SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(21) Číslo prihlášky: **1579-94**

(22) Dátum podania: **21.12.94**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **08/175 822, 08/175 845**

(32) Dátum priority: **30.12.93, 30.12.93**

(33) Krajina priority: **US, US**

(40) Dátum zverejnenia: **11.07.95**

(45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: **11.06.99**

(86) Číslo PCT:

(11) Číslo dokumentu:

279 970

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl [6]:

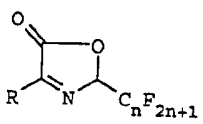
C 07D 263/18
C 07D 413/04
C 07D 409/04
C 07D 407/04

(73) Majiteľ patentu: American Cyanamid Company, Wayne, NJ, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Kameswaran Venkataraman, Princeton Junction, NJ, US;

(54) Názov vynálezu: **Spôsob výroby 2-perfluóralkyl-3-oxazolín-5-ónových zlúčenín a perfluóralkanoylaminonitrilové zlúčeniny**

(57) Anotácia:
Spôsob výroby zlúčenín všeobecného vzorca (II), kde n je číslo 1 až 8, význam substituenta R je uvedený v opise, reakciou aminonitrilu s perfluorovaným acylačným činidlom, v prítomnosti rozpúšťadla, prípadne v prítomnosti bázy. Vzniknutý perfluóralkanoylaminonitril sa cyklizuje v prítomnosti kyseliny a aspoň jedného molárneho ekvivalentu vody.



(II)

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby 2-perfluóralkyl-3--oxazolín-5-ónových zlúčenín. Ďalej sa vynález týka perfluóralkanoylaminonitrilových zlúčenín, ktoré sa dajú použiť ako medziprodukty na výrobu 2-perfluóralkyl-3--oxazolín-5-ónových zlúčenín.

Doterajší stav techniky

Arylpyrolkarbonitrilové zlúčeniny a ich deriváty sú vysoko účinné insekticídne, akaricídne a nematocídne činidlá. Najmä 2-aryl-5-triflurometyl-pyrol-3-karbonitrilové zlúčeniny a ich deriváty majú široké spektrum účinnosti pri veľmi nízkej aplikačnej dávke, pričom sú účinné i proti rezistentným druhom. V US patente č. 5 030 735 sú opísané spôsoby výroby takých pyrolových zlúčenín v prevádzkovom rámci, ktoré zahŕňajú 1,3-dipolárnu cykloadíciu príslušného 3-oxazolín-5-ónu na 2-chlórakrylonitril. Kľúčový medziprodukt, 3-oxazolín-5-ón, sa až dosiaľ pripravuje prostredníctvom príslušnej fenylglycínovej zlúčeniny štvorstupňovým syntetickým postupom, ktorý vychádza z aminonitrilového prekurzora.

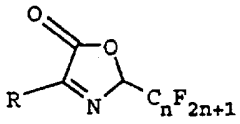
Úlohou tohto vynálezu je vyvinúť ľahkú a účinnú dvojstupňovú syntézu 2-perfluóralkyl-3-oxazolín-5-ónu z tohto aminonitrilového prekurzora.

Ďalšou úlohou vynálezu je vyvinúť perfluóralkanoylaminonitrilové zlúčeniny, ktoré by boli užitočné pre výrobu 2-perfluóralkyl-3-oxazolín-5-ónu.

Ešte ďalšou úlohou tohto vynálezu je získať vhodný zdroj kľúčového medziproduktu na výrobu insekticídnych, akaricídnych a nematocídnych arylpyrolových zlúčenín.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je spôsob výroby 2-perfluóralkyl--3-oxazolín-5-ónových zlúčenín všeobecného vzorca (II)

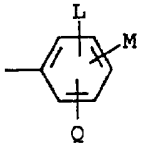


(II),

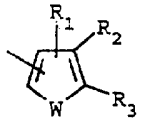
kde

n predstavuje celé číslo s hodnotou 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 alebo 8;

R predstavuje skupinu všeobecného vzorca



alebo



;

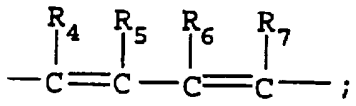
L predstavuje atóm vodíka alebo atóm halogénu;

M a Q nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo alkylsulfinylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo, pokiaľ sú zvyšky M a Q v susedných polohách, predstavujú dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, kruh, v ktorom zoskupenie MQ predstavuje reťazec vzorca

$-OCH_2O-$, $-OCF_2O-$ alebo $-CH=CH-CH=CH-$,

pričom aspoň jeden zo symbolov L, M a Q je odlišný od vodíka;

R_1, R_2 a R_3 nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, nitroskupinu alebo aldehydickú skupinu, alebo R_2 a R_3 dohromady, spolu s atómami, ku ktorým sú pripojené, predstavujú kruh, v ktorom zoskupenie R_2R_3 predstavuje reťazec všeobecného vzorca

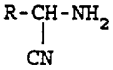


;

R_4, R_5, R_6 a R_7 nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu; a

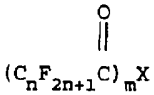
W predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

ktorého podstata spočíva v tom, že sa aminonitril všeobecného vzorca (III)



(III),

kde R má uvedený význam, nechá reagovať s perfluorovaným acylačným činidlom všeobecného vzorca (IV)



(IV),

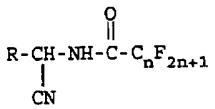
kde m predstavuje celé číslo s hodnotou 1 alebo 2;

X predstavuje zvyšok vzorca OR_1, atóm chlóru alebo atóm kyslíka; a

R_1 predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;

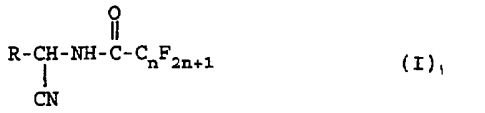
pričom keď X predstavuje atóm kyslíka, m predstavuje číslo 2, a keď X predstavuje atóm chlóru alebo zvyšok vzorca OR_1, m predstavuje číslo 1,

v prítomnosti rozpúšťadla, prípadne v prítomnosti bázy, za vzniku perfluóralkanoylaminonitrilového medziproduktu všeobecného vzorca (I)



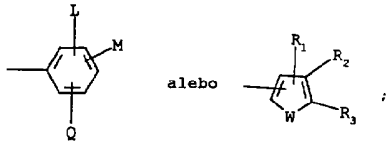
(I),

potom sa medziprodukt všeobecného vzorca (I) cyklizuje v prítomnosti kyseliny a aspoň jedného molárneho ekvivalentu vody. Predmetom vynálezu sú tiež perfluóralkanoylaminonitrilové medziprodukty všeobecného vzorca (I)



(I),

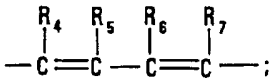
kde n predstavuje celé číslo s hodnotou 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 alebo 8;
R predstavuje skupinu všeobecného vzorca



L predstavuje atóm vodíka alebo atóm halogénu; M a Q nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkylsulfinylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo, pokiaľ sú zvyšky M a Q v susedných polohách, predstavujú dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, kruh, v ktorom zoskupenie MQ predstavuje reťazec vzorca

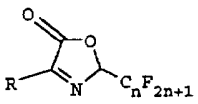
$-OCH_2O-$, $-OCF_2O-$ alebo $-CH=CH-CH=CH-$,

pričom aspoň jeden zo symbolov L, M a Q je odlišný od vodíka;
R_1, R_2 a R_3 nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, nitroskupinu alebo aldehydickú skupinu, alebo R_2 a R_3 dohromady, spolu s atómami, ku ktorým sú pripojené, predstavujú kruh, v ktorom zoskupenie R_2R_3 predstavuje reťazec všeobecného vzorca



R_4, R_5, R_6 a R_7 nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu: a
W predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry. 2-Perfluóralkyl-3-oxazolín-5-ónové zlúčeniny sú kľúčovými medziproduktmi pri výrobe insekticídnych, akaricídnych a nematocídnych pyrolových zlúčenín.

Arylpyrolové zlúčeniny, predovšetkým 2-aryl-5-trifluórmetylpyrol-3-karbonitrilové zlúčeniny tvoria novú triedu vysoko účinných insekticídnych, akaricídnych a nematocídnych činidiel. Kľúčovými medziproduktmi pri ich výrobe sú 2-perfluóralkyl-3-oxazolín-5-ónové zlúčeniny všeobecného vzorca (II)

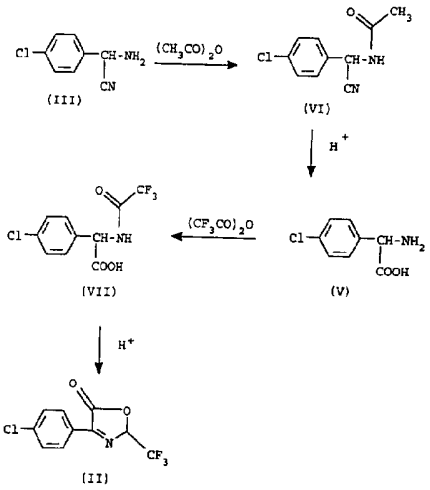


(II),

kde n a R majú uvedený význam.

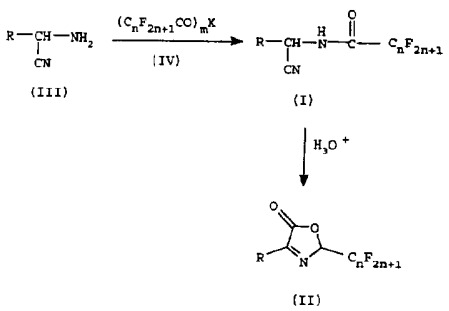
Spôsoby, ktoré sa až dosiaľ používajú pri výrobe oxazolínonových zlúčenín všeobecného vzorca (II), zahŕňajú výrobu príslušných arylglycínových zlúčenín všeobecného vzorca (V) hydrolýzou aminonitrilových zlúčenín všeobecného vzorca (III). Tieto aminonitrily je možné získať Streckerovou syntézou z príslušných aldehydických prekurzorov (W. L. Matier et al., J. Med. Chem. 1973, 16, 901). V dôsledku nestability aminonitrilov všeobecného vzorca (III) v podmienkach hydrolýzy, je nutné aminoskupinu v týchto zlúčeninách chrániť acetyláciou, za vzniku zlúčenín všeobecného vzorca (VI), pričom potom nasleduje hydrolýza tak kyanoskupiny, ako chrániacej skupiny. Takto získaný glycín všeobecného vzorca (V) sa potom trifluóracetyluje na zlúčeninu všeobecného vzorca (VII) a cyklizuje na požadovaný oxazolínon: ide teda celkom o štvorstupňovú reakciu. Uvedená reakčná sekvencia je znázornená v schéme I, kde R predstavuje p-chlórfenylskupinu a n predstavuje 1.

Schéma I



Teraz sa zistilo, že priamou perfluoracyláciou Streckerovho produktu (III) sa môže získať perfluóralkanoylaminonitrilový medziprodukt I, ktorý sa dá ľahko premeniť na požadovanú 2-perfluóralkyl-3-oxazolín-5-ónovú zlúčeninu (II). Táto reakcia je znázornená v schéme II, kde m predstavuje číslo 1 alebo 2, X predstavuje chlór, skupinu OR_1 alebo kyslík a R_1 predstavuje vodík alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, pričom keď X znamená kyslík, m je číslo 2, a keď X znamená chlór alebo OR_1, m je číslo 1.

Schéma II



S prekvapením sa zistilo, že perfluóralkanoylaminonitril všeobecného vzorca (I) je možné cyklizovať v jedinom stupni, pričom sa môže pracovať v prostredí vodnej kyseliny a v dobrom výťažku sa získa príslušný 2-perfluóralkyl-3-oxazolín-5-ón všeobecného vzorca (II).

Výhodné je, že sa požadovaný oxazolínon (II) môže získať zo Streckerovho produktu, t.j. aminonitrilu (III), len v dvoch stupňoch.

Ako prednostné zlúčeniny všeobecného vzorca (I) je možné uviesť zlúčeniny, v ktorých n znamená číslo 1, 2 alebo 3, osobitne potom tie zlúčeniny, v ktorých n znamená číslo 1. Tiež sa venuje prednosť zlúčeninám všeobecného vzorca (I), v ktorých R predstavuje fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi substituentmi zvolenými zo súboru zahŕňajúceho halogén, nitroskupinu, halogénalkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka a halogénalkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka.

Pri uskutočňovaní spôsobu podľa vynálezu sa aminonitril všeobecného vzorca (III) zmieša približne s ekvimolárnym množstvom perfluorovaného acylačného činidla všeobecného vzorca (IV) v prítomnosti rozpúšťadla a prípadne v prítomnosti bázy, pričom vznikne perfluóralkanoylaminonitril všeobecného vzorca (I). Táto zlúčenina sa potom cyklizuje v prítomnosti vodnej kyseliny na zlúčeninu všeobecného vzorca (II), t.j. 2-perfluóralkyl-3-oxazolín-5-ón.

Ako rozpúšťadlá, ktoré sú vhodné na použitie pri spôsobe podľa vynálezu, je možné uviesť aromatické uhľovodíky alebo halogénované aromatické uhľovodíky, osobitne potom aromatické uhľovodíky, ako je toluén, benzén, xylén a pod., najmä toluén.

Ako kyseliny, ktoré sú vhodné na použitie pri spôsobe podľa vynálezu, je možné uviesť kyselinu sírovú, metasulfónovú kyselinu, benzénsulfónovú kyselinu, p-toluénsulfónovú kyselinu, naftalénsulfónovú kyselinu, kyselinu fluoroboritú, komplexy fluoridu boritého a pod. Z komplexov fluoridu boritého je možné uviesť éterát fluoridu boritého, komplex fluoridu boritého s metanolom, komplex fluoridu boritého s etanolom, dihydrát fluoridu boritého a pod. Voda sa môže pridávať v podobe hydrátu, t.j. monohydrátu p-toluénsulfónovej kyseliny alebo v rozpustenej forme, napríklad v podobe 30 až 60 % vodnej kyseliny sírovej.

Pri praktickom uskutočňovaní tohto postupu sa v prípade použitia perfluóracylchloridu, napríklad trifluóracetylchloridu, ako zlúčeniny všeobecného vzorca (IV), môže pridávať ekvimolárne množstvo bázy na zachytávanie chlorovodíka. Z báz, ktoré je možné používať, je možné uviesť uhličitany alebo hydrogenuhličitany alkalických kovov alebo ich zmesi alebo tiež terciárne amíny. Tak napríklad je možné použiť uhličitan sodný alebo uhličitan draselný alebo hydrogenuhličitan sodný, alebo hydrogenuhličitan draselný.

Ako terciárne amíny, ktoré sú vhodné na použitie pri spôsobe podľa vynálezu, je možné uviesť akékoľvek trisubstituované amíny, ktoré sú známe v tomto odbore, ako napríklad trialkylamíny, dialkylarylamíny, triarylamíny a pod., prednostne trialkylamíny a najmä potom trietylamín.

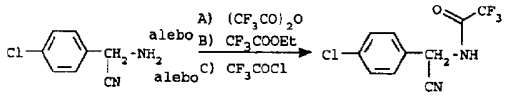
Vynález je bližšie objasnený v nasledujúcich príkladoch uskutočnenia. Tieto príklady majú výhradne ilustratívny charakter a rozsah vynálezu v žiadnom ohľade neobmedzujú.

Pod označením ^1H, ^{13}C a $^{19}FNMR$ sa rozumie príslušná nukleárna magnetická rezonancia.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Výroba N-[(p-chlórfenyl)kyanometyl]-2,2,2-trifluóracetamidu



Metóda A

K suspenzii α-kyano-p-chlórbenzylamínu (250 g, 1,5 mól) v toluéne sa za miešania pridá anhydrid trifluóroctovej kyseliny (315 g, 1,5 mól) pri 35 °C a v priebehu 90 minút. K zmesi sa pridá heptán a vzniknutá zrazenina sa odfiltruje. Filtračný koláč sa premyje zmesou toluénu a heptánu, a tak sa získa zlúčenina menovaná v nadpise, 323,7 g, výťažok 82 %, teplota topenia 127 až 128 °C, identifikácia ^1H, ^{13}C a $^{19}FNMR$.

Metóda B

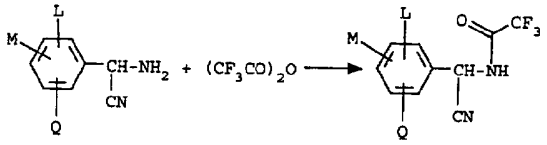
Roztok α-kyano-p-chlórbenzylamínu (83,3 g, 0,5 mól) v metanole sa zmieša s etyltrifluóracetátom (85,2 g, 0,6 mól). Zmes sa asi 16 hodín mieša pri teplote miestnosti a potom sa pri zníženom tlaku skoncentruje. Získaný zvyšok sa nechá vykryštalizovať zo zmesi toluénu a heptánu. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme svetložltej pevnej látky, 88,3 g, výťažok 67,2 %, teplota topenia 127 až 128°C.

Metóda C

Zmes α-kyano-p-chlórbenzylamínu (83,3 g, 0,5 mól) a trietylamínu (50,6 g, 0,5 mól) v toluéne sa zmieša s trifluóracetylchloridom (66,2 g, 0,5 mól), ktorý sa pridáva po kvapkách. Zmes sa mieša pri teplote okolia 1 hodinu a potom sa prefiltruje. Filtrát sa raz premyje vodou a skoncentruje pri zníženom tlaku na zvyšok. Tento zvyšok sa nechá vykryštalizovať zo zmesi toluénu a hexánu. Získa sa titulná zlúčenina, 114,2 g, výťažok 87 %, teplota topenia 127 až 128 °C.

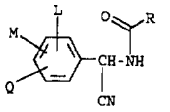
Príklad 2

Výroba N-(arylkyanometyl)-2,2,2-trifluóracetamidu



Pracuje sa v podstate za podmienok uvedených v metóde A v príklade 1, pričom sa ako východisková látka použije vhodný α-kyanobenzylamín. Získajú sa nasledujúce N-(arylkyanometyl)-2,2,2-trifluóracetamidové produkty. Tieto produkty sa identifikujú analýzou ^1H, ^{13}C a $^{19}FNMR$.

Tabuľka I

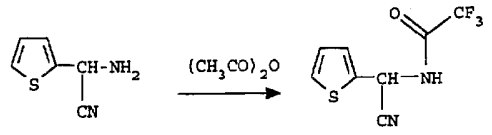


L	M	Q	teplota topenia (°C)	výťažok (%)
H	4-Br	H	128,0 až 128,5	76
H	4-CF_3	H	115,0 až 116,0	63
3-Cl	4-Cl	H	113,0 až 115,0	35[a]

[a] Vztiahnuté na aldehyd použitý pri Streckerovej syntéze (ako východisková látka sa použije surový Streckerov produkt).

Príklad 3

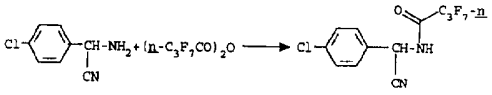
Výroba N-(α -kyanotienyl)-2,2,2-trifluóracetamidu



Postupuje sa v podstate rovnakým spôsobom, ktorý je opísaný v metóde A v príklade 1, pričom sa ako východiskový surový Streckerov produkt použije α-kyano-2-tiofén--metylamín. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo výťažku 23 % (vztiahnuté na východiskový aldehyd použitý pri Streckrovej syntéze) s teplotou topenia 73,0 až 74,5 °C. Identifikácia sa vykonáva analýzou ^1H, ^{13}C a $^{19}FNMR$.

Príklad 4

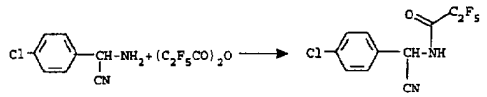
Výroba N-[(p-chlórfenyl)kyanometyl]-2,2,3,3,4,4,4-heptafluórbutyramidu



Pracuje sa v podstate rovnakým spôsobom, ktorý je opísaný v metóde A v príklade 1, pričom sa ako perfluorované acylačné činidlo použije anhydrid heptafluórmaslovej kyseliny. Zlúčenina menovaná v nadpise sa získa vo forme bielych kryštálov vo výťažku 95 %. Jej teplota topenia je 93,0 až 95,0°C. Identifikácia sa vykonáva analýzou ^1H, ^{13}C a $^{19}FNMR$.

Príklad 5

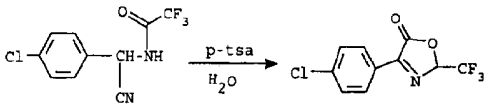
Výroba N-[(p-chlórfenyl)kyanometyl]-2,2,3,3,3-pentafluórpropiónamidu



Pracuje sa v podstate rovnakým spôsobom, ktorý je opísaný v metóde A v príklade 1, pričom sa ako perfluorované acylačné činidlo použije anhydrid pentafluórpropiónovej kyseliny. Zlúčenina menovaná v nadpise sa získa vo forme bielych kryštálov vo výťažku 95 %. Jej teplota topenia je 118,0 až 118,5°C. Identifikácia sa vykonáva analýzou ^1H, ^{13}C a $^{19}FNMR$.

Príklad 6

Výroba 4-(p-chlórfenyl)-2-(trifluórmetyl)-3-oxazolín-5--ónu



Metóda A

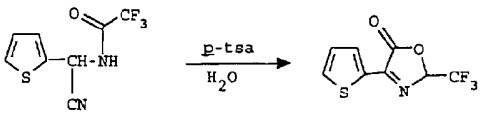
K roztoku N-[(p-chlórfenyl)kyanometyl]-2,2,2-trifluóracetamidu (0,1 mól) v toluéne sa pri 80 °C po častiach pridá monohydrát p-toluénsulfónovej kyseliny (p-tsa.H_2O) (0,11 mól) v priebehu 0,75 až 1,0 hodiny. Vzniknutá zmes sa 2 až 3 hodiny mieša pri 90 až 95°C, potom sa ochladí a prefiltruje. Filtrát sa 2 x premyje vodou a skoncentruje pri zníženom tlaku na olejovitý zvyšok. Tento olejovitý zvyšok sa rozpustí v heptáne, roztok sa prefiltruje a filtrát sa predestiluje pri zníženom tlaku. Zlúčenina menovaná v nadpise sa získa v olejovitej forme, výťažok 55,6 %, teplota varu za tlaku 1,33 Pa 78°C. Identifikácia sa vykonáva analýzou ^1H, ^{13}C a $^{19}FNMR$.

Metóda B

K roztoku N-[(p-chlórfenyl)kyanometyl]-2,2,2-trifluóracetamidu (26,3 g, 0,1 mól) v toluéne a metánsulfónovej kyseline (10,7 g, 0,11 mól) sa pri 80°C v priebehu 20 minút pridá voda (2 ml, 0,11 mól). Zmes sa 8 hodín mieša pri 90°C a potom sa ochladí. Reakčná zmes sa 2 x premyje vodou a organická vrstva sa skoncentruje pri zníženom tlaku na olejovitý zvyšok. Tento zvyšok sa predestiluje pri zníženom tlaku. Zlúčenina menovaná v nadpise sa získa v olejovitej forme, výťažok 13,7 g, teplota varu za tlaku 1,33 Pa 80 °C.

Príklad 7

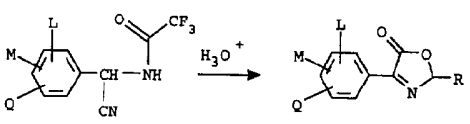
Výroba 4-(2-tienyl-2-(trifluórmetyl)-3-oxazolín-5-ónu



Pracuje sa v podstate v podmienkach opísaných v metóde A v príklade 6, pričom sa ako východisková látka použije N-(α-kyanotienyl)-2,2,2-trifluóracetamid. Zlúčenina menovaná v nadpise sa získa v podobe svetlohnedej pevnej látky, výťažok 50 %, teplota topenia 62,0 až 65,0 °C. Identifikácia sa vykonáva analýzou ^1H, ^{13}C a $^{19}FNMR$.

Príklad 8

Výroba 2-perfluóralkyl-3-oxazolín-5-ónu



Pracuje sa v podstate v podmienkach opísaných v metóde A v príklade 6, pričom sa ako východisková látka použije príslušný perfluóralkanoylaminonitril. Získajú sa zlúčeniny identifikované v tabuľke II.

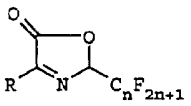
Tabuľka II

L	M	Q	R	teplota topenia (°C)	výťažok (%)
H	4-Br	H	CF_3	48,0 až 51,0	64
H	4-CF_3	H	CF_3	39,0 až 40,5	55
3-Cl	4-Cl	H	CF_3	103/13,3 Pa[a]	54
H	4-Cl	H	C_2F_5	39,0 až 42,0	72
H	4-Cl	H	n-C_3H_7	93,0 až 95,0	56

[a] teplota varu (°C)

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby 2-perfluóralkyl-3-oxazolín-5-ónových zlúčenín všeobecného vzorca (II)



$(II)_1$

kde n predstavuje celé číslo s hodnotou 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 alebo 8;
R predstavuje skupinu všeobecného vzorca

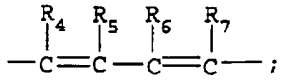


alebo ;

L predstavuje atóm vodíka alebo atóm halogénu;
M a Q nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkylsulfinylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo, pokiaľ sú zvyšky M a Q v susedných polohách, predstavujú dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, kruh, v ktorom zoskupenie MQ predstavuje reťazec vzorca

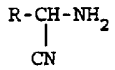
-OCH_2O-, -OCF_2O- alebo -CH=CH-CH=CH-,

pričom aspoň jeden zo symbolov L, M a Q je odlišný od vodíka:
R_1, R_2 a R_3 nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, nitroskupinu alebo aldehydickú skupinu, alebo R_2 a R_3 dohromady, spolu s atómami, ku ktorým sú pripojené, predstavujú kruh, v ktorom zoskupenie R_2R_3 predstavuje reťazec všeobecného vzorca



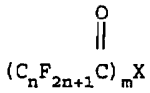
;

R_4, R_5, R_6 a R_7 nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu; a
W predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry; **vyznačujúci sa tým**, že sa aminonitril všeobecného vzorca (III)



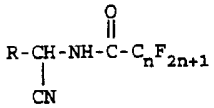
$(III)_1$

kde R má uvedený význam, nechá reagovať s perfluorovaným acylačným činidlom všeobecného vzorca (IV)



$(IV)_1$

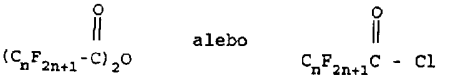
kde
m predstavuje celé číslo s hodnotou 1 alebo 2;
X predstavuje zvyšok vzorca OR_1, atóm chlóru alebo atóm kyslíka; a
R_1 atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;
pričom keď X predstavuje atóm kyslíka, m predstavuje číslo 2, a keď X predstavuje atóm chlóru alebo zvyšok vzorca OR_1,
m predstavuje číslo 1,
v prítomnosti rozpúšťadla, prípadne v prítomnosti bázy, za vzniku perfluóralkanoylaminonitrilového medziproduktu všeobecného vzorca (I)



(I)

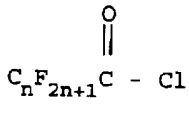
potom sa medziprodukt všeobecného vzorca (I) cyklizuje v prítomnosti kyseliny a aspoň jedného molárneho ekvivalentu vody.

2. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa ako perfluorované acylačné činidlo všeobecného vzorca (IV) použije zlúčenina všeobecného vzorca



alebo

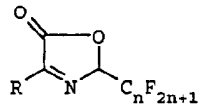
3. Spôsob podľa nároku 2, **vyznačujúci sa tým**, že sa ako perfluorované acylačné činidlo použije zlúčenina všeobecného vzorca



a pracuje sa v prítomnosti bázy, ktorou je uhličitan sodný alebo uhličitan draselný, alebo terciárny amín.

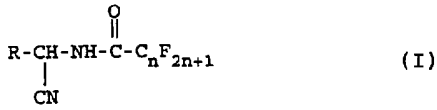
4. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako rozpúšťadlo použije aromatický uhľovodík alebo halogénovaný aromatický uhľovodík a ako kyselina sa použije kyselina sírová, metánsulfónová kyselina, benzénsulfónová kyselina, p-toluénsulfónová kyselina, naftalénsulfónová kyselina, kyselina fluoroboritá alebo komplex fluoridu boritého.

5. Spôsob výroby 2-perfluóralkyl-3-oxazolín-5-ónových zlúčenín všeobecného vzorca (II)



(II),

kde n a R majú význam uvedený v nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa cyklizuje zlúčenina všeobecného vzorca (I)

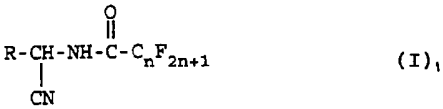


(I)

v prítomnosti kyseliny a aspoň jedného molárneho ekvivalentu vody.

6. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako kyselina použije kyselina sírová, metánsulfónová kyselina, benzénsulfónová kyselina, p-toluénsulfónová kyselina, naftalénsulfónová kyselina, kyselina fluoroboritá alebo komplex fluoridu boritého.

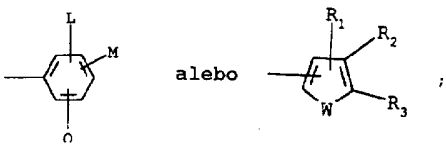
7. Perfluóralkanoylaminonitrilové zlúčeniny všeobecného vzorca (I)



(I),

kde n predstavuje celé číslo s hodnotou 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 alebo 8;

R predstavuje skupinu všeobecného vzorca



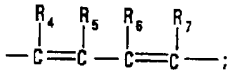
L predstavuje atóm vodíka alebo atóm halogénu;

M a Q nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkyltioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo, pokiaľ sú zvyšky M a Q v susedných polohách, predstavujú dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, kruh, v ktorom zoskupenie MQ predstavuje reťazec vzorca

$-OCH_2O-$, $-OCF_2O-$ alebo $-CH=CH-CH=CH-$,

pričom aspoň jeden zo symbolov L, M a Q je odlišný od vodíka;

R_1, R_2 a R_3 nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, nitroskupinu alebo aldehydickú skupinu, alebo R_2 a R_3 dohromady, spolu s atómami, ku ktorým sú pripojené, predstavujú kruh, v ktorom zoskupenie R_2R_3 predstavuje reťazec všeobecného vzorca

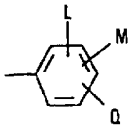


R_4, R_5, R_6 a R_7 nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu; a

W predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry.

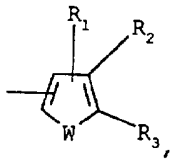
8. Perfluóralkanoylaminonitrilové zlúčeniny podľa nároku 7, v ktorých n predstavuje celé číslo s hodnotou 1 alebo 2.

9. Perfluóralkanoylaminonitrilové zlúčeniny podľa nároku 8, v ktorých R predstavuje skupinu všeobecného vzorca



L predstavuje atóm vodíka a M a Q nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo halogénalkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka.

10. Perfluóralkanoylaminonitrilové zlúčeniny podľa nároku 8, v ktorých R predstavuje skupinu všeobecného vzorca



zvyšok R_1 je pripojený v polohe 3 a znamená vodík, R_2 a R_3 nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo atóm halogénu a W predstavuje atóm síry.

Koniec dokumentu