, széles s).

(xvii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(4-metoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (XII.144. számú vegyülete, olaj). NMR spektrum adatai: 2,502,60 (2H, m), 3,30 (2H, t), 3,90 (3H, s), 4,30 (1H, m), 7,00 (2H, d), 8,00 (2H, d).

(xviii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol (XII.148. számú vegyület, olaj). $M^+ = 269$. NMR spektrum adatai: 2,50–2,65 (2H, m), 3,40 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,90 (2H, d), 8,80 (2H, d).

XII.3. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfenil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol (XII.4. számú vegyület) előállítása

1 g XII.3. számú vegyület vízmentes diklór-metánnal készített oldatához keverés közben, 0 °C-on 1 ekvivalens (1,3 g 50%-os szilárd anyag) 3-klór-perbenzoesavat adtunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, 3 órán át kevertük, majd éjszakán át állni hagytuk. A vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat szerint a kiindulási anyag teljes egésze elfogyott. A reakcióelegyet szűrtük, és a szűrletet diklór-metán és vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldat között megosztattuk. A vizes fázist diklór-metánnal extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott sárga, olajos anyagot szilikagélén végzett gyorskromatografálással tisztított-

tuk, eluálószerként 25 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,474 g XII.4. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 284$.

NMR spektrum adatai: 2,67 (2H, m), 3,52 (2H, m), 4,32 (1H, m), 7,50 (3H, m), 8,12 (2H, d).

A fenti eljárással a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő tioéterekből:

(i) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-(4-metoxibenzil)-1,3,4-oxadiazol (XII.14. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,45–2,70 (2H, m), 3,30–3,50 (2H, m), 3,80 (3H, s), 4,25 (1H, m), 4,25 (2H, s), 6,90 (2H, d), 7,25 (2H, d).

(ii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-pentil-1,3,4-oxadiazol (XII.26. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 0,95 (3H, t), 1,30–1,40 (4H, m), 1,80–1,90 (2H, m), 2,50–2,75 (2H, m), 2,95 (2H, t), 3,35–3,55 (2H, m), 4,30 (1H, m).

(iii) 5-Butil-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,3,4-oxadiazol (XII.29. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 1,00 (3H, t), 1,40–1,50 (2H, m), 1,80–1,90 (2H, m), 2,50–2,75 (2H, m), 3,00 (2H, t), 3,35–3,55 (2H, m), 4,30 (1H, m).

(iv) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-propil-1,3,4-oxadiazol (XII.32. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 1,05 (3H, t), 1,80–1,95 (2H, m), 2,50–2,75 (2H, m), 2,95 (2H, t), 3,35–3,55 (2H, m), 4,30 (1H, m).

(v) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-(2-metil-fenil)-1,3,4-oxadiazol (XII.129. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,55–2,80 (2H, m), 2,70 (3H, s), 3,40–3,60 (2H, m), 4,30 (1H, m), 7,30–7,40 (1H, m), 7,45–7,50 (1H, m), 8,00 (1H, d).

(vi) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-(4-nitro-fenil)-1,3,4-oxadiazol (XII.142. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,55–2,80 (2H, m), 3,45–3,70 (2H, m), 4,35 (1H, m), 8,35 (2H, d), 8,45 (2H, d).

(vii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-(4-metoxi-fenil)-1,3,4-oxadiazol (XII.145. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,50–2,80 (2H, m), 3,40–3,60 (2H, m), 3,90 (3H, s), 4,30 (1H, m), 7,05 (2H, d), 8,05 (2H, d).

A fenti eljárással, de 2 ekvivalens 3-klór-perbenzoesav oxidálószerrel használva a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő tioéterekből:

(viii) 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol (XII.5. számú vegyület), $M^+ = 300$, op.: 104106 °C. NMR spektrum adatai: 2,71 (2H, m), 3,67 (2H, m), 4,33 (1H, m), 7,52–7,70 (3H, m), 8,25 (2H, d).

(ix) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-izopropil-1,3,4-oxadiazol (XII.9. számú vegyület, gumiszzerű anyag). NMR spektrum adatai: 1,50 (6H, d), 2,60–2,70 (2H, m), 3,2–3,40 (1H, m), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(x) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-(4-nitro-benzil)-1,3,4-oxadiazol (XII.13. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,60–2,70 (2H, m), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m), 4,40 (2H, s), 7,55 (2H, d), 8,25 (2H, d).

(xi) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-(4-metoxi-benzil)-1,3,4-oxadiazol (XII.15. számú vegyület, op.: 6063 °C. NMR spektrum adatai: 2,60–2,70 (2H, m), 3,65 (2H, t), 3,80 (3H, s), 4,20 (1H, m), 4,25 (2H, s), 6,90 (2H, d), 7,25 (2H, d).

(xii) 5-Benzil-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,3,4-oxadiazol (XII.19. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,60 (2H, m), 3,60 (2H, t), 4,25 (1H, m), 4,30 (2H, s), 7,25–7,40 (5H, m).

(xiii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-pentil-1,3,4-oxadiazol (XII.27. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 0,95 (3H, t), 1,30–1,45 (4H, m), 1,80–1,90 (2H, m), 2,60–2,70 (2H, m), 3,00 (2H, t), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(xiv) 5-Butil-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,3,4-oxadiazol (XII.30. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 1,00 (3H, t), 1,40–1,50 (2H, m), 1,80–1,90 (2H, m), 2,60–2,70 (2H, m), 3,00 (2H, t), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(xv) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-propil-1,3,4-oxadiazol (XII.33. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 1,10 (3H, t), 1,85–2,00 (2H, m), 2,60–2,70 (2H, m), 2,95 (2H, t), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(xvi) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-metil-1,3,4-oxadiazol (XII.51. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,20–2,30 (2H, m), 2,30 (3H, s), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(xvii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-(2-metil-fenil)-1,3,4-oxadiazol (XII.130. számú vegyület), op.: 9093 °C. NMR spektrum adatai: 2,70–2,80 (2H, m), 2,74 (3H, s), 3,70 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,40 (1H, d), 7,50 (1H, d), 8,00 (1H, d).

(xviii) 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-(4-nitro-fenil)-1,3,4-oxadiazol (XII.143. számú vegyület, olaj). $M^+ = 345$. NMR spektrum adatai: 2,70–2,80 (2H, m), 3,70 (2H, t), 4,35 (1H, m), 8,35 (2H, d), 8,45 (2H, d).

(xix) 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-(4-metoxi-fenil)-1,3,4-oxadiazol (XII.146. számú vegyület), op.: 60 °C. NMR spektrum adatai: 2,70–2,80 (2H, m), 3,65 (2H, t), 3,90 (3H, s), 4,30 (1H, m), 7,05 (2H, d), 8,10 (2H, d).

XIII.1. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(metil-amino)-1,3,4-oxadiazol (XIII.70. számú vegyület) előállítása

0,393 g 5-(metil-amino)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-tion 10 cm³ acetonnal készített oldatához 0,369 g kálium-karbonátot és 0,7 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonátot adtunk, és a reakcióelegyet 3 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Ekkor a vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat szerint a kiindulási anyag teljes egésze elfogyott. A reakcióelegyet hi-flo szűrési segédanyagon szűrtük, és a szűrőlepenyt dietil-éterrel alaposan mostuk. A szűrletet éter és víz keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist éterrel kétszer extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A barna, olajos mara-

dékot szilikagélén végzett gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 1:1 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. 0,273 g XIII.70. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 237$, op.: 52,5–53,5 °C.

NMR spektrum adatai: 2,43 (2H, m), 3,04 (3H, s), 3,15 (2H, t), 4,29 (1H, m), 5,36 (1H, széles s).

A fenti eljárás általánosan alkalmazható 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-szubsztituált-1,3,4-tiadiazolok előállítására a megfelelő tiadiazol-2(3H)-tionokból. Az utóbbi vegyületek jól ismert anyagok. A fenti eljárással – alkilezőszerként esetenként 4-bróm-1,1-difluor-but-1-ént használva – a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) 5-Ciklopropil-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-tiadiazol (XIII.6. számú vegyület, olaj). $M^+ = 248$. NMR spektrum adatai: 1,10–1,30 (4H, m), 2,30–2,40 (1H, m), 2,45–2,55 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(ii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-fenil-1,3,4-tiadiazol (XIII.9. számú vegyület, $M^+ = 284$, op.: 39 °C. NMR spektrum adatai: 2,50–2,65 (2H, m), 3,40 (2H, t), 4,50 (1H, m), 7,40–7,50 (3H, m), 7,85–7,95 (2H, m).

(iii) 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-izopropil-1,3,4-tiadiazol (XIII.16. számú vegyület, olaj). $M^+ = 250$. NMR spektrum adatai: 1,40 (3H, s), 1,45 (3H, s), 2,45–2,60 (2H, m), 3,35 (2H, t), 3,35–3,50 (1H, m), 4,30 (1H, m).

(iv) 5-Benzil-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-tiadiazol (XIII.20. számú vegyület, olaj). $M^+ = 298$. NMR spektrum adatai: 2,45–2,55 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,30 (1H, m), 4,40 (2H, s), 7,25–7,40 (5H, m).

(v) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-metil-1,3,4-tiadiazol (XIII.40. számú vegyület, olaj). $M^+ = 222$. NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 2,73 (3H, s), 3,35 (2H, t), 4,29 (1H, m).

(vi) 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-tiadiazol-5-karboxamid (XIII.45. számú vegyület), $M^+ = 151$, op.: 168 °C. NMR spektrum adatai: 2,50–2,60 (2H, m), 3,45 (2H, t), 4,30 (1H, m), 6,80 (1H, széles s), 7,15 (1H, széles s).

(vii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-tiadiazol (XIII.63. számú vegyület, olaj). $M^+ = 208$. NMR spektrum adatai: 2,54 (2H, m), 3,43 (2H, t), 4,30 (1H, m), 9,03 (1H, s).

(viii) 5-Amino-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-tiadiazol (XIII.69. számú vegyület). $M^+ = 233$, op.: 138 °C. NMR spektrum adatai: 2,45 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,30 (1H, m), 5,20 (2H, széles s).

(ix) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(3-trifluor-metil-benzil-tio)-1,3,4-tiadiazol (XIII.10. számú vegyület, olaj). $M^+ = 304$. NMR spektrum adatai: 2,51 (2H, m), 3,31 (2H, t), 4,27 (1H, m), 4,56 (2H, s), 7,42–7,70 (4H, m).

(x) 5-(Ciklopropil-metil-tio)-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-tiadiazol (XIII.114. számú vegyület, olaj). $M^+ = 294$. NMR spektrum adatai: 0,35 (2H, m), 1,65 (2H, m), 1,25 (1H, m), 2,50 (2H, m), 3,25 (2H, d), 3,30 (2H, t), 4,25 (1H, m).

(xi) 2,5-Bisz(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-tiadiazol (XIII.117. számú vegyület, olaj). $M^+ = 330$.

NMR spektrum adatai: 2,51 (4H, m), 3,32 (4H, t), 4,29 (2H, m).

(xii) 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-(metil-tio)-1,3,4-tiadiazol (XIII.119. számú vegyület, olaj). $M^+ = 254$. NMR spektrum adatai: 2,51 (2H, m), 2,77 (3H, s), 3,31 (2H, t), 4,20 (1H, m).

(xiii) 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-(szulfonamido-fenil)-1,3,4-tiadiazol (XIII.143. számú vegyület), $M^+ = 363$, op.: 154 °C. NMR spektrum adatai: 2,55–2,65 (H, m), 3,50 (2H, t), 4,30 (1H, m), 4,95 (2H, széles s), 8,05 (4H, m).

XIII.2. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-etil-1,3,4-tiadiazol (XIII.27. számú vegyület) előállítása

0,786 g 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol 1,5 g di-(4,4-difluor-but-3-enil)-diszulfid és 25 cm³ diklór-metán elegyéhez keverés és jéges közben 1,2 g terc-butil-nitritet adtunk. A hűtőfűdőt eltávolítottuk, és a reakcióelegyet 1,3 órán át visszafolyatás közben forraltuk. ezután az elegyet dietil-éter és víz keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist éterrel extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölözt szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna, olajos maradékot szilikagél oszlopon kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként 1:9 és 2:8 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olajos anyagként 0,959 g XIII.27. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 236$.

NMR spektrum adatai: 1,40 (3H, t), 2,45–2,60 (2H, m), 3,10 (2H, q), 3,35 (2H, t), 4,30 (1H, m).

A fenti eljárás általánosan alkalmazható 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-szubsztituált-1,3,4-tiadiazolok előállítására 2-amino-5-szubsztituált tiadiazolokból. Ezzel az eljárással a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) 5-Bróm-3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-tiadiazol (XIII.1. számú vegyület, olaj), $M^+ = 286$. NMR spektrum adatai: 2,45–2,60 (2H, m), 3,40 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(ii) 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-terc-butil-1,3,4-tiadiazol (XIII.3. számú vegyület, olaj). $M^+ = 264$. NMR spektrum adatai: 1,48 (9H, s), 2,45–2,60 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(iii) 2-(4,4-Silfluor-but-3-enil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol (XIII.15. számú vegyület, olaj). $M^+ = 276$. NMR spektrum adatai: 2,50–2,60 (2H, m), 3,45 (2H, t), 4,30 (1H, m).

XIII.3. példa

2,5-Bisz(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,3,4-tiadiazol (XIII.133. számú vegyület) előállítása

3-klór-perbenzoesav oxidálószer felhasználásával 0,49 g XIII.117. számú vegyület 30 cm³ diklórmetánnal készített oldatát metanol-jég keverékben körülbelül 10 °C-ra hűtöttük, és az elegyhez 2 ekvivalens 3-klór-perbenzoesavat (1 g 50%-os szilárd anyag) adtunk. A reakcióelegyet keverés közben fokozatosan szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, majd 7 órán át

kevertük, végül 18 órán át állni hagytuk. Az elegyet vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal öntöttük, és a terméket dietil-éterrel kivontuk. A szerves oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott halványsárga folyadékot szilikagélen végzett gyors-kromatográfiával tisztítottuk, eluálószerként 30 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. 0,168 g XIII.133. számú vegyületet kaptunk, op.: 4648 °C, $M^+ = 362$.

NMR spektrum adatai: 2,58 (4H, m), 3,36 (4H, m), 4,26 (2H, m).

A fenti eljárással, megfelelő mennyiségű 3-klórperbenzoesav oxidálószerként használva a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-fenil-1,3,4-tiadiazol (XIII.10. számú vegyület), $M^+ = 300$, op.: 67 °C. NMR spektrum adatai: 2,40–2,80 (2H, m), 3,30–3,40 (2H, m), 4,30 (1H, m), 7,45–7,60 (3H, m), 7,95–8,00 (2H, m).

(ii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-fenil-2 (XIII.11. számú vegyület), $M^+ = 316$, op.: 80 °C. NMR spektrum adatai: 2,60–2,75 (2H, m), 3,65 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,45–7,65 (3H, m), 7,95–8,05 (2H, m).

(iii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-metil-1,3,4-tiadiazol (XIII.41. számú vegyület, olaj). $M^+ = 238$. NMR spektrum adatai: 2,35–2,55 (1H, m), 2,55–2,75 (1H, m), 2,90 (3H, s), 3,20–3,40 (2H, m), 4,30 (1H, m).

(iv) 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-metil-1,3,4-tiadiazol (XIII.42. számú vegyület, olaj). $M^+ = 255$. NMR spektrum adatai: 2,55–2,70 (2H, m), 2,95 (3H, s), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(v) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-tiadiazol (XIII.64. számú vegyület, olaj). $M^+ = 225$. NMR spektrum adatai: 2,35–3,50 (1H, m), 2,60–2,75 (1H, m), 3,25–3,45 (2H, m), 4,3 (1H, m), 9,35 (1H, s).

(vi) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1,3,4-tiadiazol (XIII.65. számú vegyület, olaj). $M^+ = 241$. NMR spektrum adatai: 2,60–2,70 (2H, m), 3,70 (2H, t), 4,30 (1H, m), 9,40 (1H, s).

(vii) 2,5-Bisz(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,3,4-tiadiazol (XIII.124. számú vegyület) $M^+ = 394$, op.: 88–91 °C. NMR spektrum adatai: 2,69 (4H, m), 3,70 (4H, t), 4,30 (2H, m).

(viii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-4-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,3,4-tiadiazol (XIII.134. számú vegyület), $M^+ = 378$, op.: 45–47 °C. NMR spektrum adatai: 2,38–2,55 (1H, m), 2,60–2,79 (3H, m), 3,38 (2H, m), 3,62–3,74 (2H, m), 4,19–4,39 (2H, m).

A fenti eljárással, oxidálószerként megfelelő mennyiségű magnézium-monoperoxi-ftalátot használva a következő vegyületeket is előállítottuk.

(ix) 5-Bróm-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,3,4-tiadiazol (XIII.2. számú vegyület, olaj). $M^+ = 319$. NMR spektrum adatai: 2,60–2,70 (2H, m), 3,65 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(x) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-terc-butil-1,3,4-tiadiazol (XIII.4. számú vegyület), $M^+ = 297$, op.:

37 °C. NMR spektrum adatai: 1,55 (9H, s), 2,60–2,70 (2H, m), 3,65 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(xi) 5-Ciklopropil-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-1,3,4-tiadiazol (XIII.7. számú vegyület, gumiszerű anyag). $M^+ = 281$. NMR spektrum adatai: 1,25–1,45 (4H, m), 2,40–2,55 (1H, m), 2,55–2,65 (2H, m), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m).

(xii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-trifluor-metil-1,3,4-tiadiazol (XIII.15. számú vegyület, gumiszerű anyag). $MSO_2H^+ = 243$. NMR spektrum adatai: 2,60–2,75 (2H, m), 3,75 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m).

(xiii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-izopropil-1,3,4-tiadiazol (XIII.17. számú vegyület). $M^+ = 283$, op.: 43 °C. NMR spektrum adatai: 1,50 (3H, s), 1,55 (3H, s), 2,60–2,70 (2H, m), 3,50–3,70 (3H, m), 4,30 (1H, m).

(xiv) 3-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-etil-1,3,4-tiadiazol (XIII.28. számú vegyület, gumiszerű anyag). NMR spektrum adatai: 1,50 (3H, t), 2,40–2,50 (1H, m), 2,60–2,70 (H, m), 3,20 (2H, q), 3,25–3,35 (2H, m), 4,25 (1H, m).

(xv) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-etil-5-etil-1,3,4-tiadiazol (XIII.29. számú vegyület, gumiszerű anyag). $M^+ = 269$. NMR spektrum adatai: 1,50 (3H, t), 2,60–2,70 (2H, m), 3,20 (2H, q), 3,65 (2H, t), 4,30 (1H, m).

XIII.4. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-metoxi-1,3,4-tiadiazol (XIII.101. számú vegyület) előállítás a XIII.1. számú vegyületből

0,030 g nátrium-hidrid 3 cm³ toluollal készített szuszpenziójához 0,022 g metanolt adtunk. Habzás indult be. Az elegyet 10 percig kevertük, majd 0,20 g XIII.1. számú vegyületet adtunk hozzá, és az elegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Az elegyet vékonyréteg-kromatográfián elemeztük, és az elegyhez addig adtunk újabb nátrium-hidridet és metanolt, amíg a kiindulási anyag teljes egésze el nem fogyott. A reakcióelegyet vízbe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A terméket dietil-éterrel kivontuk. A szerves fázisokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott halványsárga, olajos maradékot szilikagél oszlopon kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként 3:17 térfogatarányú éter/hexán elegyet használtunk. Olajos anyagként 0,069 g XIII.101. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 238$.

NMR spektrum adatai: 2,40–2,55 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,20 (3H, s), 4,30 (1H, m).

XIV.1. példa

5-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1-metil-tetrazol (XIV.1. számú vegyület) előállítása

A XIII.1. példában leírt módon 5-merkaptó-1-metil-tetrazol-nátriumsót 4 bróm-1,1-difluor-but-1-énnel alkileztünk. Olajos anyagként XIV.1. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 206$. NMR spektrum adatai: 2,53 (2H, m), 3,38 (2H, t), 3,92 (3H, s), 4,28 (1H, m).

*XV.1. példa**1-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-4-nitro-benzol
(XV.1. számú vegyület) előállítása*

0,5 g 4-nitro-tiofenol, 0,448 g kálium-karbonát, 0,846 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonát, 0,388 g kálium-jodid és 15 cm³ aceton elegyét összesen 6 órán át (amíg az elegyben vékonyréteg-kromatográfiás úton kiindulási tozilat még kimutatható) keverés és visszafolytatás közben forraltuk. A reakcióelegyet vízbe öntöttük, és etil-acetáttal háromszor extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, 2 N vizes nátrium-hidroxid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott sötétsárga olajat szilikagélén végzett gyorskromatográfiával tisztítottuk, eluálószerként 5 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,474 g XV.1. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 245$.

NMR spektrum adatai: 2,42 (2H, m), 3,09 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,35 (2H, d), 8,14 (2H, d).

*XVI.1. példa**2-Klór-4-((4,4-difluor-but-3-enil-tio)-piridin
(XVI.1. számú vegyület) előállítása*

1,9 g bisz(4,4-difluor-but-3-enil)-diszulfid és 4-amino-piridin 20 cm³ diklór-metánnal készített, 0 °C-os oldatába keverés közben 0,442 g terc-butyl-nitrit 20 cm³ diklór-metánnal készített oldatát csepegtettük. A reakcióelegyet 4 órán át kevertük, majd 18 órán át szobahőmérsékleten állni hagytuk. Az elegyhez vizet adtunk, és a terméket etil-acetáttal kivontuk. A szerves fázisokat egyesítettük, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott narancsbarna, gumyszerű anyagot Sorbsil-C30 szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 4 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,134 g XVI.1. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 235$.

NMR spektrum adatai: 2,35–2,46 (2H, m), 2,98–3,7 (2H, t), 4,18 (1H, m), 7,02 (1H, d), 7,11 (1H, d), 8,14–8,21 (1H, d).

*XVI.2. példa**4-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-2,3,5,6-tetrafluor-piridin
(XVI.2. számú vegyület) előállítása
kétlépéses eljárással*

1. lépés: 2,3,5,6-Tetrafluor-piridin-4-tiol-nátriúmsó

2 g 4-klór-2,3,5,6-tetrafluor-piridin, nátrium-hidroszulfid-dihidrát és 40 cm³ izopropanol elegyét 3 órán át keverés közben forraltuk. Ezután az elegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük. A kivált szilárd anyagot kiszűrtük, és dietil-éterrel mostuk. A szűrletet és a mosófolyadékot egyesítettük, és csökkentett nyomáson bepároltuk. 2,21 g 2,3,5,6-tetrafluor-piridin-4-tiol-nátrium-sót kaptunk, amit további tisztítás nélkül használtunk fel a következő lépésben.

2. lépés: XVI.2. számú vegyület

1,7 g, az 1. lépés szerint kapott termék, 1,99 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-én, 1,53 g kálium-karbonát és 30 cm³ aceton elegyét 18 órán át keverés és visszafoly-

lytatás közben forraltuk. A szervesen csapadékot kiszűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott sötétbarna olajat Sorbsil-C30 szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként hexánt használtunk. Olaj formájában 1,82 g XVI.2. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 273$.

NMR spektrum adatai: 2,3–2,42 (2H, m), 3,15–3,25 (2H, t), 4,15–4,34 (1H, m).

A 2. lépésben leírt eljárással, alkilezőszerként 4-bróm-1,1-difluor-but-1-ént vagy 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonátot használva a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) 4-Merkapto-piridinből 4-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-piridint (XVI.5. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 201$. NMR spektrum adatai: 2,40 (2H, m), 3,04 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,11 (2H, d), 8,41 (2H, d).

(ii) 2-Merkapto-piridin-3-karbonsavból és 2 ekvivalens 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonáttól indultunk ki; az utóbbi vegyületet kálium-jodid felhasználásával a reakcióelegyben a reakcióképebb 4-jód-1,1-difluor-but-1-énné alakítottuk. Olaj formájában 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-piridin-3-karbonsav-(4,4-difluor-but-3-enil)-észtert (XVI.10. számú vegyület) kaptunk. $M^+ = 335$. NMR spektrum adatai: 2,43 (4H, m), 3,22 (2H, t), 4,29 (2H, m), 4,36 (2H, t), 7,09 (1H, dd), 8,20 (1H, dd), 8,57 (1H, dd).

(iii) 2-Merkapto-5-(trifluor-metil)-piridinből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-(trifluor-metil)-piridint (XVI.11. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,40 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,25 (1H, dd), 7,45 (1H, dd), 8,40 (1H, d).

(iv) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-piridin (XVI.19. számú vegyület, olaj). $M^+ = 201$. NMR spektrum adatai: 2,40 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,30 (1H, m), 6,90 (1H, dd), 7,20 (1H, dd), 7,45 (1H, td), 8,40 (1H, dd).

(v) 2-Merkapto-5-nitro-piridinből 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-nitro-piridint (XVI.21. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 246$. NMR spektrum adatai: 2,45 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,28 (1H, m), 7,30 (1H, d), 8,23 (1H, dd), 9,25 (1H, d).

*XVI.3. példa**5-Klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-piridin
(XVI.13. számú vegyület) előállítása*

2,5-diklór-piridinből

1,48 g 2,5-diklór-piridin 20 cm³ dimetil-formamiddal készített oldatához 0,672 g nátrium-hidroszulfid-dihidrátot adtunk. Az elegy kékre, majd 100 °C-on zöldre színeződött. A reakcióelegyet 7 órán át 100 °C-on tartottuk, ezután 1,71 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-ént és 1,38 g kálium-karbonátot adtunk hozzá. Az elegyet még 2 órán át melegítettük, majd lehűlni hagytuk. A reakcióelegyet dietil-éter és 2 N vizes sósavoldat keverékébe öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist étterrel extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, egymás után 2 N vizes sósavoldattal, vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal három-háromszor mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna olajat szilikagél oszlopon

kromatografáltuk, eluálószerként 2 térfogat% dietil-étert tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,805 g XVI.13. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 235$.

NMR spektrum adatai: 2,40 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,15 (1H, dd), 7,45 (1H, dd), 8,40 (1H, d).

A fenti eljárás általánosan alkalmazható 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-szubsztituált-piridinek előállítására a megfelelő 2-klór-5-szubsztituált-piridinekből. Ezzel az eljárással az 5-ciano-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-piridint (XVI.15. számú vegyület) is előállítottuk; op.: 34 °C.

NMR spektrum adatai: 2,40 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,25 (1H, dd), 7,70 (1H, dd), 8,65 (1H, d).

XVI.4. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-3-nitro-piridin

(XVI.24. számú vegyület) előállítása

2-klór-3-nitro-piridinből

0,6 g nátrium-hidroxid 10 cm³ vízzel készített oldatához 1,24 g 4,4-difluor-but-3-enil-izotirónium-hidrobromidot adtunk, és az elegyet 20 percig szobahőmérsékleten erélyesen kevertük. Az elegyhez 0,795 g 2-klór-3-nitro-piridin 10 cm³ diklór-metánnal készített oldatát, majd katalitikus mennyiségű tetra-n-butil-ammonium-bromidot adtunk, és az elegyet 3 órán át erélyesen kevertük. Az elegyet ezután diklór-metánnal hígítottuk, és a fázisokat szétválasztottuk. A szerves fázist vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott sárga olajat szilikagél oszlopon kromatografáltuk, eluálószerként 15 térfogat% dietil-étert tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,847 g XVI.24. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 246$.

NMR spektrum adatai: 2,40 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,20 (1H, dd), 8,50 (1H, dd), 8,70 (1H, dd).

Ez az eljárás általánosan alkalmazható 2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-3-szubsztituált-piridinek előállítására 2-klór-3-szubsztituált-piridinekből és 4,4-difluor-but-3-enil-izotirónium-hidrobromidból. Ezzel az eljárással 3-ciano-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-piridint (XVI.8. számú vegyület, olaj) is előállítottunk. $M^+ = 226$.

NMR spektrum adatai: 2,40 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,10 (1H, dd), 7,80 (1H, dd), 8,55 (1H, dd).

XVI.5. példa

A 4,4-difluor-but-3-enil-tio-szubsztituens kénatomjának oxidálása szulfinil- vagy szulfonilcsoporttá

XVI.3. számú vegyület előállítása a XVI.2. számú vegyületből, 1 ekvivalens oxidálószer felhasználásával

0,818 g XVI.2. számú vegyület és 30 cm³ diklór-metán elegyéhez hűtés közben, 0 °C-on, 5 perc alatt 0,99 g 3-klór-perbenzoesavat adtunk. Az elegyet 6 órán át szobahőmérsékleten kevertük, majd 40 órán át állni hagytuk. A reakcióelegyet telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldatba öntöttük, és a terméket diklór-metánnal kivontuk. A szerves fázist vízzel mostuk, magnézium-

szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott sárga olajat Sorbsil-C30 szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 15 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,711 g 4-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-2,3,5,6-tetrafluor-piridint (XVI.3. számú vegyület) kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,45–2,8 (2H, m), 3,15–3,3 (1H, m), 3,5–3,65 (1H, m), 4,2–4,4 (1H, m).

5 5-Ciano-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-piridin (XVI.16. számú vegyület) előállítása a XVI.15.

számú vegyületből, 2 ekvivalens oxidálószer

felhasználásával

15 1,03 g XVI.15. számú vegyület 30 cm³ diklór-metánnal készített oldatához keverés közben, 0 °C-on, részletekben 3,14 g 50%-os szilárd 3-klór-perbenzoesavat adtunk. Ezután a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, és 4 órán át kevertük. Az elegyet 2 N vizes nátrium-hidroxid oldatba öntöttük, és a fázisokat szétválasztottuk. A vizes fázist diklór-metánnal extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. Sárga olajat kaptunk, ami állás közben kristályosodott. Az anyagot szilikagél oszlopon kromatografáltuk, eluálószerként 3:7 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. 0,75 g XVI.16. számú vegyületet kaptunk, op.: 34 °C.

NMR spektrum adatai: 2,40 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,25 (1H, dd), 7,70 (1H, dd), 8,65 (1H, d).

A fenti eljárással a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) 4-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-piridin (XVI.6. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,80 (2H, d), 8,95 (2H, d).

(ii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-(trifluor-metil)-piridin (XVI.12. számú vegyület), op.: 60 °C. NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,50 (2H, t), 4,25 (1H, m), 8,25 (2H, d), 9,00 (1H, széles s).

(iii) 2-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-piridin (XVI.20. számú vegyület, olaj). NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,50 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,55–7,50 (1H, m), 8,00 (1H, dt), 8,10 (1H, d), 8,75 (1H, d).

XVII.1. példa

3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-6-metil-piridin (XVII.1. számú vegyület) előállítása kétlépéses

eljárással

1. lépés: 3-Merkapto-6-metil-piridazin

50 5 g 3-klór-6-metil-piridazin, 2,96 g tiokarbamid és 50 cm³ etanol elegyét 7,5 órán át keverés és visszafolytatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, és 18 órán át állni hagytuk. A kivált szilárd csapadékot kiszűrtük, és dietil-éterrel mostuk. 2,3 g 3-merkapto-6-metil-piridazint kaptunk, amit további tisztítás nélkül használtunk fel a következő lépésben.

NMR spektrum adatai: 2,40 (3H, s), 7,30 (1H, d), 14,514,7 (1H, széles s).

2. lépés: XVII.1. számú vegyület

0,337 g, az 1. lépés szerint kapott termék, 0,70 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonát, 0,444 g kálium-jodid, 0,369 g kálium-karbonát és 20 cm³ acetoneleget 11 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A szerves szilárd anyagokat kiszűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna olajat szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olajos anyagként 0,15 g XVII. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 216$.

NMR spektrum adatai: 2,48 (2H, m), 2,62 (3H, s), 3,36 (2H, t), 4,204,40 (1H, m), 7,10 (1H, d), 7,21 (1H, d).

A fenti 1. és 2. lépésben leírt eljárással a következő vegyületeket is előállítottuk a megfelelő közbelső termékeken keresztül:

(i) 3,6-Diklór-piridazinból 3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-6-klór-piridazint (XVII.2. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 236$. NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,39 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m), 7,27 (2H, s).

(ii) 3-Klór-6-metoxi-piridazinból 3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-6-metoxi-piridazint (XVII.3. számú vegyület) állítottunk elő, op.: 39,340,1 °C, $M^+ = 232$. NMR spektrum adatai: 2,47 (2H, m), 3,31 (2H, t), 4,09 (3H, s), 4,20–4,40 (1H, m), 6,83 (1H, d), 7,20 (1H, d).

(iii) 3-Klór-6-fenil-piridazinból 3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-6-fenil-piridazint (XVII.4. számú vegyület) állítottunk elő, op.: 91,7–92,1 °C, $M^+ = 278$. NMR spektrum adatai: 2,54 (2H, m), 3,46 (2H, t), 4,25–4,42 (1H, m), 7,39 (1H, d), 7,51 (3H, m), 7,69 (1H, d), 8,05 (2H, m).

(iv) 1(2H)-Ftalazin-tionból a 2. lépés szerinti eljárással 1-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-ftalazint (XVII.7. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 252$. NMR spektrum adatai (CDCl₃): 2,59 (2H, m), 3,55 (2H, t), 4,28–4,45 (1H, m), 7,89 (23H, m), 8,13 (1H, m), 9,25 (1H, s).

XVII.2. példa

XVII.5. és XVII.6. számú vegyület előállítása a XVII.4. számú vegyületből

0,5 g XVII.4. számú vegyület és 20 cm³ izopropanol elegyéhez szobahőmérsékleten, keverés közben 0,89 g magnézium-monoperoxi-ftálsav-hexahidrát és 10 cm³ víz elegyét adtuk. A reakcióelegyet 20 órán át szobahőmérsékleten kevertük. A kivált szilárd anyagot kiszűrtük, és vízzel mostuk. A szűrletet telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldatba öntöttük, és a termék maradékát etil-acéttal kivontuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott törtfehér szilárd anyagot egyesítettük a kiszűrt szilárd anyaggal, és szilikagélén kromatografáltuk. Eluálószerként 30 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. A következő anyagokat kaptuk:

Az elsőként leoldódó anyag 0,2 g 3-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-6-fenil-piridazin (XVII.6. számú vegyület) volt, op.: 141,7–144,3 °C, $M^+ = 310$. NMR spektrum

adatai: 2,60 (2H, m), 3,75 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m), 7,60 (3H, m), 8,11 (1H, d), 8,15 (2H, m), 8,22 (1H, d).

A másodikként leoldódó anyag 0,25 g 3-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-6-fenil-piridazin (XVII.5. számú vegyület) volt, op.: 133,134 °C, $M^+ = 294$. NMR spektrum adatai: 2,40 és 2,65 (2H, m), 3,203,40 (2H, m), 4,184,32 (1H, m), 7,59 (3H, m), 8,11 (1H, d), 8,15 (2H, m), 8,21 (1H, d).

XVIII.1. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-kinoxalin (XVIII.1. számú vegyület) előállítása háromlépéses eljárással

1. lépés: Kinoxalin-2-tion

10 g 2-kinoxalinol, 16,72 g foszfor-pentaszulfid és 200 cm³ piridin elegyét 7 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűlni hagytuk, és a piridin főtömegét csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot etil-acetát és víz között megoszlattuk, és a szerves fázist elválasztottuk. A vizes fázist etil-acetáttal háromszor extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna, olajos szilárd anyagot etil-acetát és hexán 1:1 térfogatarányú forró elegyével eldörzsöltük; ekkor a termék feloldódott és oldhatatlan szilárd anyag maradt vissza. Az oldószer csökkentett nyomáson lepároltuk, és a kapott narancsszínű szilárd anyagot további tisztítás nélkül felhasználtuk.

2. lépés: 2-(4-Bróm-4,4-difluor-but-3-enil-tio)-kinoxalin

1 g, az 1. lépés szerint kapott termék, 1,65 g 4-bróm-4,4-difluor-but-3-enil-tio-kinoxalin, 0,852 g kálium-karbonát és 30 cm³ acetoneleget 7 órán át szobahőmérsékleten kevertük. A szilárd szerves anyagokat kiszűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A barna, olajos maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtuk. Olaj formájában 1,375 g 2-(4-bróm-4,4-difluor-but-3-enil-tio)-kinoxalint kaptunk. $M^+ = 332$.

NMR spektrum adatai: 2,19 (2H, m), 2,50–2,70 (2H, m), 3,43 (2H, t), 7,60–7,73 (2H, m), 7,93 (1H, dd), 8,03 (1H, dd), 8,60 (1H, s).

3. lépés: XVIII.1. számú vegyület

1,14 g, 1,8-diaza-biciklo[5.4.0]undec-7-én (DBU), 1,275 g, a 2. lépés szerint kapott termék és 30 cm³ toluol elegyét 5 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, főlegben vett etil-acetátot és 2 N vizes sósavoldatot adtunk hozzá, és a szerves fázist elválasztottuk. A vizes fázist etil-acetáttal extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna, olajos maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olaj formájában 0,65 g XVIII.1. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 252$.

NMR spektrum adatai: 2,51 (2H, m), 3,39 (2H, t), 4,30–4,40 (1H, m), 7,60–7,75 (2H, m), 7,90 (1H, dd), 8,03 (1H, dd), 8,60 (H, s).

A fenti 2. lépésben leírt eljárással 6-klór-kinoxalin-2-tionból 2-(4-bróm-4,4-difluor-but-3-enil-tio)-6-klór-kinoxalint (olaj) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 2,082,21 (2H, m), 2,482,68 (2H, m), 3,40 (2H, m), 7,65 (1H, dd), 7,88 (1H, d), 8,00 (1H, d), 8,60 (1H, s). Ezt a vegyületet a fenti 3. lépésben leírtak szerint 6-klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-kinoxalinná (XVIII.4. számú vegyület, olaj) alakítottuk. $M^+ = 286$.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,20 (1H, m), 7,65 (1H, dd), 7,86 (1H, d), 8,01 (1H, d), 8,59 (1H, s).

XVIII.2. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-pirazin (XVIII.7. számú vegyület) előállítás kétlépéses eljárással

1. lépés: 2-Merkapto-pirazin

5 g 2-klór-pirazin, 3,32 g tiokarbamid és 50 cm³ etanol elegyét 8 órán át visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, és az etanolt csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott 8,31 g barna, gumiszerű maradékhoz 50 cm³ 2 N vizes nátrium-hidroxid oldatot adtunk, és az elegyet 16 órán át kevertük. A kivált szilárd anyagot kiszűrtük, vízzel és acetonnal mostuk, és csökkentett nyomáson szárítottuk. 0,72 g sárga szilárd anyagot kaptunk, amit további tisztítás nélkül használtunk fel a következő lépésben.

NMR spektrum adatai (DMSO-d₆): 7,69 (1H, d), 7,89 (1H, d), 8,6 (1H, s).

2. lépés: XVIII.7. számú vegyület

0,213 g, az 1. lépés szerint kapott termék, 0,5 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonát, 0,263 g kálium-karbonát, 0,317 g kálium-jodid és 10 cm³ etanol elegyét 9 órán át visszafolyatás közben forraltuk, majd a reakcióelegyet egy hétvégén keresztül lehűlni hagytuk. A kivált csapadékot kiszűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna, olajos maradékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olaj formájában 0,3 g XVIII.7. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 202$.

NMR spektrum adatai: 2,40 (2H, m), 3,21 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m), 8,20 (1H, d), 8,38 (1H, t), 8,48 (1H, s).

XVIII.3. példa

3-Klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-pirazin (XVIII.10 számú vegyület) előállítás kétlépéses eljárással

1. lépés: 2-Klór-3-merkapto-pirazin és 2,3-dimerkapto-pirazin

1 g 2,3-diklór-pirazin, 2,5 g nátrium-hidroszulfid-dihidrát és 20 cm³ izopropanol elegyét 1 órán át visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, és 36 órán át állni hagytuk. A kivált sárga szilárd anyagot kiszűrtük, dietil-éterrel mostuk, és csökkentett nyomáson szárítottuk. A szűrletet előlőttük. A szilárd anyagot forró etanolban oldottuk, és a hűtés hatására kivált keverés nátrium-hidroszulfidot kiszűrtük. A szűrletet dietil-éterrel mostuk. Az oldatból 0,3 g szilárd anyag vált ki, ami 2,3-dimerkapto-pirazin-bisz-nátrium-

sónak bizonyult. MH^+ (FAB) = 188. NMR spektrum adatai (DMSO-d₆): 7,35 (1H, d), 7,50 (1H, d).

Az anyalúgok bepárlásakor 0,8 g sárga szilárd anyagot kaptunk, ami 2-klór-3-merkapto-pirazin-nátriumsónak bizonyult. M^+ (FAB) = 145. NMR spektrum adatai (DMSO-d₆): 7,35 (1H, d), 7,80 (1H, d).

2. lépés: 3-Klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-pirazin

0,8 g, az 1. lépés szerint kapott monotiolát-vegyület, 1,24 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonát, 0,655 g kálium-karbonát, 25 cm³ etanol és 5 cm³ dimetilformamid elegyét 15 órán át visszafolyatás közben forraltuk, majd lehűlni hagytuk. A kivált csapadékot kiszűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna, olajos maradékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 95:5 térfogatarányú hexán/etil-acetát elegyet használtunk. Olaj formájában 0,45 g XVIII.10. számú vegyületet kaptunk, $M^+ = 236$. Gázkromatográfiás elemzés szerint a termék szennyezésként 5 térfogat% XVIII.13. számú vegyületet tartalmazott.

NMR spektrum adatai: 2,41 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m), 8,05 (1H, d), 8,30 (1H, d).

A XVIII.13. számú vegyület előállítására az 1. lépés szerint előállított bisz-tiol-vegyületet a 2. lépésben leírt körülmények között 2 ekvivalens 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonáttal reagáltattuk. A nyers terméket szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 4:1 térfogatarányú hexán/etil-acetát elegyet használtunk. Olaj formájában 2,3-bisz(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-pirazint kaptunk. $M^+ = 324$.

NMR spektrum adatai: 2,40 (4H, m), 3,22 (4H, t), 4,20–4,40 (2H, m), 8,07 (2H, s).

A fenti eljárással 2,6-diklór-pirazinból 6-klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-pirazint (XVIII.14. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 236$. NMR spektrum adatai: 2,42 (2H, m), 3,21 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m), 8,20 (1H, s), 8,35 (1H, s).

XVIII.4. példa

XVIII.2. és XVIII.3. számú vegyület előállítás a XVIII.1. számú vegyületből

0,25 g XVIII.1. számú vegyület és 10 cm³ etanol elegyéhez szobahőmérsékleten, keverés közben, 5 perc alatt 0,589 g magnézium-monoperoxi-ftálsav-hexahidrát és 5 cm³ víz elegyét adtuk. 30 perc elteltével a reakcióelegyet 70 °C-ra melegítettük, és 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldatba öntöttük, és a termékeket etil-acetáttal kivontuk. A szerves fázist vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd az oldószer csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott 0,15 g törtfehér szilárd anyagot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 10 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Fő terméként 0,1 g 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-kinoxalint (XVIII.3. számú vegyület) kaptunk, op.: 86,5–87,5 °C, $M^+ = 284$.

NMR spektrum adatai: 2,61 (2H, m), 3,62 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m), 8,00 (2H, m), 8,25 (2H, m), 9,51 (1H, s).

A nyers reakciótermékben vékonyrétegekromatografálással egy kisebb R_f -értékű anyagot, 2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfinil)-kinoxalint (XVIII.2. számú vegyület) is kimutattunk, ezt az anyagot azonban nem különítettük el tiszta állapotban.

A fenti eljárással a következő vegyületeket is előállítottuk.

(i) A XVIII.14. számú vegyületből 6-klór-3-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfinil)-pirazint (XVIII.15. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 253$. NMR spektrum adatai: 2,30–2,70 (2H, m), 3,00–3,30 (2H, m), 4,19–4,35 (1H, m), 8,70 (1H, s), 9,10 (1H, s).

(ii) A XVIII.14. számú vegyületből 6-klór-2-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfinil)-pirazint (XVIII.16. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 268$. NMR spektrum adatai: 2,55 (2H, m), 3,50 (2H, t), 4,20–4,35 (1H, m), 8,90 (1H, s), 9,19 (1H, s).

XIX.1. példa

4-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1,2,3-benzotriazin (XIX.1. számú vegyület) előállítása háromlépéses eljárással

1. lépés: 4-Merkapto-1,2,3-benzotriazin

5 g 2-amino-benzonitril és 30 cm³ piridin elegyhez keverés közben 6 cm³ trietil-amint adtunk, és a reakcióelegybe 4 órán át hidrogén-szulfid gázt buborékolattunk. Ezután az elegyet 20 cm³ vízbe öntöttük, majd a rázás hatására kivált olajos anyagot elkülönítettük, és az olajról szárítás céljából etanolt és toluolt pároltunk le. A sárga, szilárd anyag formájában kapott 4 g 2-amino-tiobenzamidot 30 cm³ 0 °C-os 2 N vizes sósavoldathoz adtuk, és az elegybe keverés közben 1,65 g nátrium-nitrit 10 cm³ vízzel készített oldatát csepegtettük. A reakcióelegyet 1 órán át hűtés közben kevertük, ezután szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, és még 1 órán át kevertük. A kivált szilárd anyagot kiszűrtük, vízzel mostuk, és dietil-éterrel mosva szárítottuk. 2,15 g barna szilárd anyagot kaptunk.

2. lépés: 4-(4-Bróm-4,4-difluor-but-tio)-1,2,3-benzotriazin

1 g, az 1. lépés szerint kapott termék, 1,6 g 4-bróm-4,4-difluor-butil-metánszulfonát, 0,852 g kálium-karbonát és 30 cm³ acetonelegyét 36 órán át szobahőmérsékleten kevertük. A szilárd szervesetlen anyagokat kiszűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna, olajos maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Két sárga, olajos anyagot (kb. 0,5 g) kaptunk. Az elsőként eluált olaj N-alkilezett anyagnak bizonyult, míg a második a kívánt S-alkilezett intermediér, azaz 4-(4-bróm-4,4-difluor-but-tio)-1,2,3-benzotriazin volt.

NMR spektrum adatai: 2,18–2,31 (2H, m), 2,58–2,71 (2H, m), 3,63 (2H, t), 7,95 (1H, t), 8,09 (2H, m), 8,40 (1H, d).

3. lépés: XIX.1. számú vegyület

0,45 cm³ 1,8-diaza-biciklo[5.4.0]undec-7-én (DBU), 0,5 g, a 2. lépés szerint kapott termék és 15 cm³ toluol elegyét 6 órán át keverés és visszafolytatás közben forraltuk. Az elegyet lehűtöttük, főlegben vett etil-acetátot

és 2 N vizes sósavoldatot adtunk hozzá, majd a szerves fázist elkülönítettük. A vizes fázist etil-acetáttal extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott sárga olajat szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olaj formájában 0,25 XIX.1. számú vegyületet kaptunk, $MH^+ = 254$.

NMR spektrum adatai: 2,60 (2H, m), 3,60 (2H, t), 4,304,40 (1H, m), 7,93 (1H, t), 8,09 (2H, m), 8,39 (1H, d).

XX.1. példa

Merkapto-1,2,4-triazin közbenső termékek előállítása

A merkapto-1,2,4-triazin közbenső termékek előállítására két módszert („A”, illetve „B” módszer) ismertettünk. A 3-merkapto-1,2,4-triazinok előállítására általánosan alkalmazott „A” módszer szerint tioszemikarbazidot 1,2-dikarbonil-vegyülettel reagáltattunk. A „B” módszer szerint a merkapto-1,2,4-triazinokat a megfelelő hidrox-triazinok (amelyek tautomer módosulatok formájában is létezhetnek) és kénező reagens, például foszfor-pentaszulfid reagáltatásával állítjuk elő. az „A” és „B” módszer további részleteinek ismertetésére egy-egy vegyület előállítását írjuk le.

„A” módszer

3-Merkapto-5-metil-1,2,4-triazin előállítása

8 g tioszemikarbazid 100 cm³ vízzel készített szuszpenziójához 8 g nátrium-hidrogén-karbonát 100 cm³ vízzel készített oldatát adtuk. a kapott oldatot 5 °C alatti hőmérsékletre hűtöttük, és 20 cm³ 40 tömeg%-os vizes piroszőlősav-aldehyd oldatot adtunk hozzá. Az oldatot 18 órán át 5 °C-on tartottuk, majd tízszer 50 cm³ kloroformmal mostuk. A vizes oldat pH-ját tömény vizes sósavoldattal 2-re állítottuk. A kivált csapadékot kiszűrtük, kis részletekben adagolt vízzel mostuk, majd szárítottuk. Narancsszínű szilárd anyagként 4,036 g 3-merkapto-5-metil-1,2,4-triazint kaptunk, amit további tisztítás nélkül használtunk fel a következő lépésben.

A fenti eljárással a következő közbenső termékeket is előállítottuk a kereskedelembe beszerezhető kiindulási anyagokból (néhány esetben oldószerként víz helyett etanolt használtunk):

(i) Glioxánból 3-merkapto-1,2,4-triazint állítottunk elő.

(ii) Hexán-2,3-dionból 3-merkapto-5-propil-6-metil-1,2,4-triazint állítottunk elő. NMR spektrum adatai: 0,98 (3H, t), 1,54–1,68 (2H, m), 2,08 (3H, s), 3,04 (2H, t), 8,2 (1H, széles s).

(iii) 1-Fenil-propán-1,2-dionból 3-merkapto-5-fenil-5-metil-1,2,4-triazint állítottunk elő.

„B” módszer

1,2,4-Triazin-3,5(2H,4H)-dion előállítása

1,2,4-triazin-3,5(1H,4H)-dionból (6-aza-uracilból)

2 g 6-aza-uracil, 15,72 g foszfor-pentaszulfid és 50 cm³ piridin elegyét 56 órán át keverés és visszafolya-

tás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűlni hagytuk, és a piridin főtömegét csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot dietil-éterrel és vízzel összekevertük, és a szerves fázist elválasztottuk. A vizes fázist dietil-éterrel háromszor extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékként kapott barna olajat szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 1:5 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. 1 g narancsszínű szilárd anyagot kapunk, amit további tisztítás nélkül használtunk fel.

NMR spektrum adatai (DMSO_d): 7,95 (1H, s), 13,8–14,1 (1H, széles s), 14,3–14,6 (1H, széles s).

A fenti eljárással 3-hidroxi-1,2,4-benzotriazinból 3-merkaptó-1,2,4-benzotriazin, illetve 6-metil-1,2,3-triazin-5(4H)-onból 6-metil-1,2,3-triazin-5(5H)-tiont állítottunk elő.

XX.2. példa

A 3-as, 5-ös vagy 6-os helyzetben

4,4-difluor-but-3-enil-tio-csoporttal szubsztituált

1,2,4-triazin-vegyületek előállítása

merkaptó-triazinokból és a megfelelő

difluor-but-1-én alkilezőszerekből

3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-hidroxi-1,2,4-triazin

(XX.227. számú vegyület) előállítása

1,5 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonát, 1,95 g kálium-jodid és 5 cm³ etanol elegyét 3 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk, majd lehűlni hagytuk. Ezzel a reakcióval a kiindulási anyagot a kémiai reakcióképesebb és tio-szelektív alkilezőszerré, 4-jód-1,1-difluor-but-1-énné alakítottuk. Az elegyhez 0,744 g 6-aza-2-tio-uracil 5,73 cm³ 1 N vizes nátrium-hidroxid oldattal készített oldatát adtuk, és a reakcióelegyet 70 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Ezután a reakcióelegyhez főlegben vett 1 N vizes nátrium-hidroxid oldatot és etil-acetátot adtunk. Az etil-acetátos fázist elválasztottuk, és a vizes fázist etil-acetáttal mostuk. Ezeket az etil-acetátos oldatokat előntöttük. Ezután a vizes fázist 2 N vizes sósavoldattal pH 4-re savanyítottuk, és a savas oldatot etil-acetáttal háromszor extraháltuk. Az utóbbi extraktumokat egyesítettük, vízzel és telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. 0,659 g krémszínű szilárd terméket kaptunk. A termék kis részletét forró etil-acetátban újra oldottuk, a kevés oldhatatlan anyagot kiszűrtük, majd a szűrletet bepároltuk. Tisztított XX.227. számú vegyületet kaptunk, op. 102–103 °C, M⁺ = 219.

NMR spektrum adatai (DMSO_d): 2,41 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,55–4,75 (1H, m), 7,69 és 7,79 (összesen 1H, két s, tautomer protonok).

5-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-6-metil-1,2,4-triazin
(XX.247. számú vegyület) előállítása

0,5 g 6-metil-1,2,3-triazin-5(4H)-tion, 0,673 g 4-bróm-1,1-difluor-but-1-én, 0,543 g kálium-karbonát és 5 cm³ aceton elegyét 60 órán át szobahőmérsékleten kevertük. A szerves anyagot kiszűrtük és acetonnal mos-
tuk. Az acetonos oldatokat egyesítettük, és az oldószert

csökkentett nyomáson lepároltuk. A gumiszerű barna maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 20 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,075 g XX.247. számú vegyületet kaptunk. M⁺ = 217.

NMR spektrum adatai: 2,45 (2H, m), 2,60 (3H, s), 3,29 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m), 9,11 (1H, s).

XX.3. példa

3,5-Bisz(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,2,4-triazin

(XX.231. számú vegyület) előállítása

1,2,4-triazin-3,5(2H,4H)-ditióból és

4,4-difluor-3-butenil-4-metil-benzolszulfonáttól

Ezt az eljárást célszerűen akkor használjuk, ha a kiindulási merkaptó-triazin teljesen oldódik acetonban, nem hordoz a reakciót potenciálisan zavaró nukleofil csoportokat.

1 g 1,2,4-triazin-3,5(2H,4H)-ditió, 3,6 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonát, 1,14 g kálium-jodid, 0,952 g kálium-karbonátot és 20 cm³ aceton elegyét 7 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. Az oldatot lehűtöttük, a szilárd anyagokat kiszűrtük, és a szűrőlepenyt acetonnal többször mostuk. A szűrletet és a mosófolyadékokat egyesítettük és csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna, olajos maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 15:85 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Narancsszínű olaj formájában 1 g XX.231. számú vegyületet kaptunk. M⁺ = 325.

NMR spektrum adatai: 2,40–2,55 (4H, m), 3,25 (4H, s), 4,15–4,40 (2H, m), 8,70 (1H, s).

XX.4. példa

3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-fenil-6-metil-1,2,4-triazin

(XX.4. számú vegyület) előállítása

kétféle eljárással

1. lépés: 3-(4-Bróm-4,4-difluor-butil-tio)-5-fenil-6-metil-1,2,4-triazin

0,7 g 4-bróm-4,4-difluor-butil-metánszulfonát, 0,5 g 3-merkaptó-5-fenil-6-metil-1,2,4-triazin, 0,7 g kálium-karbonát és 40 cm³ aceton elegyét 14 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A szerves szilárd anyagokat kiszűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 1,058 g barna, olajos anyagot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. 0,576 g narancsszínű, olajos anyagot kaptunk. Ezt az anyagot 3 cm³ trifluor-ecetsavban 6 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk annak érdekében, hogy a részleges hidrolízist és gyűrűfelynyitást szenvedett anyagrészletet újra ciklizáljuk. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a maradékot szilikagélén kromatografáltuk. Olajos anyagként 0,509 g 3-(4-bróm-4,4-difluor-butil-tio)-5-fenil-6-metil-1,2,4-triazint kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,12–2,24 (2H, m), 2,48–2,68 (2H, m), 2,78 (3H, s), 3,36 (2H, t), 7,50–7,58 (3H, m), 7,68–7,74 (2H, m).

2. lépés: 3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-fenil-6-metil-1,2,4-triazin

0,5 g, az 1. lépés szerint kapott termék 10 cm³ toluollal készített oldatába keverés közben 1 cm³ 1,8-diaza-biciklo[5.4.0]undec-7-ént (DBU) csepegtettünk. Az elegyet 20 órán át szobahőmérsékleten tartottuk, majd fölöslégben vett etil-acetátot és telített vizes ammónium-klorid oldatot adtunk hozzá. A szerves fázist elválasztottuk, és a vizes fázist etil-acetáttal extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, telített vizes ammónium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 0,43 g narancsszínű, olajos anyagot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. Olajos anyagként 0,281 g XX.4. számú vegyületet kaptunk. M⁺ = 293.

NMR spektrum adatai: 2,48–2,58 (2H, m), 2,76 (3H, s), 3,32 (2H, t), 4,22–4,40 (1H, m), 7,48–7,58 (3H, m), 7,68–7,76 (2H, m).

A fenti kétlépéses eljárás – amelynek első lépésében merkaptó-szubsztituált 1,2,4-triazin-vegyületet 4-bróm-4,4-difluor-butil-metánszulfonáttal reagáltattunk, majd a kapott közbelső terméket dehidrobromozzuk – általánosan alkalmazható a találmány szerinti vegyületek előállítására.

XX.5. példa

3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-metoxi-1,2,4-triazin (XX.221. számú vegyület) előállítása a XX.231. számú vegyületből

0,5 g XX.231. számú vegyületet, 0,083 g nátrium-metoxid és 15 cm³ metanol elegyét 1 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a maradékot szilikagélen kromatografáltuk. Eluálószerként 15:85 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. 0,12 g XX.221. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 233. A vegyület egyedi izomer volt; az 5-metoxi-csoport jelenlétét az NMR spektrum adatai igazolták.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,29 (2H, t), 4,02 (3H, s), 4,22–4,42 (1H, m), 8,55 (1H, s).

A fenti eljárás általánosan alkalmazható a triazingyűrű 5-ös helyzetében alkoxi- vagy szubsztituált alkoxicsoportot hordozó vegyületek előállítására a triazingyűrű 3-as és 5-ös helyzetében alkeniltio-csoportokat hordozó megfelelő kiindulási anyagokból.

A fenti eljárással, a megfelelő alkoxid-vegyületek felhasználásával a következő vegyületeket is előállítottuk (oldószerként az alkoxid-reagensnek megfelelő alkoholt használtuk):

(i) 3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-(1-metil-etoxi)-1,2,4-triazin (XX.205. számú vegyület). M⁺ = 261. NMR spektrum adatai: 1,4 (6H, d), 2,5 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,24,4 (1H, m), 5,4 (1H, m), 8,45 (1H, s).

(ii) 3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-etoxi-1,2,4-triazin (XX.218. számú vegyület). M⁺ = 247. NMR spektrum adatai: 1,43 (3H, t), 2,50 (2H, m), 3,26 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m), 4,46 (2H, q), 8,5 (1H, s).

XX.6. példa

3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-metil-1,2,4-triazin (XX.52. számú vegyület) és

3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-6-metil-1,2,4-triazin (XX.116. számú vegyület) 1:1 arányú elegyének előállítása kétlépéses eljárással

1. lépés: 3-(4-Bróm-4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-metil-1,2,4-triazin s 4-(4-bróm-4,4-difluor-but-3-enil-tio)-6-metil-1,2,4-triazin elegye

1 g 4-bróm-4,4-difluor-but-3-enil-tio-metánszulfonát, 0,475 g tioszemikarbazid és 20 cm³ etanol elegyét 5 órán át keverés és visszafolytatás közben forraltuk. Ekkor az elegyen gázkromatográfiás elemzéssel metánszulfonát már nem volt kimutatható. Az elegyet lehűlni hagytuk, és 3 cm³ vizet és 1 g nátrium-hidrogén-karbonátot adtunk hozzá (habzás indult meg). Ezután az elegyhez 1 cm³ 40 tömeg%-os piroszölősav-aldehid oldatot adtunk, és az elegyet 4 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Vékonyrétegekromatográfiás elemzés szerint a termék kialakult. A terméket etil-acetáttal kivontuk. A szerves oldatot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet bepároltuk. A kapott 1,209 g olajos anyagot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használtunk. 0,464 g sárga, olajos anyagot kaptunk, ami NMR spektrum alapján az 5-metil- és 6-metil-izomer körülbelül 1:1 arányú elegye volt.

NMR spektrum adatai: 2,08–2,20 (2H, m), 2,48–2,62 (2H, m), 2,52 és 2,66 (összesen 3H, két s), 3,28–3,38 (2H, m), 8,28 és 8,84 (összesen 1H, két s).

2. lépés: 3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-5-metil-1,2,4-triazin és 3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-6-metil-1,2,4-triazin elegye

0,46 g, az 1. lépés szerint kapott termékelegyet a XX.4. példa 2. lépésében leírtakkal analóg módon, 1,8-diaza-biciklo[5,4,0]undec-7-én felhasználásával dehidrobromoztunk. A kapott 0,253 g anyagot szilikagélen kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként diklór-metánt használtunk. Ilyen körülmények között az 5-metil- és 6-metil-izomer nem volt egymástól elválasztható. 0,232 g sárga, olajos anyagot kaptunk, M⁺ = 217. NMR spektrum alapján ez az anyag a XX.52. és XX.116. számú vegyület 1:1 arányú elegye volt.

NMR spektrum adatai: 2,44–2,54 (2H, m), 2,50 és 2,66 (összesen 3H, két s), 3,26–3,34 (2H, m), 4,22–4,40 (1H, m), 8,28 és 8,82 (összesen 1H, két s).

A fenti eljárással, de az 1. lépésben piroszölősav-aldehid helyett ciklohexán-1,2-diont használva állítottuk elő a XX.251. számú vegyületet. Olajos anyagot kaptunk.

NMR spektrum adatai: 1,86–1,98 (4H, m), 2,42–2,54 (2H, m), 2,84–2,92 (2H, m), 3,04–3,12 (2H, m), 3,28 (2H, t), 4,22–4,38 (1H, m).

XX.7. példa

A XX.52. és XX.116. számú vegyület előállítása más módszerrel, kromatográfiásan szétválasztható elegy formájában

1 g 4,4-difluor-but-3-enil-4-metil-benzolszulfonát, 0,4 g tioszemikarbazid és 20 cm³ etanol elegyét 6 órán át keverés és visszafolytatás közben forraltuk. A reakcióelegyet éjszakán át hűlni hagytuk; ekkor az elegyből kristályos, sárga csapadék formájában S-alkilezett vegyület vált ki. Ezt az anyagot nem különítettük el, hanem az

oldószer csökkentett nyomáson lepároltuk, és a kapott 1,3 g maradékot 0,928 g nátrium-hidrogén-karbonát, 3 cm³ víz és 20 cm³ etanol elegyéhez adtuk. Ezután az elegyhez 0,9 cm³ 40 tömeg%-os piroszőlősav-aldehid oldatot adtunk (enyhe habzás lépett fel), és az elegyet 1 órán át szobahőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyet vízbe öntöttük, és a vizes elegyet etil-acetáttal háromszor extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet bepároltuk. A kapott 0,85 g barna, gumiszerű maradékot szilikagélén kromatografáltuk, eluálószerként 10 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Az első frakciókból 0,05 g XX.116. számú vegyületet különítettünk el (NMR spektrum alapján ez az anyag 10% XX.52. számú vegyületet tartalmazott). Az eluálást folytatva 0,16 g vegyes frakciót kaptunk, ami a XX.52. és XX.116. számú vegyületet körülbelül 1:1 arányban tartalmazta. Végül 0,1 g XX.52. számú vegyületet különítettünk el (NMR spektrum alapján ez az anyag 15% XX.116. számú vegyületet tartalmazott).

XX.8. példa

3-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1,2,4-triazin
(XX.137. számú vegyület) előállítása

4-Bróm-1,1-difluor-but-2-én 75 cm³ etanollal készített oldatát 2,6 g tioszemikarbaziddal kevertük össze, és az elegyet 7 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Az elegyet szobahőmérsékletre hagytuk hűlni, és 4,2 g 40%-os vizes glioxál oldatot és 7,37 g nátrium-hidrogén-karbonátot adtunk hozzá. A kapott elegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Az elegyet vízzel hígítottuk, és etil-acetáttal háromszor extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna, gumiszerű anyagot szilikagélén kromatografáltuk. Eluálószerként 20 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában XX.137. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 203$.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m), 8,39 (1H, d), 8,95 (1H, d).

Ezzel az általánosan alkalmazható kétlépéses eljárással – amelynek első lépésében tioszemikarbazidot 4-bróm-1,1-difluor-but-1-énnel reagáltatunk, majd a kapott közbelső terméket 1,2-dikarbonil-vegyülettel ciklozáljuk – a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) 2-Oxo-pentanál felhasználásával 3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-propil-1,2,4-triazint (XX.27. számú vegyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 245$. NMR spektrum adatai: 1,0 (3H, t), 1,7–1,85 (2H, m), 2,45–2,55 (2H, m), 2,6 (2H, t), 3,3 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m), 8,8 (1H, s). A reakció során az izomer XX.109. számú vegyület is kialakult; $M^+ = 245$, NMR spektrum adatai: 1,0 (3H, t), 1,75–1,9 (2H, m), 2,45–2,55 (2H, m), 2,9 (2H, t), 3,3 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m), 8,25 (1H, s); olajos anyag. Ez a kromatográfián nagyobb mozgékonyaságú izomer a kapott termékelegy mintegy 8%-át alkotta.

(ii) 2-Oxo-butanál felhasználásával 3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-etil-1,2,4-triazint (XX.30. számú ve-

gyület, olaj) állítottunk elő. $M^+ = 231$. NMR spektrum adatai: 1,31,4 (3H, t), 2,452,55 (2H, m), 2,752,85 (2H, q), 3,253,35 (2H, t), 4,24,4 (1H, m), 8,85 (1H, s). A reakcióelegyben az izomer XX.110. számú vegyület jelenlétét is kimutattuk, ezt azonban nem különítettük el. Azonban amikor a ciklizáláshoz 2-oxo-butanál helyett 1,1-dietoxi-butan-2-ont használtunk, fő terméként ez a vegyület képződött. Az iminképzést vízben, a ciklizálást pedig piridinium-tozilát katalizátor jelenlétében vizes acetonban végezve olajos anyagként XX.110. számú vegyületet kaptunk. $M^+ = 231$. NMR spektrum adatai: 1,4 (3H, t), 2,50 (2H, m), 2,95 (2H, q), 3,3 (2H, t), 4,24,4 (1H, m), 8,29 (1H, s).

(iii) Piroszőlősavat felhasználva 3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-6-metil-1,2,4-triazint (XX.226. számú vegyület, gumiszerű anyag) állítottunk elő. $M^+ = 233$. NMR spektrum adatai (DMSO-d₆): 2,05 (3H, s), 2,30 (2H, m), 3,12 (2H, t), 4,44,6 (1H, m).

Glioxál helyett a megfelelő 2,2-diklór-aldehidet használva a következő vegyületeket állítottuk elő:

(iv) 2,2-Diklór-3-metil-butanálból 3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-5-(1-metil-etil)-1,2,4-triazint (XX.15. számú vegyület, olaj), $M^+ = 245$, NMR spektrum adatai: 1,32 (6H, d), 2,50 (2H, m), 3,0 (1H, m), 3,3 (2H, t), 4,204,40 (1H, m), 8,82 (1H, s), és a kromatográfián nagyobb mozgékonyaságú izomer 3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-6-(1-metil-etil)-1,2,4-triazint (XX.98. számú vegyület, olaj) állítottuk elő. $M^+ = 245$, NMR spektrum adatai: 1,4 (6H, d), 2,50 (2H, m), 3,183,35 (3H, m), 4,204,40 (1H, m), 8,30 (1H, s).

XX.9. példa

4-(Diklór-metil)-3-(4,4-difluor-but-3-enil-tio)-1,2,4-triazin (XX.65. számú vegyület) előállítása a

XX.52. számú vegyületből

3,1 g XX.52. számú vegyület, 2 g N-klór-szukcinimid és 40 cm³ szén-tetraklorid elegyét 1 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűlni hagytuk, és 4 órán át szobahőmérsékleten kevertük. Az oldószer csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott fekete, gyantás maradékot 40 cm³ dietil-éterben szuszpendáltuk, és a szuszpenziót hi-flo szűrési segédanyagon bocsátottuk át. A szűrőlepenyt dietil-éterrel mostuk. A szűrletet és a mosófolyadékot egyesítettük, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot szilikagélén kromatografálva tisztítottuk, eluálószerként 1:1 térfogatarányú dietil-éter/hexán elegyet használtunk. A terméket tartalmazó frakciókat csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot preparatív vékonyréteg-kromatografálással tovább tisztítottuk, eluálószerként 30 térfogat% dietil-étert tartalmazó hexánt használtunk. Olaj formájában 0,2 g XX.65. számú vegyületet kaptunk.

NMR spektrum adatai: 2,50 (2H, m), 3,3 (2H, t), 4,204,40 (1H, m), 6,50 (1H, s), 9,37 (1H, s).

XX.10. példa

3-(4,4-Difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-propil-1,2,4-triazin (XX.28. számú vegyület) előállítása a XX.27. számú vegyületből

0,2 g XX.27. számú vegyület és 5 cm³ diklór-metán elegyéhez keverés közben, 5 °C-on 1,282 g (2 ekvivalens) 3-klór-perbenzoesavat adtunk. Az elegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyet telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal elbontottuk, és a terméket diklór-metánnal kivontuk. A szerves fázist elválasztottuk, telített vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. az olajos maradékot szilikagélen kromatografáltuk, eluálószerként 7:3 térfogatarányú hexán/etil-acetát elegyet használtunk. Olajos anyagként 0,187 g XX.28. számú vegyületet kaptunk. M⁺ = 277.

NMR spektrum adatai: 1,0–1,1 (3H, t), 1,8–1,95 (2H, m), 2,6–2,7 (2H, m), 2,9–3,0 (2H, t), 3,7–3,8 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m), 9,3 (1H, s).

A fenti eljárással, 1,75 ekvivalens oxidálószer használva a következő vegyületeket is előállítottuk:

(i) A XX.52. számú vegyületből 3-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-metil-1,2,4-triazint (XX.53. számú vegyület, olaj, M⁺ = 233) és 3-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-5-metil-1,2,4-triazint (XX.54. számú vegyület, olaj, M⁺ = 250) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: szulfonil-vegyület: 2,35–2,7 (2H, m), 2,75 (3H, s), 3,2–3,4 (2H, m), 4,2–4,35 (1H, m), 9,25 (1H, s); szulfonil-vegyület: 2,6–2,7 (2H, m), 2,8 (3H, s), 3,7–3,8 (2H, t), 4,25–4,4 (1H, m), 9,35 (1H, s).

(ii) A XX.116. számú vegyületből 3-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-6-metil-1,2,4-triazint (XX.117. számú vegyület, olaj, M⁺ = 234) és 3-(4,4-difluor-but-3-enil-szulfonil)-6-metil-1,2,4-triazint (XX.118. számú vegyület, olaj, M⁺ = 250) állítottunk elő. NMR spektrum adatai: szulfonil-vegyület: 2,3–2,75 (2H, m), 2,85 (3H, s), 3,2–3,4 (2H, m), 4,15–4,3 (1H, m), 8,7 (1H, s); szulfonil-vegyület: 2,6–2,7 (2H, m), 2,9 (3H, s), 3,65–3,75 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m), 8,75 (1H, s).

XXI.1. példa

2-(4,4-Difluor-but-3-enil-tio)-1,3,5-triazin (XXI.1. számú vegyület) előállítása

0,9 g (4,4-difluor-but-3-enil)-tiokarbamid-(4-metil-benzolszulfonát-só), 0,216 g 1,3,5-triazin és 20 cm³ etanol elegyét 4 órán át visszafolytatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, és az oldószert lepároltuk. A szilárd maradékot hexánnal eldörzsöltük, és a hexános oldatot csökkentett nyomáson bepároltuk. Olaj formájában 0,4 g XXI.1. számú vegyületet kaptunk, M⁺ = 203. NMR spektrum adatai: 2,45 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,20–4,40 (1H, m), 8,82 (2H, s).

1. példa

Kártevőirtó hatás vizsgálata

Az (I) általános képletű vegyületek kártevőirtó hatását a B. táblázatban felsorolt rovarkártevőkön vizsgáltuk. Amennyiben más nem közlünk, a kártevőket 500 ppm hatóanyagot tartalmazó folyékony készítménnyel kezeltük. A készítménnyel előállítása során a hatóanyagot 50:50 térfogatarányú aceton/etanol elegyben oldottuk, és az oldatokat 0,05 tömeg% Synperonic

NP8 nedvesítőszeret tartalmazó vízzel a kívánt végső hatóanyag-tartalomra hígítottuk.

A hatásvizsgálatot minden kártevő esetén lényegében azonosan végeztük úgy, hogy a kártevőket hordozóközegre vittük fel, és a hordozóközeg, illetve a hordozóközeg és a kártevőket a hatóanyagot tartalmazó kompozícióval kezeltük. A kártevők pusztulásának mértékét rendszerint a kezelés után 13 nappal határoztuk meg.

A vizsgálatokba bevont kártevőket és a vizsgálatok körülményeit a B. táblázatban foglaljuk össze. A B. táblázatban alkalmazott „kontakt” megjelölés azt jelenti, hogy a hordozóanyagot és a kártevőt egyaránt kezeltük a készítménnyel, míg a „maradék” megjelölés azt jelenti, hogy csak a hordozóanyagot kezeltük a készítménnyel a kártevők felvitele előtt.

A vizsgálatok eredményeit az A. táblázatban közöljük. Az A. táblázatban a pusztulás mértékét A, B és C betűjelzéssel jelöltük, ahol az A jelzés 40%-osnál kisebb mértékű pusztulást, a B jelzés 40–79%-os pusztulást, a C jelzés pedig 80–100%-os pusztulást jelent. A vízszintes vonal – azt jelenti, hogy a vegyületet nem vizsgáltuk, vagy nem kaptunk értékelhető eredményt.

A táblázat

A vegyület sorszáma	A pusztulás mértéke					
	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
II.1.	B	A	A	A	A	–
II.2.	C	C	A	A	A	–
II.3.	A	A	A	A	A	–
II.4.	A	A	A	A	A	–
II.5.	A	C	A	A	A	–
II.6.	C	A	A	A	A	–
II.7.	A	A	A	B	A	–
II.8.	C	C	A	C	B	–
II.9.	B	C	A	A	A	–
III.1.	A	C	A	A	A	B
III.2.	C	C	A	C	A	–
III.3.	A	C	A	A	A	–
III.4.	A	A	A	A	A	–
III.5.	A	A	A	A	A	–
III.6.	A	A	A	C	A	–
III.7.	A	A	A	B	A	–
III.8.	A	A	A	A	A	–
III.9.	B	C	A	A	A	–
III.10.	A	C	A	B	A	–
III.11.	A	A	A	A	A	–

A táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	A pusztulás mértéke					
	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
III.12.	B	A	A	A	A	–
IV.1.	C	C	A	C	B	C
IV.2.	C	C	A	C	B	C
IV.3.	C	C	A	B	A	B
IV.7.	C	C	A	C	A	–
IV.8.	C	C	A	C	A	–
IV.9.	C	C	A	C	A	–
IV.10.	C	C	–	B	A	–
IV.23.	C	C	A	C	B	–
IV.24.	C	C	A	A	A	–
IV.26.	C	C	A	A	A	–
V.2.	C	C	A	C	°C	–
V.12.	C	C	A	C	A	–
V.15.	C	C	A	A	A	–
VI.1.	A	C	A	A	A	–
VI.4.	A	A	A	A	A	–
VI.5.	C	C	A	A	A	–
VI.6.	C	A	A	A	A	–
VI.13.	B	C	–	A	A	–
VI.14.	C	C	–	A	A	–
VI.15.	A	C	–	A	A	–
VI.16.	C	C	–	B	A	–
VI.18.	C	C	A	B	A	C
VI.19.	C	C	B	B	A	A
VI.20.	C	C	A	A	A	C
VI.25.	C	C	A	B	A	–
VI.31.	C	C	A	A	A	–
VI.32.	C	C	A	A	A	–
VI.36.	C	A	A	A	A	–
VI.37.	C	C	A	A	A	–
VI.38.	C	C	A	A	A	–
VI.40.	C	C	A	C	A	–
VII.1.	C	C	B	A	A	B
VII.2.	C	C	A	C	B	–
VII.3.	C	A	A	B	A	–
VII.4.	A	B	A	A	A	–

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

A vegyület sorszáma	A pusztulás mértéke					
	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
VII.6.	C	C	A	B	A	–
VII.7.	C	C	A	C	A	–
VII.8.	C	C	A	A	A	–
VII.9.	C	C	A	B	A	–
VII.10.	C	B	A	B	A	–
VII.11.	C	C	A	B	A	–
VII.13.	C	C	A	B	A	–
VII.14.	C	C	A	A	A	–
VII.15.	C	C	A	B	A	–
VII.16.	C	C	A	A	A	–
VII.17.	C	C	A	A	A	C
VII.21.	B	C	A	A	A	–
VII.23.	A	B	A	A	A	–
VII.24.	A	C	A	A	A	–
VII.25.	C	C	A	C	A	–
VII.26.	C	C	A	B	A	–
VII.27.	C	C	–	A	A	–
VII.28.	C	C	–	A	A	–
VII.32.	C	C	A	C	A	–
VII.36.	C	C	A	B	A	–
VII.41.	C	C	A	C	A	–
VII.43.	C	C	A	B	A	–
VII.45.	C	C	A	C	A	–
VII.47.	C	C	A	C	A	–
VII.52.	C	C	A	A	B	–
VII.53.	C	C	A	A	A	–
VII.56.	C	C	A	C	A	–
VII.82.	C	C	A	B	A	–
VII.83.	A	C	–	C	A	–
VII.84.	A	C	–	A	A	–
VII.90.	C	C	A	B	A	–
VII.94.	C	C	A	C	A	–
VII.98.	C	C	A	C	A	–
VII.102.	A	A	A	A	A	–
VII.114.	C	A	A	A	A	–
VII.115.	C	A	A	A	A	–
VII.116.	B	A	A	A	A	–

A táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	A pusztulás mértéke					
	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
VII.128.	C	C	A	A	A	–
VII.130.	C	C	–	A	A	–
VII.134.	A	A	A	C	A	A
VIII.1.	C	C	A	B	A	–
VIII.2.	A	C	A	A	A	–
VIII.3.	C	C	A	B	A	–
VIII.4.	A	A	A	A	C	–
VIII.5.	C	C	A	C	A	C
VIII.7.	C	C	A	A	A	–
VIII.8.	C	A	A	A	A	–
VIII.9.	A	A	A	A	A	–
VIII.10.	C	C	A	A	A	–
VIII.11.	C	C	A	B	A	–
VIII.12.	C	C	A	B	A	–
VIII.13.	A	C	A	A	A	–
VIII.14.	C	C	A	A	A	–
VIII.15.	C	B	A	A	A	–
VIII.18.	C	C	A	A	A	–
VIII.19.	C	C	A	A	A	–
VIII.20.	C	C	A	A	A	–
VIII.21.	A	A	A	A	A	–
VIII.22.	C	C	A	A	A	–
VIII.23.	C	C	A	A	C	–
VIII.24.	C	C	A	A	B	–
VIII.27.	C	C	A	B	A	–
VIII.28.	A	C	A	A	A	–
VIII.29.	C	C	A	C	A	–
VIII.30.	A	C	A	A	A	–
VIII.31.	C	C	A	A	A	–
VIII.32.	B	C	A	A	A	–
VIII.33.	C	C	A	A	A	–
VIII.34.	B	B	A	A	A	–
VIII.36.	C	C	A	A	A	–
VIII.52.	A	C	–	A	A	–
VIII.53.	A	C	A	A	A	–
VIII.58.	C	C	A	C	A	–

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

A vegyület sorszáma	A pusztulás mértéke					
	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
VIII.59.	C	C	A	A	A	–
VIII.61.	C	C	A	A	A	–
VIII.63.	A	A	A	A	C	–
VIII.64.	C	C	A	A	A	–
VIII.65.	A	B	–	A	A	–
VIII.66.	A	A	A	A	A	–
VIII.67.	A	A	A	A	A	–
VIII.68.	C	C	A	A	A	–
VIII.151.	C	C	A	B	A	–
VIII.152.	C	C	–	A	A	–
IX.31.	C	C	A	A	A	–
IX.33.	A	A	A	A	A	–
IX.34.	B	C	A	A	A	–
IX.36.	A	C	A	A	A	–
IX.37.	C	C	A	A	B	–
IX.40.	A	A	A	A	A	–
IX.42.	A	A	A	A	A	–
IX.55.	C	A	A	A	A	–
IX.61.	A	C	A	A	A	–
IX.73.	C	C	A	A	C	–
IX.75.	C	C	A	A	A	–
IX.82.	C	C	A	C	B	–
IX.84.	C	A	A	C	A	–
IX.124.	C	A	A	A	A	–
IX.126.	A	A	A	A	A	–
X.3.	C	C	A	C	C	–
X.26.	C	C	A	C	A	–
X.32.	C	A	A	A	A	–
XI.5.	C	C	A	C	C	C
XI.9.	A	A	A	A	A	–
XI.11.	C	C	A	C	A	–
XI.23.	C	C	A	C	A	–
XI.24.	A	C	A	A	A	–
XI.25.	C	C	A	B	A	–
XI.30.	A	C	A	A	A	–
XI.31.	A	C	A	A	A	–
XI.34.	C	C	A	B	A	–

A táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	A pusztulás mértéke					
	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
XI.35.	C	C	A	C	A	–
XI.36.	C	C	A	C	A	–
XI.38.	C	C	A	C	A	–
XI.40.	C	C	A	A	A	C
XI.87.	C	C	A	C	A	–
XI.102.	B	C	A	A	A	–
XI.108.	B	C	A	B	A	–
XI.109.	C	A	A	C	B	–
XI.110.	C	C	A	B	A	–
XI.125.	C	C	A	C	A	–
XI.127.	C	C	A	B	B	B
XII.1.	C	C	A	C	B	–
XII.3.	C	C	A	C	C	B
XII.4.	C	C	A	B	A	C
XII.5.	C	C	A	A	A	B
XII.8.	C	C	A	A	A	–
XII.9.	A	B	A	B	A	–
XII.11.	C	C	A	B	A	–
XII.12.	C	C	A	B	A	–
XII.13.	C	C	A	B	A	–
XII.14.	C	C	A	C	A	–
XII.15.	C	C	A	A	A	–
XII.19.	C	C	A	A	B	–
XII.23.	C	C	A	C	A	–
XII.25.	C	C	A	C	A	–
XII.26.	C	C	A	B	A	–
XII.27.	C	C	A	A	A	–
XII.28.	C	C	A	C	A	–
XII.29.	C	C	A	C	A	–
XII.30.	C	C	A	B	A	–
XII.31.	C	C	A	A	A	–
XII.32.	C	C	A	C	A	–
XII.33.	C	C	A	C	A	–
XII.35.	C	C	A	A	A	–
XII.49.	C	C	A	C	A	–
XII.51.	C	C	A	C	A	–

	A vegyület sorszáma	A pusztulás mértéke					
		TU	MPa	MD	HV	SE	DB
5	XII.54.	C	C	A	C	A	–
	XII.55.	C	A	A	C	A	–
	XII.68.	C	A	A	A	A	–
10	XII.128.	C	C	A	B	C	–
	XII.129.	C	C	A	C	A	–
	XII.130.	B	C	A	A	A	–
15	XII.131.	C	C	A	C	A	–
	XII.132.	C	C	A	B	C	–
	XII.133.	C	C	A	A	A	–
20	XII.134.	C	C	A	C	B	–
	XII.142.	C	C	A	C	A	–
	XII.143.	C	B	A	A	A	–
25	XII.144.	C	C	A	B	A	–
	XII.145.	C	C	A	C	A	–
	XII.146.	B	C	A	A	A	–
30	XII.147.	C	C	A	A	A	–
	XII.148.	C	C	A	C	A	–
	XIII.1.	C	A	A	B	A	–
35	XIII.2.	C	C	A	C	A	–
	XIII.3.	C	C	A	B	A	–
	XIII.4.	C	C	A	A	A	–
40	XIII.6.	C	A	A	C	A	–
	XIII.7.	C	C	A	C	A	–
	XIII.9.	C	C	A	C	A	–
45	XIII.10.	C	C	A	B	A	–
	XIII.11.	C	C	A	A	A	–
	XIII.14.	A	A	A	A	A	–
50	XIII.15.	C	C	A	A	A	–
	XIII.16.	C	A	A	B	A	–
	XIII.17.	C	C	A	C	A	–
55	XIII.18.	C	C	A	B	A	–
	XIII.20.	C	C	A	B	A	–
	XIII.24.	C	C	A	B	A	–
60	XIII.27.	C	A	A	C	A	–
	XIII.28.	C	C	A	B	A	–
	XIII.29.	C	C	A	B	A	–
	XIII.40.	C	C	A	C	A	B

A táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	A pusztulás mértéke					
	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
XIII.41.	C	C	A	C	A	–
XIII.42.	C	C	A	C	A	–
XIII.45.	C	C	A	A	A	–
XIII.63.	A	A	A	A	A	B
XIII.64.	C	C	A	C	A	–
XIII.65.	C	C	A	C	A	–
XIII.66.	C	C	A	B	A	–
XIII.69.	C	B	A	B	A	–
XIII.70.	A	C	A	B	A	A
XIII.101.	C	C	A	A	A	–
XIII.110.	C	C	A	C	A	C
XIII.114.	C	C	A	C	A	–
XIII.115.	C	C	A	C	A	–
XIII.116.	A	C	A	C	A	–
XIII.117.	C	C	B	A	B	B
XIII.119.	B	C	C	C	A	C
XIII.122.	C	C	A	A	A	–
XIII.124.	C	C	B	B	A	B
XIII.133.	C	C	A	C	A	C
XIII.134.	C	C	A	B	A	B
XIII.143.	C	A	A	C	A	–
XIV.1.	C	C	A	C	A	C
XV.1.	C	C	A	C	C	C
XVI.1.	A	C	A	C	B	–
XVI.2.	A	A	A	A	A	–
XVI.3.	C	A	A	C	A	–
XVI.5.	C	C	A	C	B	–
XVI.6.	C	C	A	C	A	–
XVI.7.	A	A	A	A	A	–
XVI.8.	C	C	A	C	A	–
XVI.9.	C	B	A	A	A	–
XVI.10.	C	C	A	C	B	C
XVI.11.	A	B	A	A	A	A
XVI.12.	C	C	A	A	C	–
XVI.13.	A	A	A	A	A	–
XVI.14.	A	A	A	A	A	–

	A vegyület sorszáma	A pusztulás mértéke					
		TU	MPa	MD	HV	SE	DB
5	XVI.15.	B	C	A	A	A	–
	XVI.16.	C	C	A	A	A	–
	XVI.17.	C	C	A	A	A	–
10	XVI.18.	C	C	A	A	A	–
	XVI.19.	C	A	A	A	A	B
	XVI.20.	A	A	A	A	A	–
15	XVI.21.	C	C	A	C	A	–
	XVI.22.	C	A	A	B	A,	–
	XVI.23.	A	A	A	B	A,	–
20	XVI.24.	C	C	A	B	A,	–
	XVII.1.	C	C	A	A	A	C
	XVII.2.	C	C	A	A	A	C
25	XVII.3.	B	B	C	C	C	C
	XVII.4.	C	C	A	A	A	B
	XVII.5.	C	C	A	A	A	B
30	XVII.6.	A	A	A	A	A	A
	XVII.7.	C	C	A	A	A	C
	XVIII.1.	C	C	A	C	A	C
35	XVIII.3.	A	C	B	A	A	C
	XVIII.4.	C	C	A	A	C	C
	XVIII.7.	A	A	A	A	A	C
40	XVIII.10.	C	C	A	B	A	–
	XVIII.13.	C	C	A	C	C	–
	XVIII.14.	C	C	A	A	A	–
45	XVIII.15.	C	C	A	B	A	–
	XVIII.16.	C	C	A	B	B	–
	XIX.1.	C	C	B	C	A	C
50	XX.4.	C	B	A	C	A	C
	XX.15.	C	A	A	A	A	–
	XX.27.	C	C	A	B	A	–
55	XX.28.	C	C	A	A	B	–
	XX.30.	C	C	A	A	A	–
	XX.52.	C	C	A	B	A	–
60	XX.53.	C	C	A	C	A	–
	XX.54.	C	C	A	B	A	–
	XX.65.	C	C	A	A	A	–
60	XX.98.	C	C	A	A	A	–

A táblázat (folytatás)

A vegyület sorszáma	A pusztulás mértéke					
	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
XX.109.	C	C	A	C	A	–
XX.110.	C	C	A	A	A	–
XX.116.	C	C	A	B	A	–
XX.117.	C	C	A	C	A	–
XX.118.	C	C	A	C	A	–
XX.137.	C	C	A	B	A	–
XX.205.	C	C	A	C	A	–

5

10

15

A vegyület sorszáma	A pusztulás mértéke					
	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
XX.218.	C	C	A	C	A	–
XX.221.	C	C	A	C	A	–
XX.226.	C	A	A	C	C	–
XX.227.	C	C	B	A	A	A
XX.231.	C	C	A	C	A	–
XX.247.	C	C	A	C	A	–
XX.251.	C	C	A	A	A	B
XXXI.1.	C	C	B	A	A	A

B táblázat

A kártevő		Hordozóközeg/táplálék	A vizsgálat típusa	A vizsgálat időtartama (nap)
jele	neve			
TU	Tetranychus urticae (szövőatka)	Zöldbalevél	kontakt	3
MPa	Myzus persicae (zöld baracktetű)	kínai kellevél	kontakt	3
MD	Musca domestica (házi légy, kifejlett példányok)	gyapot/cukor	kontakt	2
HV	Heliothis virescens (dohányfűró bogár, lárvák)	szójalevél	maradék	5
SE	Spodoptera exigua (kis sereghernyő, lárvák)	gyapotlevél	maradék	5
DB	Diabrotica balteata (sávós uborkabogár, lárvák)	szűrőpapír/kukoricaszem	maradék	2

2. példa

Kártevőirtó hatás vizsgálata

A találmány szerinti vegyületek kártevőirtó hatását négy rovarfaján, különböző felviteli arányoknál vizsgáltuk. Az eredményeket a C. táblázatban közöljük. A TU (*Tetranychus urticae*, kontakt), MPa (*myzus persicae*, kontakt) és DB (*Diabrotica balteata*, kontakt), jelű vizsgálatokat az 1. példában és a B. táblázatban ismertetett körülmények között végeztük. Az egyes vizsgálatoknál alkalmazott felviteli arányokat a C. táblázat fejlécén tüntettük fel.

Az MPb jelű vizsgálatot (*Myzus persicae*, szisztemikus) a következőképpen végeztük:

A vegyületek felfelé irányuló szisztemecitását baracktetűvel (*Myzus persicae*) szemben vizsgáltuk. A vizsgálatokhoz 23 hetes, körülbelül 2×1 cm méretű, első, valódi levelet hordozó, Cherrybelle fajtájú retek növényeket használtunk. A növényeket környező talajt 10 ppm, illetve 2,5 ppm hatóanyag-tartalmú készítménnyel kezeltük. A növényekről eltávolítottuk a szikleveleket, a hajtást és az első valódi levelet. A talajt átlátszó fedéllel borítottuk. Kezelés előtt 1 nappal minden egyes növényre 12–18 kifejlett tetvet vittünk fel. A kezelés napján a tetvek kiszökésének megakadályozására minden egyes cserepet zárószalaggal ellátott, 250 cm³ űrtartalmú műanyag cserepbe helyeztünk. Minden egyes cserepre 10 cm³ vizes vegyszeroldatot vittünk fel [az oldat 1 térfogat% 1:1 arányú etanol/aceton keveréket és

0,01 tömeg% Synperonic NP8-at (gyártja az ICI Chemicals and Polymers, Nagy-Britannia)] tartalmazott. Minden kezelést három ismétlésben végeztünk. A kezelt növényeket állandó klímájú kamrába (hőmérséklet: 20 °C, relatív páratartalom: 60%, fotoperiódus: 16 óra) helyeztük, és a kezelés után 3 és 5 nappal meghatároztuk a tetvek pusztulásának mértékét.

A gyökércsomó-nematóda (*Meloidogyne incognita*, MI) elleni aktivitást a következőképpen vizsgáltuk: 2 hetes Telegraph fajtájú uborkanövényekre öntözőlé formájában felvittük a vizsgálandó hatóanyagot, és a talajt nematódákkal fertőztük meg. A növényekre 10 cm³ vizes hatóanyagoldatot (az oldat 1 térfogat% 1:1 térfogatarányú etanol/aceton elegyet és 0,05 tömeg% Synperonic NP8-at [gyártja az ICI Chemicals And Polymers, Nagy-Britannia) tartalmazott] vittünk fel. Az oldat hatóanyag-tartalmát úgy választottuk meg, hogy a hatóanyag végső koncentrációja a talajban 2 ppm legyen. Minden egyes kezelést kétszer ismételtünk meg. 48 órával a kezelés után az uborkanövényeket 2 cm³ nematóda-szuszenzióval (a szuszenzió cm³-enként 350 frissen kikelt fiatal nematódát tartalmazott) fertőztük meg. A növényeket 9 napig 25 °C-ra felfűtött, 16 óra fotoperiódusú térben tartottuk. Ezután megszámláltuk a növények gyökerein képződött csomókat, és az adatokat a kezeltlen, megfertőzött kontrollokon észleltekhöz viszonyítottuk. Az eredményeket a C. táblázatban a csomók számának %-os csökkenéseként adtuk meg.

Az egyéb vizsgált kártevőkkel szemben elért eredményeket a C táblázatban pusztulási %-ban adtuk meg. A C táblázatban szereplő vízszintes vonalak (–) azt jelentik, hogy a vegyületet nem vizsgáltuk, vagy a vegyülettel nem értünk el értékelhető eredményt.

C táblázat

A vegyület száma	Aktivitás, %						
	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MP b2,5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
II.1.	–	–	–	–	1	–	95
II.2.	88	–	–	–	100	–	100
II.3.	–	–	–	–	–	–	0
II.4.	–	–	–	–	4	–	96
II.5.	–	–	–	–	–	–	96
II.6.	39	–	–	–	–	–	88
II.7.	–	–	–	–	4	–	98
II.8.	74	–	24	–	100	–	97
II.9.	–	–	58	–	100	–	98
III.1.	–	–	5	–	–	–	98
III.2.	60	–	58	–	97	–	93
III.3.	–	–	8	–	41	–	83
III.4.	–	–	–	–	–	–	0
III.5.	–	–	–	–	–	–	30
III.6.	–	–	–	–	–	–	47
III.7.	–	–	–	–	–	–	48
III.8.	–	–	–	–	–	–	0
III.9.	–	7	–	–	–	–	88
III.10.	–	8	–	–	–	–	51
III.11.	–	–	–	–	–	–	0
III.12.	–	–	–	–	–	–	0
IV.1.	100	–	66	92	–	80	0
IV.2.	94	–	82	84	–	17	0
IV.3.	60	–	8	100	–	–	96
IV.7.	100	100	–	–	100	–	100
IV.8.	92	–	81	–	23	–	0
IV.9.	93	–	81	–	50	–	0
IV.10.	–	–	–	–	–	–	11
IV.23.	–	–	–	97	–	–	99
IV.24.	–	–	–	–	–	–	88
V.2.	100	–	84	–	55	–	0
V.6.	–	–	–	–	–	–	72
V.12.	100	–	100	–	10	–	0
V.15.	49	–	50	–	100	–	92
VI.1.	–	–	2	–	–	–	99

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

A vegyület száma	Aktivitás, %						
	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MP b2,5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
VI.4.	–	–	–	–	5	–	98
VI.5.	84	95	–	–	100	–	100
VI.6.	–	–	–	97	–	–	77
VI.13.	–	–	–	–	–	–	22
VI.14.	–	–	–	–	–	–	0
VI.15.	–	–	–	–	–	–	72
VI.16.	–	–	–	–	–	–	55
VI.18.	73	–	65	60	–	100	95
VI.19.	74	–	100	99	–	–	100
VI.20.	97	–	100	95	97	53	98
VI.25.	77	–	15	–	46	–	88
VI.32.	28	–	12	–	28	–	100
VI.36.	–	–	–	79	–	–	17
VI.37.	93	–	100	–	86	–	97
VI.40.	92	–	98	–	100	–	92
VII.1.	38	–	0	–	51	–	99
VII.2.	36	–	39	–	100	–	99
VII.3.	45	–	–	–	–	–	0
VII.4.	–	–	7	–	–	–	0
VII.6.	100	–	98	–	65	–	95
VII.7.	99	–	100	–	45	–	98
VII.8.	46	–	16	–	4	–	86
VII.9.	90	6	–	–	–	–	0
VII.10.	37	7	–	–	–	–	0
VII.12.	–	–	–	96	–	–	0
VII.14.	–	–	–	–	–	–	91
VII.15.	–	–	–	–	–	–	100
VII.16.	88	100	–	–	96	–	100
VII.17.	90	–	9	–	–	60	0
VII.22.	–	–	–	–	–	–	76
VII.23.	–	–	–	–	–	–	68
VII.24.	–	–	17	–	50	–	98
VII.25.	–	–	–	–	98	–	99
VII.26.	95	–	30	–	96	–	100
VII.27.	–	–	–	–	–	–	83
VII.28.	–	–	–	–	–	–	66
VII.32.	99	–	79	–	49	–	97
VII.36.	100	–	100	–	90	–	92
VII.41.	100	–	100	–	49	–	96
VII.43.	85	100	–	–	–	–	86
VII.45.	100	99	–	–	–	–	95

C táblázat (folytatás)

A vegyület száma	Aktivitás, %						
	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MP b2,5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
VII.47.	–	–	–	–	–	–	94
VII.52.	–	–	–	41	–	–	94
VII.53.	–	–	–	67	–	–	99
VII.56.	–	–	–	56	–	–	–
VII.83.	–	–	–	–	–	–	66
VII.84.	–	–	–	–	–	–	0
VII.90.	97	–	92	–	93	–	95
VII.94.	72	–	5	–	–	–	0
VII.98.	56	–	11	–	–	–	0
VII.102.	–	–	–	–	–	–	0
VII.114.	–	–	–	28	–	–	50
VII.115.	–	–	–	–	–	–	50
VII.116.	–	–	–	–	–	–	33
VII.128.	–	–	–	44	–	–	66
VII.130.	–	–	–	–	–	–	28
VII.134.	–	–	–	–	–	–	100
VII.1.	100	100	–	–	100	–	98
VIII.2.	–	93	–	–	98	–	99
VIII.3.	–	–	–	–	–	–	88
VIII.4.	–	–	–	18	–	–	39
VIII.5.	45	–	26	–	96	87	98
VIII.7.	43	90	–	–	90	–	100
VIII.8.	–	–	–	–	–	–	59
VIII.9.	–	–	–	–	–	–	65
VIII.10.	–	–	–	42	–	–	39
VIII.12.	–	–	–	–	–	–	48
VIII.13.	–	4	–	–	–	–	86
VIII.14.	–	–	–	–	–	–	90
VIII.15.	–	–	–	–	–	–	97
VIII.18.	97	100	–	–	–	–	94
VIII.19.	–	–	–	–	–	–	66
VIII.20.	–	–	–	4	–	–	0
VIII.21.	–	–	–	–	–	–	0
VIII.22.	–	–	–	–	–	–	72
VIII.23.	–	–	–	76	–	–	44
VIII.24.	–	–	–	0	–	–	50
VIII.27.	–	–	–	0	–	–	0
VIII.29.	–	–	–	–	–	–	11
VIII.30.	–	–	–	29	–	–	44
VIII.31.	–	–	–	–	–	–	49

A vegyület száma	Aktivitás, %						
	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MP b2,5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
VIII.32.	–	–	–	–	–	–	99
VIII.33.	–	–	–	–	–	–	0
VIII.34.	–	–	–	–	–	–	22
VIII.36.	–	–	–	–	–	–	66
VIII.52.	–	–	–	–	–	–	22
VIII.59.	–	–	–	–	–	–	65
VIII.61.	–	–	–	–	–	–	66
VIII.63.	–	–	–	–	–	–	99
VIII.64.	–	–	–	29	–	–	0
VIII.65.	–	–	–	48	–	–	72
VIII.66.	–	–	–	16	–	–	–
VIII.67.	–	–	–	–	–	–	0
VIII.151.	100	100	–	–	30	–	99
VIII.152.	–	–	–	–	–	–	33
IX.33.	–	–	–	0	–	–	44
IX.24.	–	–	–	0	–	–	94
IX.36.	–	–	–	2	–	–	0
IX.37.	–	–	–	–	–	–	61
IX.41.	–	–	–	30	–	–	50
IX.42.	–	–	–	9	–	–	72
IX.55.	–	–	–	–	–	–	83
IX.61.	–	–	–	86	–	–	61
IX.73.	–	–	–	100	–	–	72
IX.75.	–	–	–	–	–	–	99
IX.82.	91	100	–	–	–	–	3
IX.84.	87	–	–	–	100	–	97
IX.124.	–	–	–	–	–	–	65
IX.126.	–	–	–	–	–	–	94
IX.127.	–	–	–	–	–	–	50
X.3.	100	–	100	52	–	–	94
X.26.	–	–	–	82	–	–	88
X.32.	54	–	–	–	–	–	96
XI.5.	100	–	100	30	–	13	100
XI.9.	–	–	–	–	26	–	99
XI.11.	84	100	–	–	100	–	95
XI.23.	40	14	–	–	48	–	98
XI.24.	–	–	–	–	95	–	86
XI.25.	41	100	–	–	–	–	97
XI.30.	–	81	–	–	–	–	4
XI.31.	–	29	–	–	–	–	14
XI.34.	100	100	–	–	99	–	100

C táblázat (folytatás)

A vegyület száma	Aktivitás, %						
	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MP b2,5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
XI.35.	97	100	–	–	98	–	98
XI.36.	100	100	–	–	100	–	92
XI.38.	100	100	–	–	52	–	93
XI.40.	36	–	100	100	95	77	100
XI.87.	82	100	–	–	92	–	100
XI.102.	–	–	2	–	–	–	0
XI.108.	–	100	–	–	93	–	92
XI.109.	100	–	–	–	35	–	93
XI.110.	70	–	96	–	59	–	90
XI.125.	100	100	–	–	80	–	97
XI.127.	100	–	100	26	–	–	0
XII.1.	86	–	9	–	100	–	95
XII.3.	100	–	46	9	65	–	88
XII.4.	100	–	93	49	–	67	98
XII.5.	37	–	0	72	–	–	89
XII.8.	59	–	4	–	100	–	96
XII.9.	–	42	–	–	–	–	68
XII.11.	81	100	–	–	50	–	100
XII.12.	73	100	–	–	–	–	97
XII.13.	43	20	–	–	–	–	76
XII.14.	93	100	–	–	95	–	93
XII.15.	47	11	–	–	–	–	94
XII.19.	50	30	–	–	–	–	69
XII.23.	95	100	–	–	97	–	97
XII.25.	100	100	–	–	56	–	99
XII.26.	73	100	–	–	77	–	99
XII.27.	–	98	–	–	–	–	–
XII.28.	100	100	–	–	–	–	84
XII.29.	–	100	–	–	100	–	99
XII.30.	15	100	–	–	–	–	94
XII.31.	73	–	22	–	100	–	95
XII.32.	100	100	–	–	98	–	99
XII.33.	45	37	–	–	–	–	–
XII.35.	100	87	–	–	95	–	98
XII.49.	38	–	18	–	97	–	95
XII.51.	40	8	–	–	51	–	91
XII.54.	100	80	–	–	100	–	98
XII.55.	96	–	–	–	100	–	90
XII.68.	53	–	–	–	–	–	0

A vegyület száma	Aktivitás, %						
	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MP b2,5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
XII.128.	100	100	–	–	26	–	61
XII.129.	100	100	–	–	86	–	89
XII.130.	–	77	–	–	5	–	87
XII.131.	87	–	26	–	54	–	86
XII.132.	98	100	–	–	–	–	31
XII.133.	99	–	85	–	6	–	0
XII.134.	75	–	88	–	97	–	0
XII.142.	54	100	–	–	92	–	95
XII.143.	48	39	–	–	65	–	94
XII.144.	100	100	–	–	–	–	53
XII.145.	–	100	–	–	32	–	97
XII.146.	–	45	–	–	–	–	69
XII.147.	39	56	–	–	–	–	37
XII.148.	97	97	–	–	–	–	84
XIII.1.	35	–	–	–	–	–	89
XIII.2.	95	100	–	–	100	–	98
XIII.3.	79	84	–	–	88	–	99
XIII.4.	100	100	–	–	100	–	96
XIII.6.	79	–	–	–	96	–	100
XIII.7.	88	100	–	–	100	–	99
XIII.9.	91	–	100	–	18	–	93
XIII.10.	94	–	100	32	–	96	–
XIII.11.	94	–	83	–	96	–	92
XIII.14.	–	–	–	–	7	–	95
XIII.15.	43	77	–	–	–	–	94
XIII.16.	89	–	–	–	89	–	96
XIII.17.	74	100	–	–	100	–	97
XIII.18.	85	100	–	–	96	–	99
XIII.20.	94	–	90	–	48	–	0
XIII.24.	89	100	–	–	45	–	100
XIII.27.	69	–	–	–	77	–	99
XIII.28.	100	100	–	–	100	–	96
XIII.29.	95	100	–	–	100	–	97
XIII.40.	100	–	5	100	100	–	100
XIII.41.	100	–	95	–	100	–	96
XIII.42.	98	–	35	–	100	–	95
XIII.45.	81	–	44	–	91	–	97
XIII.63.	–	–	–	98	–	–	100
XIII.64.	85	–	97	–	98	–	97
XIII.65.	73	–	42	–	100	–	98
XIII.66.	100	93	–	–	–	–	31

C táblázat (folytatás)

A vegyület száma	Aktivitás, %						
	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MP b2,5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
XIII.69.	84	18	–	–	–	–	63
XIII.70.	–	–	22	–	–	–	0
XIII.101.	79	98	–	–	99	–	100
XIII.110.	100	–	64	27	–	79	94
XIII.114.	96	100	–	–	18	–	97
XIII.115.	97	100	–	–	45	–	91
XIII.116.	–	100	–	–	19	–	100
XIII.117.	100	–	100	77	–	–	100
XIII.119.	–	–	13	29	82	53	91
XIII.122.	95	100	–	–	35	–	100
XIII.124.	7	–	12	–	–	–	0
XIII.133.	100	–	100	100	–	50	100
XIII.134.	97	–	100	100	–	–	100
XIII.143.	–	–	–	–	–	–	41
XIV.1.	45	–	15	100	–	33	0
XV.1.	83	–	18	80	–	70	91
XVI.1.	–	34	–	–	–	–	50
XVI.2.	–	–	–	–	7	–	82
XVI.3.	59	–	–	–	97	–	94
XVI.5.	56	–	39	–	62	–	100
XVI.6.	88	97	–	–	96	–	100
XVI.7.	–	–	–	–	–	–	0
XVI.8.	42	100	–	–	–	–	89
XVI.9.	68	29	–	–	–	–	12
XVI.10.	100	–	65	100	–	53	100
XVI.11.	–	–	2	–	–	–	0
XVI.12.	20	18	–	–	–	–	81
XVI.13.	–	–	–	–	–	–	32
XVI.14.	–	–	–	–	–	–	0
XVI.15.	–	–	53	–	48	–	94
XVI.16.	100	100	–	–	–	–	94
XVI.17.	46	45	–	–	–	–	24
XVI.18.	25	48	–	–	–	–	43
XVI.19.	26	–	–	–	–	–	0
XVI.20.	–	–	–	–	–	–	42
XVI.21.	82	–	100	–	8	–	100
XVI.22.	44	–	–	–	–	–	41
XVI.23.	–	–	–	–	–	–	38
XVI.24.	81	100	–	–	85	–	97
XVII.1.	30	–	7	74	–	50	0

A vegyület száma	Aktivitás, %						
	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MP b2,5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
XVII.2.	24	–	1	–	–	27	0
XVII.3.	–	–	0	–	–	87	0
XVII.4.	11	–	0	–	–	–	0
XVII.5.	32	–	7	–	–	–	0
XVII.6.	–	–	–	–	–	–	0
XVII.7.	49	–	7	–	–	30	0
XVIII.1.	95	–	100	35	–	80	92
XVIII.3.	–	–	45	100	–	23	98
XVIII.4.	96	–	100	15	–	93	94
XVIII.7.	–	–	–	–	–	83	0
XVIII.10.	49	–	65	–	29	–	100
XVIII.13.	100	–	74	–	53	–	0
XVIII.14.	56	–	7	–	–	–	0
XVIII.15.	62	–	38	–	89	–	100
XVIII.16.	55	–	5	–	94	–	100
XIX.1.	100	–	15	30	–	100	82
XX.4.	91	–	71	8	–	97	0
XX.15.	100	–	–	–	94	–	100
XXS. 27.	69	96	–	–	91	–	100
XX.28.	31	85	–	–	–	–	73
XX.30.	69	100	–	–	91	–	99
XX.52.	632	–	100	–	93	–	96
XX.53.	97	100	–	–	92	–	100
XX.54.	43	3	–	–	–	–	61
XX.65.	52	34	–	–	–	–	47
XX.98.	85	–	–	–	95	–	100
XX.109.	50	100	–	–	100	–	99
XX.110.	77	100	–	–	95	–	99
XX.116.	68	–	71	–	98	–	96
XX.117.	100	98	–	–	96	–	100
XX.118.	34	7	–	–	–	–	21
XX.137.	47	–	100	–	94	–	95
XX.205.	79	100	–	–	–	–	94
XX.218.	81	100	–	–	–	–	97
XX.221.	42	–	79	–	92	–	99
XX.226.	94	–	–	–	100	–	97
XX.227.	86	–	51	100	–	–	100
XX.231.	88	–	100	–	52	–	100
XX.247.	90	100	–	–	100	–	94
XX.251.	18	–	79	26	–	–	0
XXI.1.	28	–	0	–	–	–	0

3. példa

Nematocid hatásspektrum vizsgálata

A találmány szerinti vegyületek nematocid hatásának spektrumát kontakt kísérletekben, talaj és gazdanövény jelenlétében vizsgáltuk. A legnagyobb aktivitást *Meloidogyne incognita*-val, *Globodera rostochiensis*-szel, *Pratylenchus brachyurusszal*, *Tylenchorhynchus claytonival*, *Hoplolaimus columbusszal* és *Radopholus similisszel* szemben tapasztaltuk. A vegyületek *Rotylenchulus reinformisszal* és *Belonolaimus longicaudatuszal* szemben is megfelelő aktivitást fejtettek ki.

A következő példákban a találmány szerinti vegyületek felvitelére alkalmas készítményeket ismertetünk. A hatóanyag mennyiségét tömegrész, tömeg% vagy g/l egységekben adtuk meg. A csillaggal (*) jelölt anyag-nevek védjegyek.

4. példa

Talajra felvihető granulátumok

Ismert módszerekkel, például impregnálással, bevonással, agglomerálással vagy extrudálással állítottuk elő a következő összetételű, talaj kezelésére alkalmas granulátumokat:

Impregnált granulátum:

Hatóanyag	5 tömeg%
Fagyanta	2,5 tömeg%
Gipszgranulátum (20–40 mesh méretű)	92,5 tömeg%

Bevont granulátum:

Hatóanyag	0,5 tömeg%
Solvesso* 200	0,4 tömeg%
Kalciumkarbonát-granulátum (30–60 mesh méretű)	99,1 tömeg%

Lassú hatóanyag-felszabadulású granulátum:

Hatóanyag	10 tömeg%
Poli(vinil-acetát)/vinil-klorid kopolimer latex	5 tömeg%
Attapulgitgranulátum	85 tömeg%

5. példa

Permetezéshez felhasználható készítmények

A permetezéshez felhasználható, használat előtt vízzel hígítandó készítmények például nedvesíthető porkészítmények, vízben diszpergálható granulátumok, szuszpenziós koncentrátumok, emulgeálható koncentrátumok, emulziók vagy mikrokapszulás szuszpenziók lehetnek, amelyek összetétele például a következő lehet:

Emulgeálható koncentrátum:

Hatóanyag	250 g/l
Kalcium-dodecil-benzol-szulfonát	50 g/l
Nonil-fenol-etoxilát	50 g/l
Alkil-benzol oldószer	ad 1 liter

Nedvesíthető porkészítmény:

Folyékony hatóanyag	40 tömeg%
Ligninszulfonát	
diszpergálószer	5 tömeg%

Szilícium-dioxid	25 tömeg%
Nátrium-lauril-szulfát	3 tömeg%
Porcelánföld (kaolin)	27 tömeg%

Mikrokapszulás szuszpenzió:

5	Folyékony hatóanyag	250 g/l
	Toluol-diizocianát	10 g/l
	Polimetilén-polifenil-izocianát	20 g/l
	Nonil-fenol-etoxilát	6 g/l
10	Ligninszulfonát	
	diszpergálószer	15 g/l
	Xantángumi	1 g/l
	Bentonit	10 g/l
	Proxel* (biocid anyag)	0,1 g/l
15	Nátrium-karbonát	5 g/l
	Víz	ad 1 liter

A mikrokapszulás szuszpenziókat permetezéshez vagy talajöntözéshez használhatjuk fel, vagy talajra felvihető, lassú hatóanyag-felszabadulású granulátumok előállításához közbelső termékeként alkalmazhatjuk.

Szuszpenziós koncentrátum:

	Szilárd hatóanyag	400 g/l
	Ligninszulfonát	
25	diszpergálószer	50 g/l
	Nátrium-lauril-szulfát	30 g/l
	Xantángumi	1 g/l
	Proxel* (biocid anyag)	0,1 g/l
	Bentonit	10 g/l
30	Víz	ad 1 liter

6. példa

Magvak kezelésére felhasználható készítmények

A következő összetételű készítményeket hagyományos berendezésekben magvakra vihetjük fel.

Száraz magkezelő szer:

	Hatóanyag	20 tömeg%
	Dodecil-benzol	3 tömeg%
	Rubine Toner színezék	2,7 tömeg%
40	Talkum	53,3 tömeg%
	Szilícium-dioxid	ad 100 tömeg%

Az 5. példában ismertetett szuszpenziós koncentrátumokat és mikrokapszulás szuszpenziókat nedves magkezelő koncentrátumokként is felhasználhatjuk.

7. példa

Elektrosztatikus permetezéssel felvihető készítmény

50	Hatóanyag	200 g/l
	N-Metil-pirrolidon	50 g/l
	Szójaolaj	120 g/l
	Solvesso* 200	ad 1 liter

55

8. példa

Csalétekként felhasználható készítmény

	Hatóanyag	0,25 tömeg%
	Kandicukor	99,65 tömeg%
	Butilezett hidrox-toluol	0,10 tömeg%

60

9. példa

Bóluszként felhasználható készítmény

Hatóanyag	1300 mg
Nátrium-keményítő-glikolát	300 mg
Mikrokristályos cellulóz	1200 mg
Laktóz	2920 mg
Poli(vinil-pirrolidon)	250 mg
Magnézium-sztearát	30 mg

10. példa

Injektálható szuszpenzióként felhasználható készítmény

Hatóanyag	40 mg
Nátrium-metabiszulfid	1 mg
Polysorbate 80	1 mg
Nátrium-metil-hidroxi-benzoát	2 mg
Víz	ad 1 ml

11. példa

Injektálható oldatként felhasználható készítmény

Hatóanyag	20 mg
Nátrium-citrát	6 mg
Citromsav	1 mg
Nátrium-klorid	7 mg
Klórkrezol	1 mg
Víz	ad 1 ml

12. példa

Orálisan adagolható szuszpenzió

Hatóanyag	100,0 g
Polysorbate 80	2,0 g
Xantángumi	5,0 g
Kolloid szilícium-dioxid	10,0 g
Metil-hidroxi-benzoát	1,5 g
Citromsav-monohidrát	10,0 g
Nátrium-citrát	10,0 g
Tisztított víz	ad 1000,0 ml

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. (I) általános képletű vegyületek és sóik – a képletben

n értéke 0, 1 vagy 2, és

R nitro-fenil-, 1,2,3-benzotriazin-4-il-, 1,3,5-triazin-2-il- vagy 4,5-dihidro-tiazol-2-il-csoportot, vagy egy (Q_1), (Q_2), (Q_3), (Q_4), (Q_5), (Q_6), (Q_7), (Q_8), (Q_9), (Q_{10}), (Q_{11}) vagy (Q_{12}) általános képletű csoportot jelent, és az utóbbi képletekben

R^a jelentése hidrogénatom vagy ciano-, formil-, hidroxi-imino-metil-, 1–6 szénatomos alkil-, 16 szénatomos hidroxi-alkil- vagy (1–6 szénatomos alkil)-karbonil-csoport, és

R^b hidrogénatomot jelent, vagy

R^a és R^b együtt a heterogyűrű szomszédos szénatomjaihoz kapcsolódó butadienilén-csoportot alkot,

R^c jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsoport, 1–6 szénatomos halogén-alkil-cso-

port, aminocsoport, adott esetben halogénatommal szubsztituált fenil-, furil- vagy tienilcsoport, (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti), vagy cianocsoporttal szubsztituált fenoxycsoport,

5 R^d jelentése hidrogénatom, halogénatom, nitro-, amino-, ciano-, halogén-szulfonil-, di(1–4 szénatomos alkil)-amino-szulfonil-, karboxil-, (1–6) szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport, vagy egy (1–6 szénatomos alkil)-szulfonil-csoporttal adott esetben szubsztituált karbamoilcsoport,

10 R^e jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy fenil-, nitro-, ciano-, karboxil- vagy 1–6 szénatomos alkil-csoport,

15 R^n jelentése hidrogénatom vagy fenil-, 1–6 szénatomos alkil-, 2–6 szénatomos alkenil-, 2–6 szénatomos halogén-alkenil- vagy (1–6 szénatomos alkil)-szulfonil-csoport, vagy

20 R^f jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsoport vagy (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport, vagy

R^n és az R^n csoportot hordozó gyűrűtag-nitrogénatommal szomszédos gyűrűtag-szénatomhoz kapcsolódó R^f együtt butadienilén-csoportot jelent,

25 R^g jelentése halogénatom, halogénatommal, 1–6 szénatomos alkoxycsoporttal vagy (A) általános képletű csoporttal (ahol n értéke a fenti) adott esetben szubsztituált 1–6 szénatomos alkilcsoport, 2–6 szénatomos alkenil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, 1–6 szénatomos alkil-tio-, pirazinil-, fenil-, nitro-fenil-csoport vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

30 R^h jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos alkil-tio-, 2–6 szénatomos alkenil-, 1–6 szénatomos halogén-alkil-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, piridil-, furil-, tienil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport,

35 egy vagy két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal adott esetben szubsztituált amino- vagy karbamoilcsoport, merkaptó-, 2–6 szénatomos alkenil-tio-, 3–6 szénatomos alkinil-tio-, (3–6 szénatomos cikloalkil)-(1–4 szénatomos alkil)-tio-csoport, a gyűrűben egy vagy két halogénatommal vagy egy trifluor-metil-, nitro-, amino-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkil-, hidroxi- vagy

40 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal adott esetben szubsztituált fenil-, fenil-(1–4 szénatomos alkil)- vagy 1–4 szénatomos alkil-tio-csoport, vagy (A) általános képletű csoport (ahol n értéke a fenti),

m értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4,

45 R^k jelentése halogénatom, ha m értéke 1, 2, 3 vagy 4, és abban az esetben, ha m értéke 1, akkor R^k jelentése még lehet nitro-, halogénezett 1–6 szénatomos alkil-, ciano-, karbox-amido-, karboxilcsoport, az alkil- vagy alkenilrészben adott esetben halogénezett (1–6 szénatomos alkil)-oxi-karbonil- vagy (2–6 szénatomos alkenil)-oxi-karbonil-csoport vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

55 R^l jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, fenilcsoport vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

60 R^m jelentése hidrogénatom vagy halogénatom,

R^o jelentése hidrogénatom, vagy

R^m és R^o együtt egy adott esetben halogénezett butadienilénecsoporthoz tartoznak,

R^p jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos halogén-alkil-, fenil-, hidroxil-, 1–6 szénatomos alkoxicsoporthoz vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

R^q jelentése hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, vagy

R^p és R^q együtt a triazingyűrű két szomszédos szénatomjához kapcsolódó tetrametilénecsoporthoz tartoznak, és X oxigénatomot vagy kénatomot jelent.

(Elsőbbség: 1995. 02. 27.)

2. Az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületek és sóik – a képletben

n értéke 0, 1 vagy 2, és

R egy (Q_5) általános képletű csoportot jelent, amelyben

R^e jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy fenil-, nitro-, ciano-, karboxil- vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport,

R^n jelentése hidrogénatom vagy fenil-, 1–6 szénatomos alkil- vagy (1–6 szénatomos alkil)-szulfonil-csoport, és

R^f jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsoport vagy (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport. (Elsőbbség: 1995. 01. 11.)

3. Az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületek és sóik a képletben

n értéke 0, 1 vagy 2, és

R nitro-fenil-, 1,2,3-benzotriazin-4-il-, 1,3,5-triazin-2-il- vagy egy (Q_1), (Q_2), (Q_3), (Q_4), (Q_5), (Q_6), (Q_7), (Q_8), (Q_9), (Q_{10}), (Q_{11}) vagy (Q_{12}) általános képletű csoportot jelent, és az utóbbi képletekben

R^a jelentése hidrogénatom vagy ciano-, formil-, 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos hidroxil-alkil- vagy (1–6 szénatomos alkil)-karbonil-csoport,

R^b hidrogénatomot jelent,

R^c jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsoport, 1–6 szénatomos halogén-alkil-csoport, aminocsoport, adott esetben halogénatommal szubsztituált fenil-, furil- vagy tienilcsoport, (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti), vagy cianocsoporttal szubsztituált fenoxycsoport,

R^d jelentése hidrogénatom, halogénatom, nitro-, amino-, ciano-, halogén-szulfonil-, di(1–4 szénatomos alkil)-amino-szulfonil-, karboxil-, (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport, vagy egy (1–6 szénatomos alkil)-szulfonil-csoporttal adott esetben szubsztituált karbamoilcsoport,

R^e jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy fenil-, nitro-, ciano-, karboxil- vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport,

R^n jelentése 16 szénatomos alkilcsoport,

R^f jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsoport vagy (16 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport, vagy

R^g jelentése halogénatom, halogénatommal, 1–6 szénatomos alkoxicsoporthoz vagy (A) általános képletű csoporttal (ahol n értéke a fenti) adott esetben szubsztituált 1–6 szénatomos alkilcsoport, 2–6 szénatomos alkenil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, 1–6 szénatomos alkil-tio-, pirazinil-, fenil-, nitro-fenil-csoport

vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

R^h jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos alkil-tio-, 2–6 szénatomos alkenil-, 1–6 szénatomos halogén-alkil-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, piridil-, furil-, tienil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoport, egy vagy két 1–4 szénatomos alkilcsoporttal adott esetben szubsztituált amino- vagy karbamoilcsoport, merkaptó-, 2–6 szénatomos alkenil-tio-, 3–6 szénatomos alkinil-tio-, a gyűrűben egy vagy két halogénatommal vagy egy trifluor-metil-, nitro-, amino-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkil-, hidroxil- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthoz adott esetben szubsztituált fenil-, fenil- (1–4 szénatomos alkil)- vagy fenil-(1–4 szénatomos alkil)-tio-csoport, vagy (A) általános képletű csoport (ahol n értéke a fenti),

m értéke 0, 1 vagy 2,

R^k jelentése halogénatom, ha m értéke 1 vagy 2, és abban az esetben, ha m értéke 1, akkor R^k jelentése még lehet nitro-, halogénezett 1–6 szénatomos alkil-, ciano-, karboxamido-, karboxilcsoport, az alkil- vagy alkenilrészben adott esetben halogénezett (1–6 szénatomos alkil)-oxi-karbonil- vagy (2–6 szénatomos alkenil)-oxi-karbonil-csoport vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

R^l jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, fenilcsoport vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

R^m jelentése hidrogénatom vagy halogénatom,

R^o jelentése hidrogénatom,

R^p jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos halogén-alkil-, fenil-, hidroxil-, 1–6 szénatomos alkoxicsoporthoz vagy (A) általános képletű csoport (amelyben n értéke a fenti),

R^q jelentése hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, és

X oxigénatomot vagy kénatomot jelent, de ha R (Q_1) csoportot jelent, akkor X csak kénatom lehet. (Elsőbbség: 1994. 03. 10.)

4. Eljárás az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületek és sóik előállítására – a képletben n és R jelentése az 1. igénypontban megadott –, azzal jellemezve, hogy

(a) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítása esetén, amelyekben n értéke 0, egy (XXIII) általános képletű vegyületet – a képletben R jelentése az 1. igénypontban megadott – egy (XXIV) általános képletű vegyülettel – a képletben L kiegészítő csoportot jelent – reagáltatunk, vagy

(b) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítása esetén, amelyekben n értéke 0, egy (XXVII) általános képletű vegyületet – a képletben R jelentése az 1. igénypontban megadott, és L kiegészítő csoportot jelent – egy (XXVIII) képletű vegyülettel reagáltatunk, vagy

(c) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítása esetén, amelyekben n értéke 0, egy (XXX) képletű diszulfid-vegyületet egy (XXIX) általános képletű aminovegyület – a képletben R jelentése az 1. igénypont szerinti – diazo-származékával reagáltatunk, vagy

(d) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítása esetén, amelyekben n értéke 0, egy $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{-CHYCF}_2\text{Br}$ általános képletű vegyületet – a képletben R jelentése az 1. igénypont szerinti és Y hidrogénatomot vagy fluoratomot jelent – defluorbrómozunk vagy dehidrobrómozunk, vagy

(e) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítása esetén, amelyekben n értéke 0 és R (Q_{12}) általános képletű csoportot jelent, ahol R^p és R^q jelentése az 1. igénypont szerinti, egy R^pCOCOR^q általános képletű 1,2-dikarbonil-vegyületet – a képletben R^p és R^q jelentése az 1. igénypont szerinti – 4-bróm-1,1-difluor-but-1-én és tioszemikarbazid reakciótermékével reagáltatunk, vagy

(f) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyekben n értéke 1 vagy 2, és R jelentése az 1. igénypontban megadott, egy megfelelően szubsztituált (I) általános képletű vegyületet, amelyben n értéke 0, oxidálunk,

és kívánt esetben egy kapott (I) általános képletű vegyületet a funkciós csoportok átalakításával más (I) általános képletű vegyületté alakítunk, és/vagy

kívánt esetben egy (I) általános képletű vegyületet sójává alakítunk, vagy egy só formájában kapott (I) általános képletű vegyületből felszabadítjuk az (I) általános képletű vegyületet.

(Elsőbbség: 1995. 02. 27.)

5. A 4. igénypont szerinti eljárás a 2. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületek és sóik előállítására – a képletben n és R jelentése a 2. igénypontban megadott, *azzal jellemezve*, hogy az (a)(d) és (f) eljárásban a megfelelően szubsztituált kiindulási anyagokat használjuk, majd kívánt esetben egy így kapott (I) általános képletű vegyületet a 4. igénypont szerint más (I) általános képletű vegyületté, sóvá, vagy a sóként kapott (I) általános képletű vegyületet szabad (I) általános képletű vegyületté alakítjuk.

(Elsőbbség: 1995. 01. 11.)

6. A 4. igénypont szerinti eljárás a 3. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületek és sóik előállítására – a képletben n és R jelentése a 3. igénypontban megadott, *azzal jellemezve*, hogy az (a)(f) eljárásban a megfelelően szubsztituált kiindulási anyagokat használjuk, majd kívánt esetben egy így kapott (I) általános képletű vegyületet a 4. igénypont szerint más (I) általános képletű vegyületté, sóvá, vagy a sóként kapott (I) általános képletű vegyületet szabad (I) általános képletté alakítjuk.

(Elsőbbség: 1994. 03. 10.)

7. Nematóda-, rovar- vagy atkairtó készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületet vagy sóját tartalmazza, mezőgazdaságilag alkalmazható hordozóanyaggal vagy hígítószerrel együtt.

(Elsőbbség: 1995. 02. 27.)

8. A 7. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy felületaktív anyagot is tartalmaz.

(Elsőbbség: 1995. 02. 27.)

9. A 7. vagy 8. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy további ismert hatóanyagot, éspedig egy inszekticid, fungicid, baktericid, akaricid vagy más biológiailag aktív vegyületet is tartalmaz.

(Elsőbbség: 1995. 02. 27.)

10. A 7–9. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként egy a 2. igénypontban meghatározott (I) általános képletű vegyületet vagy sóját tartalmazza.

(Elsőbbség: 1995. 01. 11.)

11. A 7–9. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként egy, a 3. igénypontban meghatározott (I) általános képletű vegyületet vagy sóját tartalmazza.

(Elsőbbség: 1994. 03. 10.)

12. Eljárás a 7–11. igénypontok bármelyike szerinti mezőgazdasági készítmény előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy, az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületet vagy sóját mezőgazdaságilag alkalmazható hordozóanyaggal vagy hígítószerrel és adott esetben további adalékokkal keverünk össze.

(Elsőbbség: 1995. 02. 27.)

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként egy, a 2. igénypontban meghatározott (I) általános képletű vegyületet vagy sóját használjuk.

(Elsőbbség: 1995. 01. 11.)

14. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként egy, a 3. igénypontban meghatározott (I) általános képletű vegyületet vagy sóját használjuk.

(Elsőbbség: 1994. 03. 10.)

15. Eljárás nematóda-, rovar- vagy atkakartevők kiirtására vagy növekedésük szabályozására, *azzal jellemezve*, hogy a kártevőre, a kártevő tartózkodási helyére, vagy a kártevő hatásának kitett növényre az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületet vagy sóját vagy a 7–9. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció hatásos mennyiségét visszük fel.

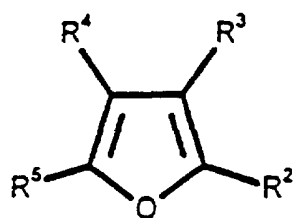
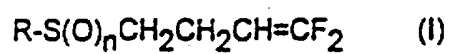
(Elsőbbség: 1995. 02. 27.)

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a 2. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületet vagy sóját vagy a 10. igénypont szerinti készítményt használjuk.

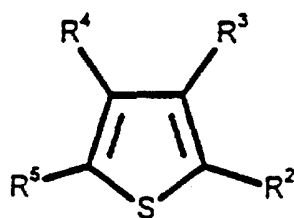
(Elsőbbség: 1995. 01. 11.)

17. A 15. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a 3. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületet vagy sóját vagy a 11. igénypont szerinti készítményt használjuk.

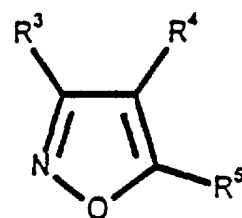
(Elsőbbség: 1994. 03. 10.)



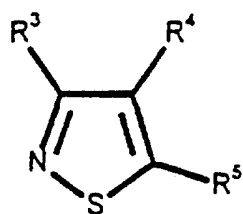
(II)



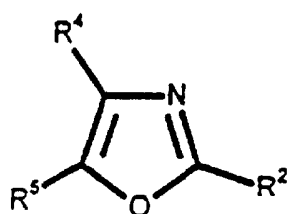
(III)



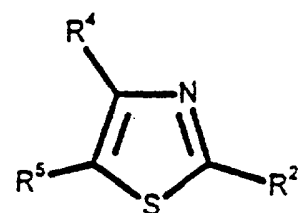
(IV)



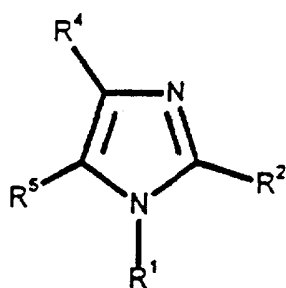
(V)



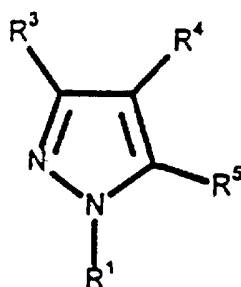
(VI)



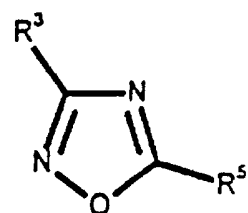
(VII)



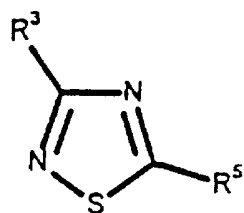
(VIII)



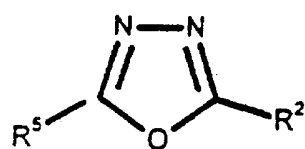
(IX)



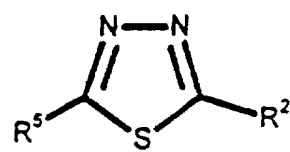
(X)



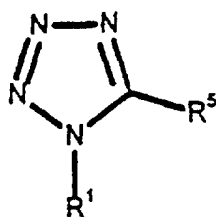
(XI)



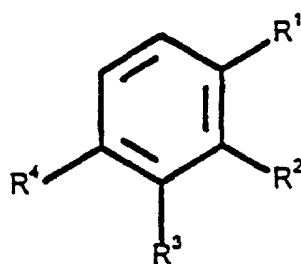
(XII)



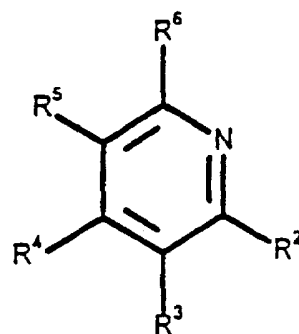
(XIII)



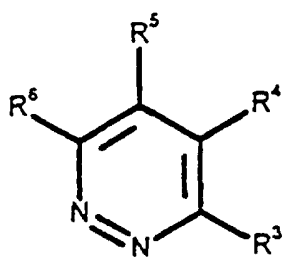
(XIV)



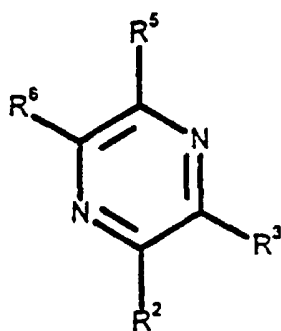
(XV)



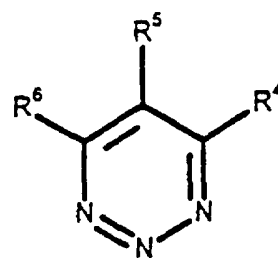
(XVI)



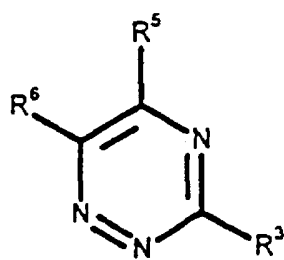
(XVII)



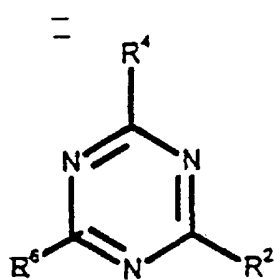
(XVIII)



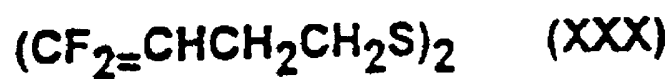
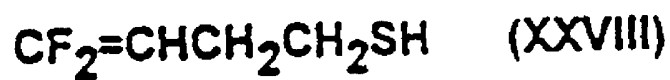
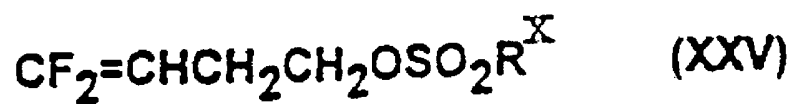
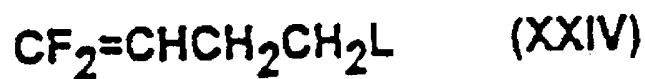
(XIX)

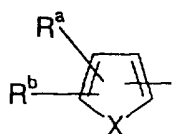
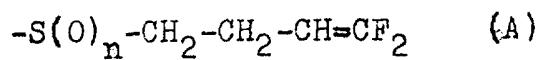


(XX)

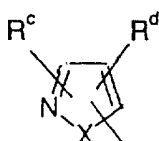


(XXI)

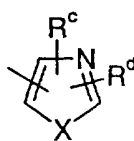




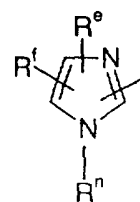
(Q₁)



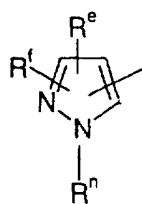
(Q₂)



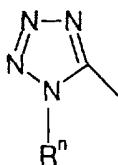
(Q₃)



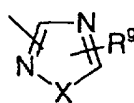
(Q₄)



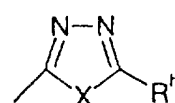
(Q₅)



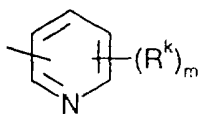
(Q₆)



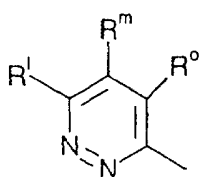
(Q₇)



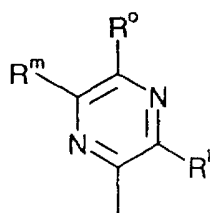
(Q₈)



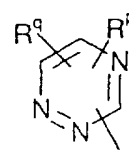
(Q₉)



(Q₁₀)



(Q₁₁)



(Q₁₂)