

(11) Patento numeris: **3285**

(51) Int.Cl.⁵: **C07D 239/24**

(21) Paraiškos numeris: **IP579**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 05 31**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 12 27**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 06 26**

(60) SU duomenys: **PCT/GB 91/01989, 1991 11 12**

(31,32,33) Prioritetas: **9024992, 1990 11 16, GB**
9024960, 1990 11 16, GB
9110592, 1991 05 16, GB

(72) Išradėjas:

John David Jones, GB
Gareth Andrew de Boos, GB
Paul Wilkinson, GB
Brian Geoffrey Cox, GB
Jan Michael Fielden, GB

(73) Patento savininkas:

ZENECA Limited, 15 Stanhope Gate, London W1Y 6LN, GB

(74) Patentinis patikėtinis:

**Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT**

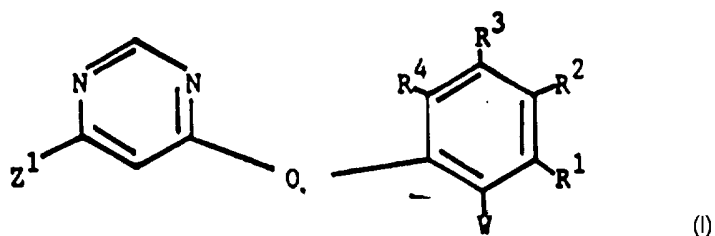
(54) Pavadinimas:

Fenoksipirimidino darinių gavimo būdas

(57) Referatas:

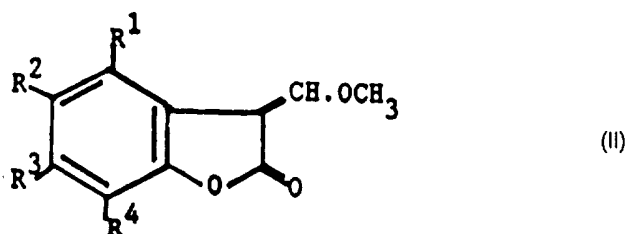
Agrochemijos tarpinių junginių, turinčių (I) formulę,

LT 3285 B



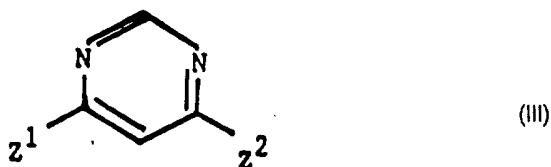
kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}.\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ arba $\text{CH}_3\text{O}.\text{CH}=\text{CCO}_2\text{CH}_3$; Z^1 yra halogeno atomas; o R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 nepriklausomai yra vandenilis, halogenas, arba C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksilo, acetoksilo, arba acilo radikalas; gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos;

(a) junginio, turinčio (II) formulę,



kurioje X, R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakcija su junginiu, turinčiu formulę ROCH_3 , kurioje R yra metalas; ir

(b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę,



kurioje Z^1 ir Z^2 yra halogeno atomai.

Junginių, turinčių (II) formulę, gavimo būdas. Junginio, turinčio (II) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 kiekvienas yra vandenilis, gavimo gana grynoje formoje būdas.

Šis išradimas siejamas su fenoksimetilenbenzofuranų junginių, kurie gali būti naudojami kaip tarpiniai junginiai fungicidų gamyboje, gavimo būdu, su 3-(α -metoksi)metilenbenzofuranu, kurie yra tarpiniai junginiai minėtame procese, gavimo būdais, su tam tikrais 3-(α -metoksi)metilenbenzofuranais, su gana gryno 3-(α -metoksi)metilenbenzofuran-2(3H)-ono gavimo iš jo mišinio su kitais junginiais bei šio proceso tarpiniais junginiais būdu, ir su 3-formilbenzofuran-2(3H)-ono gavimu.

Žinoma, kad 3-(α -metoksi)metilenbenzofuran-2(3H)-oną galima gauti, metilinant 3-formilbenzofuran-2(3H)-oną arba diazometanu, arba metanolio sieros rūgštimi (J.A. Elix ir B.A. Ferguson, Australian Journal of Chemistry, 26(5), 1079-91 (1973)).

Bandymai formilinti benzofuran-2(3H)-oną buvo nesėkmingi (A.D. Harmon ir C.R. Hutchinson, Journal of Organic Chemistry, 40(24), 3474-3480 (1975)).

Šiame išradime teikiamas junginio, turinčio (I) formulę, kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ arba $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}=\text{CCO}_2\text{CH}_3$; Z^1 yra halogeno atomas; o R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 nepriklausomai yra vandenilis, halogenas, arba C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksi, acetoksi, arba acilo radikalas; gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

(a) junginio, turinčio (II) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakcija su junginiu, turinčiu formulę ROCH_3 , kurioje R yra metalas; ir

(b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurioje Z^1 ir Z^2 yra halogeno atomai.

Vienas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (IV) formulę, kurioje Z^1 yra halogeno (pageidautina chloro) atomas, gavimo būdas, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurioje Z^1 apibrėžtas anksčiau,
 5 o Z^2 yra halogeno (pageidautina chloro) atomas, dalyvaujant metoksido anijonui ir pasirinktinai kitai tinkamai bazei.

Kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio bendrą (IV) formulę, kurioje Z^1 yra halogeno (pageidautina chloro) atomas, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese, kuriame dalyvauja metanolis, yra tokios stadijos:

15 (a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas, ir pasirinktinai kita tinkama baze; ir

20 (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu bendrą (III) formulę, kurioje Z^1 apibrėžtas anksčiau, o Z^2 yra halogeno (pageidautina chloro) atomas.

Dar kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (V) formulę, kurioje Z^1 yra halogeno (pageidautina chloro) atomas, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

30 (a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas, ir pasirinktinai kita tinkama baze; ir

35 (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurioje Z^1 apibrėžtas anksčiau, o Z^2 yra halogeno (pageidautina chloro) atomas.

Dar vienas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (I) formulę, kurioje W, Z¹, R¹, R², R³ ir R⁴ apibrėžti anksčiau, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

5

(a) junginio, turinčio (II) formulę, kurioje R¹, R², R³ ir R⁴ apibrėžti anksčiau, reakcija su junginiu, turinčiu formulę ROCH₃, kurioje R yra metalas;

10

(b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurioje Z¹ ir Z² apibrėžti anksčiau;

o (b) stadija atliekama, dalyvaujant metanoliui.

15

Dar kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (V) formulę, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese produktas, gautas reaguojant (II) formulę turinčiam junginiui su junginiu, turinčiu formulę ROCH₃ (kurioje R yra metalas), reaguoja su junginiu, turinčiu (III) formulę.

20

Dar vienas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (IV) formulę, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese, kuris atliekamas dalyvaujant metanoliui, junginys, gautas (II) formulę turinčiam junginiui reaguojant su metoksido anijonu (geriausiai iš junginio, turinčio formulę ROCH₃, kurioje R yra metalas) dalyvaujant metanoliui, reaguoja su (III) formulę turinčiu junginiu.

30

Gavimo proceso pagal šį išradimą metu (I) formulę turintys junginiai paprastai gaunami kaip acetalio (kuriame W yra (CH₃O)₂CHCHCO₂CH₃) ir akrilato (kuriame W yra CH₃O.HC=CCO₂CH₃) mišinys. (Acetalio ir akrilato santykis priklauso nuo keletu faktorių, jų tarpe ir nuo naudojamo tirpiklio prigimties. Tirpiklių pavyzdžiai

35

pateikti 1 lentelėje). Taigi dar vienas šio išradimo aspektas yra junginių, turinčių (I) formulę, kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCHCO}_2\text{CH}_3$ ir $\text{CH}_3\text{O.HC=CCO}_2\text{CH}_3$, o Z^1 , R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, gavimo būdas, ir šiame gavimo
 5 procese, kuris pasirinktinai atliekamas, dalyvaujant metanoliumi, yra tokios stadijos:

(a) junginio, turinčio (II) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę ROCH_3 , kurioje R yra
 10 metalas; ir

(b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurioje Z^1 apibrėžtas anksčiau, o Z^2 yra halogeno (pageidautina chloro)
 15 atomas.

Dar vienas šio išradimo aspektas yra junginių, turinčių (IV) ir (V) formules, mišinio, kuriame (IV):(V) junginių santykis yra nuo 100:1 iki 2:98, ypač nuo 99:1
 20 iki 25:75, dar labiau (IV):(V) santykis nuo 97:3 iki 32:68 (pavyzdžiui nuo 90:10 iki 70:30), gavimo būdas.

Dar kitas šio išradimo aspektas yra junginių, turinčių (IV) ir (V) formules, kuriose Z^1 apibrėžtas anksčiau, mišinio, kuriame (IV):(V) junginių santykis yra nuo
 25 100:1 iki 2:98, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese, kuris atliekamas dalyvaujant metanoliumi, yra tokios stadijos:

(a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę ROCH_3 , kurioje R yra
 30 metalas, ir pasirinktinai kita tinkama bazė; ir

(b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurioje Z^1 ir Z^2
 35 apibrėžti anksčiau.

Dar kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (V) formulę, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

- 5 (a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas, ir pasirinktinai kita tinkama baze;
- 10 (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurios metu gaunamas (IV) formulę turintis junginys; ir
- (c) metanolio pašalinimas tinkamu metodu iš (IV) formulę turinčio junginio;
- 15 o (a) ir (b) stadijos atliekamos, dalyvaujant metanoliumi.

Dar kitas šio junginio aspektas yra junginio, turinčio (V) formulę, kurioje Z^1 apibrėžtas anksčiau, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

- 20 (a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, ir pasirinktinai kita tinkama baze;
- 25 (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurios metu gaunamas (IV) ir (V) formules turinčių junginių mišinys, o jų santykis (IV):(V) yra nuo 100:0 iki 2:98; ir
- 30 (c) metanolio pašalinimas tinkamu metodu iš minėtame mišinyje esančio junginio, turinčio (IV) formulę, tokiu būdu iš minėto mišinio gaunant gana gryną
- 35 (V) junginį;

o (a) ir (b) stadijos atliekamos, dalyvaujant metanoliui.

Šis išradimas taip pat apima produktą, gaunamą reaguojant (X) formulę turinčiam junginiui su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas.

Be to šis išradimas apima produktą, gaunamą reaguojant (X) formulę turinčiam junginiui su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas, dalyvaujant metanoliui.

Dar kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (VI) formulę ir jo stereoizomerų, kuriuose R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, Y ir Z nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba ciano, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} haloalkilo, C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} haloalkoksi, $CSNH_2$, $CONH_2$ arba nitro radikalas; gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

20

(a) junginio, turinčio (II) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$;

(b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę,

(1) (c) metanolio pašalinimas iš (b) stadijos produktų mišinyje esančio junginio, turinčio (I) formulę, kurioje W yra $(CH_3O)_2CHCHCO_2CH_3$; ir

30

(d) produkto, gauto (c) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (VII) formulę, kurioje Z ir Y apibrėžti anksčiau.

35 arba

- (2) (c) produkto, gauto (b) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (VII) formulę, kurioje X ir Y apibrėžti anksčiau; ir
- 5 (d) i) junginio, turinčio (VI) formulę, išskyrimas; arba
- ii) metanolio pašalinimas iš (c) stadijos produktų mišinyje esančio junginio, turinčio (VIII) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y ir Z apibrėžti anksčiau; arba
- 10 iii) junginio, turinčio (VIII) formulę, išskyrimas iš (c) stadijos produktų mišinio ir metanolio pašalinimas iš jo;
- 15 arba
- (3) (c) junginių, turinčių (I) formulę, kurioje W yra $(CH_3O)_2CHCHCO_2CH_3$ ir $CH_3O.CH=CCO_2CH_3$ išskyrimas iš (b) stadijos produktų mišinio; ir
- 20 (d) i) junginio, turinčio (I) formulę, kurioje W yra $CH_3.CH=CCO_2CH_3$ reakcija su junginiu, turinčiu (VII) formulę, kurioje Y ir Z apibrėžti anksčiau; arba
- 25 ii) junginio, turinčio (I) formulę, kurioje W yra $(CH_3O)_2CHCHCO_2CH_3$, reakcija su (VII) formulę turinčiu junginiu, ir metanolio pašalinimas iš tokiu būdu gauto junginio; arba
- 30 iii) metanolio pašalinimas iš junginio, turinčio (I) formulę, kurioje W yra $(CH_3O)_2CHCHCO_2CH_3$, ir tokiu būdu gauto produkto reakcija su junginiu, turinčiu
- 35

(VII) formulę, kurioje Y ir Z apibrėžti anksčiau.

5 Dar kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (VI) formulę, kurioje Z ir Y nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba ciano, C₁₋₄alkilo, C₁₋₄haloalkilo, C₁₋₄alkoksi, C₁₋₄haloalkoksi, CSNH₂, CONH₂ arba nitro radikalas, o R¹, R², R³ ir R⁴ yra vandenilis, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios
10 stadijos:

(a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę ROCH₃, kurioje R yra metalas, ir pasirinktinai kita tinkama baze;

15

(b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurios metu gaunamas (V) formulę turintis junginys; ir

20 (c) junginio, turinčio (V) formulę, reakcija su fenoliu, turinčiu (VII) formulę, kurioje Z ir Y apibrėžti anksčiau, dalyvaujant bazei.

25 Dar kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (VI) formulę, kurioje Z ir Y nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba ciano, C₁₋₄alkilo, C₁₋₄haloalkilo, C₁₋₄alkoksi, C₁₋₄haloalkoksi, CSNH₂, CONH₂ arba nitro radikalas, o R¹, R², R³ ir R⁴ yra vandenilis, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios
30 stadijos:

(a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę ROCH₃, ir pasirinktinai kita baze;

35

- (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurios metu gaunamas junginys, turintis (IV) formulę; ir
- 5 (c) junginio, turinčio (IV) formulę, reakcija su fenoliu, turinčiu (VII) formulę, kurioje Z ir Y apibrėžti anksčiau, dalyvaujant bazei,
- o (a) ir (b) stadijos atliekamos, dalyvaujant
10 metanoliui.

Ir dar kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (VI) formulę, kurioje Z ir Y nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba ciano, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} haloalkilo, C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} haloalkoksi, $CSNH_2$, $CONH_2$ arba nitro radikalas, o R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 yra vandenilis, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

- 20 (a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$ ir pasirinktinai kita baze;
- (b) produkto, gauto (a) stadijoje su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurios metu gaunamas (IV) ir (V) formules turinčių junginių mišinys, o šių junginių (IV):(V) santykis yra nuo 100:0 iki 2:98; ir
- 25
- 30 (c) minėto mišinio reakcija su (VII) formulę turinčiu fenoliu, dalyvaujant bazei;
- o (a) ir (b) stadijos atliekamos, dalyvaujant fenoliui.

35 Dar vienas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (VI) formulę, kurioje Z ir Y nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba ciano, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} haloalkilo,

C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} haloalkoksi, $CSNH_2$, $CONH_2$ arba nitro radikalas, o R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 yra vandenilis, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

- 5 (a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, ir pasirinktinai kita tinkama baze;
- 10 (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurios metu gaunamas (IV) formulę turintis junginys;
- 15 (c) metanolio pašalinimas tinkamu metodu iš (IV) formulę turinčio junginio, tuo būdu gaunant junginį, turintį (V) formulę; ir
- (d) junginio, turinčio (V) formulę, reakcija su (VII) formulę turinčiu fenoliu, dalyvaujant bazei;
- 20 o (a) ir (b) stadijos atliekamos, dalyvaujant metanoliui.

Ir dar vienas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (VI) formulę, kurioje Z ir Y nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba ciano, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} haloalkilo, C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} haloalkoksi, $CSNH_2$, $CONH_2$ arba nitro radikalas, o R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 yra vandenilis, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

- 30 (a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, ir pasirinktinai kita tinkama baze;
- 35 (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, kurios metu gaunamas

(IV) ir (V) turinčių junginių mišinys, o šių junginių santykis (IV):(V) yra nuo 100:0 iki 2:98;

5 (c) metanolio pašalinimas tinkamu metodu iš minėtame mišinyje esančio (IV) formulę turinčio junginio, gaunant iš minėto mišinio gana gryną junginį, turintį (V) formulę; ir

10 (d) junginio, turinčio (V) formulę, reakcija su fenoliu, turinčiu (VII) formulę, dalyvaujant bazei;

o (a) ir (b) stadijos atliekamos, dalyvaujant metanoliiui.

15 Dar kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (I) formulę, gavimo būdas, ir gavimo procese yra tokios stadijos:

20 i) (a) junginio, turinčio (XIV) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakcija su trimetilo ortoformiatu;

25 (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas; ir

(c) produkto, gauto (b) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę; arba

30 ii) (a) junginio, turinčio (XIV) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakcija su dimetoksimetilo karboksilatu;

35 (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas; ir

- (c) produkto, gauto (b) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę; arba
- 5 iii) (a) junginio, turinčio (IX) formulę, ciklinimas ir susidariusio produkto reakcija su trimetilo ortoformiatu arba dimetoksimetilo karboksilatu;
- 10 (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas; ir
- 15 (c) produkto, gauto (b) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę.

Dar vienas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (VI) formulę ir jo stereoizomerų, kuriuose Z ir Y nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba ciano, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} haloalkilo, C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} haloalkoksi, $CSNH_2$, $CONH_2$ arba nitro radikalas, o R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

- 25 (1) junginio, turinčio (X) formulę, ir jo stereoizomerų sintezė tokiu būdu:
- 30 i) junginio, turinčio (XIII) formulę, reakcija su trimetilo ortoformiatu (pageidautina dalyvaujant aktyvacijos agentui, tarkim rūgšties anhidridui); arba
- 35 ii) junginio, turinčio (XVII) formulę, reakcija su rūgšties anhidridu ir trimetilo ortoformiatu tinkamoje temperatūroje; arba
- iii) junginio, turinčio (XVII) formulę, ciklinimas ir taip susidariusio junginio reakcija su

trimetilo ortoformiatu (pageidautina dalyvaujant aktyvacijos agentui, tarkim rūgšties anhidridui); arba

- 5 iv) junginių, turinčių (XIII) ir (XVII) formules, mišinio reakcija su rūgšties anhidridu ir trimetilo ortoformiatu; arba
- 10 v) junginio, turinčio (XIII) formulę, reakcija su dimetoksimetilo karboksilatu (tokiu kaip dimetoksimetilo acetatas);
- (2) (a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, ir pasirinktinai kita tinkama baze; ir
- 15 (b) produkto, gauto (2) (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu bendrą (III) formulę, kurioje Z^1 ir Z^2 apibrėžti anksčiau, kurios metu gaunamas (IV) ir (V) junginių mišinys, kuriame jų santykis (IV):(V) yra nuo 100:0 iki 2:98; ir arba
- 20 (3) (a) junginių, turinčių (IV) ir (V) formules, mišinio apdirbimas tinkamu metodu, kad iš (IV) formulę turinčio junginio būtų pašalintas metanolis ir tokiu būdu iš minėto mišinio gautas gana grynas (V) junginys; ir
- 25 (b) gana gryno (V) junginio reakcija su fenoliu, turinčiu (VII) formulę, kurioje Z ir Y apibrėžti anksčiau, dalyvaujant bazei, ir tokiu būdu gaunant junginį, turintį anksčiau apibrėžtą (VI) formulę; arba
- 30 (4) (IV) ir (V) formules turinčių junginių mišinio arba (IV) formulę turinčio junginio reakcija su
- 35

fenoliu, turinčiu (II) formulę, kurioje Z ir Y apibrėžti anksčiau, dalyvaujant bazei, ir tokiu būdu gaunant junginį, turintį anksčiau apibrėžtą (VI) formulę;

5

o (2) (a) ir (2) (b) stadijos atliekamos, dalyvaujant metanoliui.

10 Dar kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (VI) formulę, ir jo stereoizomerų, kuriuose Z, Y, R¹, R², R³ ir R⁴ apibrėžti anksčiau, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

15 (1) junginio, turinčio (X) formulę, ir jo stereoizomerų sintezė tokiu būdu:

20 i) junginio, turinčio (XIII) formulę, reakcija su trimetilo ortoformiatu (pageidautina, dalyvaujant aktyvacijos agentui, tarkim rūgšties anhidridui); arba

25 ii) junginio, turinčio (XVII) formulę, reakcija su rūgšties anhidridu ir trimetilo ortoformiatu tinkamoje temperatūroje; arba

30 iii) junginio, turinčio (XVII) formulę, ciklinimas ir taip susidariusio junginio reakcija su trimetilo ortoformiatu (pageidautina, dalyvaujant aktyvacijos agentui, tarkim rūgšties anhidridui); arba

35 iv) junginių, turinčių (XII) ir (XVII) formules, mišinio reakcija su rūgšties anhidridu ir trimetilo ortoformiatu; arba

- v) junginio, turinčio (XIII) formulę, reakcija su dimetoksimetilo karboksilatu (tokiu kaip dimetoksimetilo acetatas);
- 5 (2) (a) junginio, turinčio (X) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$ (kurioje R yra metalas), ir pasirinktinai kita tinkama baze; ir
- 10 (b) produkto, gauto (2) (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu bendrą (III) formulę, kurioje Z^1 ir Z^2 apibrėžti anksčiau, kurios metu gaunamas (V) formulę turintis junginys; ir
- 15 (3) junginio, turinčio (V) formulę, reakcija su fenoliu, turinčiu (VII) formulę, kurioje Z ir Y apibrėžti anksčiau, dalyvaujant bazei.
- 20 Visuose aprašytuose procesuose pageidautina, kad (II) arba (X) formulę turinčių junginių molių santykis su (III) formulę turinčiu junginiu būtų nuo 2:1 iki 1:1, geriausiai nuo 1,5:1 iki 1:1.
- 25 Kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (II) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksi, acetoksi arba acilo radikalas, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:
- 30 i) junginio, turinčio (XIV) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakcija su trimetilo ortoformiatu; arba
- 35 ii) (a) junginio, turinčio (IX) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, ciklinimas; ir

(b) taip gauto junginio reakcija su trimetilo ortoformiatu arba dimetoksimetilo karboksilatu; arba

5

iii) junginio, turinčio (IX) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakcija su rūgšties anhidridu ir trimetilo ortoformiatu tinkamoje temperatūroje; arba

10

iv) junginio, turinčio (XIV) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakcija su dimetoksimetilo karboksilatu.

15

Šiame išradime teikiamas 3-(α -metoksi)metilenbezofuranonų, turinčių bendrą (II) formulę, ir jų stereoizomerų, kuriuose R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksi arba acilo radikalas, gavimo būdas, ir šiame gavimo

20 procese yra junginio, turinčio (XIV) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakcija su trimetilo ortoformiatu. Pageidautina, kad ši reakcija vyktų, dalyvaujant aktyvacijos agentui, tarkim rūgšties anhidridui.

25

Kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio bendrą (II) formulę, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

30

(a) junginio, turinčio (IX) formulę, ciklinimas, ir

(b) taip susidariusio junginio reakcija su trimetilo ortoformiatu.

35

Pageidautina, kad (b) stadijos reakcija vyktų, dalyvaujant aktyvacijos agentui, tarkim rūgšties anhidridui.

Išradimas apima (a) ir (b) stadijas ir atskirai, ir kaip kombinaciją.

5 Kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio bendrą (II) formulę, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra (IX) ir (XIV) formules turinčių junginių mišinio reakcija su trimetilo ortoformiatu ir rūgšties anhidridu tinkamoje temperatūroje.

10 Dar kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio bendrą (II) formulę, gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra (IX) formulę turinčio junginio reakcija su rūgšties anhidridu ir trimetilo ortoformiatu tinkamoje temperatūroje.

15 Junginys, turintis formulę $ROCH_3$ (kurioje R yra metalas, geriausiai šarminis metalas, pavyzdžiui natriis arba kalis) yra metoksido anijono šaltinis. Junginys, turintis formulę $ROCH_3$ yra, pavyzdžiui, natrio metoksidas.

20

Metoksido anijonas yra anijonas CH_3O^- , ir pageidautina, kad anijonas būtų šarminio metalo (pavyzdžiui natrio) metoksido formoje.

25 Pageidautina, kad (VI) formulę turinčiame junginyje kintamieji Z ir Y būtų parinkti iš grupės, apimančios vandenilio, fluoro, ciano, $CSNH_2$, $CONH_2$ ir nitro radikalus.

30 Alkilo grupė ir alkoksi, haloalkilo ir haloalkoksi radikalų alkilo grupės turi arba tiesias arba šakotas grandines, ir yra, pavyzdžiui, metilas, etilas, n-propilas, izo-propilas, n-butilas arba tert-butilas.

35 Halogenas gali būti fluoras, bromas ir jodas, bet labiausiai pageidautinas chloras.

Acilo radikalai apima karbacilą, kuris savo ruožtu apima C_{1-6} alkanoilą (pavyzdžiui acetilą) ir benzoilą (kuriame fenilo grupė gali būti pakeista halogenu, C_{1-4} alkoksi ar C_{1-4} alkilo radikalų).

Junginiai, aprašomi bendromis (I) (kai W yra $CH_3O.HC=CCO_2CH_3$), (II), (V), (VI), (X), (XI) ir (XII) formulėmis, gali egzistuoti dviejų geometrinių, vadinamų (E)- ir (Z)-izomerų formoje. Šiame išradime teikiamuose gavimo procesuose pagrindinai susidaro (E)-izomerai.

Jei reakcija vyksta, dalyvaujant metanoliiui, pageidautina, kad metanolio kiekis būtų nuo 0,5 iki 8 ekvivalentų, geriausiai nuo 0,5 iki 6 ekvivalentų, pavyzdžiui nuo 1 iki 4 ekvivalentų.

Visuose aprašytuose gavimo procesuose pageidautina, kad R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 būtų vandenilis.

Kitas šio išradimo aspektas yra junginys, turintis (II) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksi, acetoksi arba acilo radikalas, bet nėra visi keturi vandeniliai.

Šiame išradime teikiami procesai grafiškai pavaizduoti I schemaje. Šios schemas kintamieji Z, Z^1 , Z^2 , Y, R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau.

Junginį, turintį (II) formulę, galima gauti, (XIV) formulę turinčiam junginiui reaguojant su trimetilo ortoformiatu tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui trimetilo ortoformiate arba inertiškame tirpiklyje, tarkim angliavandenilyje, pavyzdžiui toluole), tinkamame slėgyje, paprastai 1-5 atmosferų, paprastai atmosferos

slėgyje, ir tinkamoje temperatūroje (pageidautina 20-180°C, geriausiai 90-130°C (pavyzdžiui 95-110°C)). Pageidautina, kad šioje reakcijoje kartu su trimetilo ortoformiatu būtų naudojamas rūgšties anhidridas
5 (geriausiai alkilo rūgšties anhidridas (pavyzdžiui acto anhidridas arba izo-butiro anhidridas)), ir tokiu atveju tinkamiausias tirpiklis gali būti acto anhidridas, trimetilo ortoformiatas arba jų abiejų mišinys ir/arba inertinis tirpiklis, tarkim
10 angliavandenilis, pavyzdžiui toluolas.

Kitu būdu (II) formulę turintį junginį galima gauti dviejų stadijų procese. Pirmoje stadijoje (IX) formulę turintis junginys ciklinamas, tinkamai jį kaitinant,
15 geriausiai dalyvaujant kitai tinkamai rūgščiai (pavyzdžiui ledinei acto rūgščiai), kurios kiekis turėtų atitikti katalitinį kiekį, pasirinktinai aukštoje virimo temperatūroje ir inertiniame tirpiklyje (tarkim angliavandenilyje (pavyzdžiui toluole arba
20 ksilole)), tinkamoje temperatūroje, pageidautina 20-250°C, geriausiai 50-200°C, pavyzdžiui 90-150°C, tinkamame slėgyje nuo 0,1 iki 10 atmosferų, geriausiai atmosferos arba autogeniniame slėgyje. Pageidautina, kad tuo atveju, kai naudojamas tirpiklis, ciklinimas
25 būtų atliekamas minėto tirpiklio arba jo azeotropinio mišinio su vandeniu virimo temperatūroje. Be to pageidautina, kad ciklinimo metu susidaręs vanduo būtų pašalinamas iš reakcijos.

30 Antroje stadijoje ciklinimo produktas, turintis (IX) formulę, reaguoja su trimetilo ortoformiatu tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui trimetilo ortoformiate ir/arba inertiniame tirpiklyje, tarkim angliavandenilyje, pavyzdžiui toluole), tinkamoje temperatūroje (pageidau-
35 tina 20-180°C, tinkamiausiai 90-130°C, pavyzdžiui 95-110°C), ir susidaro (II) formulę turintis junginys. Be to pageidautina, kad šioje reakcijoje kartu su

trimetilo ortoformiatu būtų naudojamas rūgšties anhidridas (pageidautina alkilo rūgšties anhidridas (pavyzdžiui acto anhidridas arba izo-butiro anhidridas). Šiuo atveju tinkamas tirpiklis gali būti

5 rūgšties anhidridas arba trimetilo ortoformiato ir rūgšties anhidrido mišinys.

Gali būti, kad (IX) formulę turinčio junginio ciklinimo produktas yra junginys, turintis (XIV) formulę. Šią

10 dviejų stadijų reakciją galima atlikti kaip kombinuotą "vieno katilo" procesą.

Kitu būdu (II) formulę turintį junginį galima gauti, (IX) formulę turinčiam junginiui reaguojant su rūgšties

15 anhidridu (pageidautina alkilo rūgšties anhidridu (pavyzdžiui acto anhidridu arba izo-butiro anhidridu)) ir trimetilo ortoformiatu pasirinktinai tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui acto anhidride arba trimetilo ortoformiate arba jų mišinyje ir/arba pasirinktinai

20 inertiniame tirpiklyje, tarkim angliavandenilyje, pavyzdžiui toluole arba ksilole), tinkamoje temperatūroje (pageidautina 20-250°C, tinkamiausiai 50-200°C, pavyzdžiui 90-150°C) ir tinkamame slėgyje nuo 0,1 iki 10 atmosferų, geriausiai atmosferos arba autogeniniame

25 slėgyje.

Kitu būdu junginį, turintį bendrą (II) formulę, galima gauti, (XIV) ir (IX) formules turinčių junginių mišiniui reaguojant su trimetilo ortoformiatu ir rūgšties

30 anhidridu (pageidautina alkilo rūgšties anhidridu (pavyzdžiui acto anhidridu arba izo-butiro anhidridu)), pasirinktinai tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui acto anhidride arba trimetilo ortoformiate, arba jų mišinyje, arba vieno iš jų arba abiejų mišinyje su

35 inertiniu tirpikliu, tarkim angliavandeniliu, pavyzdžiui toluolu ar ksilolu) tinkamoje temperatūroje (pageidautina 20-250°C, tinkamiausiai 50-200°C,

pavyzdžiui 90-150⁰C) tinkamame slėgyje, geriausia nuo 0,1 iki 10 atmosferų, paprastai atmosferos arba autogeniniame slėgyje.

5 Tinkamose sąlygose rūgšties anhidridas (pavyzdžiui acto anhidridas) gali reaguoti su trimetilo ortoformiatu ir sudaryti dimetoksimetilo karboksilatą (pavyzdžiui dimetoksimetilo acetatą). Todėl dar kitu būdu (II) formulę turintį junginį galima gauti, reaguojant (XIV) 10 formulę turinčiam junginiui su dimetoksimetilo karboksilatu (geriausiai dimetoksimetilo acetatu) tinkamoje temperatūroje, pageidautina 20-180⁰C, tinkamiausiai 90-130⁰C (pavyzdžiui 95-100⁰C). Kitas šio išradimo aspektas yra junginio, turinčio (II) formulę, 15 ir jo stereoizomerų gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra (XIV) formulę turinčio junginio reakcija su dimetoksimetilo karboksilatu tinkamoje temperatūroje, pageidautina 20-180⁰C, tinkamiausiai 90-130⁰C (pavyzdžiui 95-110⁰C).

20 Visuose (II) formulę turinčio junginio gamybos procesuose pageidautina, kad aparatas, kuriame atliekamas procesas, būtų pritaikytas pašalinti lakius pašalinius produktus.

25 (X) formulę turintis junginys yra 3-(α -metoksi) metilenbezofuran-2(3H)-onas.

30 Junginius, turinčius (IX) formulę, galima gauti tradiciniais, literatūroje aprašytais metodais. Be to, papildant (XIV) junginių gavimo metodus iš (IX) formulę turinčių junginių, (XIV) formulę turinčius junginius irgi galima gauti literatūroje aprašytais metodais.

35 Junginius, turinčius bendrą (VI) formulę, galima gauti, reaguojant junginiui, turinčiam (I) formulę, kurioje W yra $\text{CH}_3\text{O.HC=CCO}_2\text{CH}_3$, su fenoliu, turinčiu bendrą (VII)

- formulę, kurioje Z ir Y yra apibrėžti anksčiau, dalyvaujant tinkamai bazei (geriausiai šarminio metalo (pavyzdžiui natrio arba kalio) karbonatui) ir pasirinktinai tinkamam vario katalizatoriui (pavyzdžiui vario halidui (geriausiai vario chloridui)) tinkamame tirpiklyje (geriausiai poliariniame, pavyzdžiui N,N-dimetilformamide) ir tinkamoje temperatūroje (geriausiai nuo 0 iki 150°C, pavyzdžiui 40-130°C).
- 10 Junginį, turintį (I) formulę, kurioje W yra $\text{CH}_3\text{O}.\text{HC}=\text{CCO}_2\text{CH}_3$, galima gauti, naudojant tinkamą metodą pašalinti metanoliui iš junginio, turinčio (I) formulę, kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCHCO}_2\text{CH}_3$. Pageidautina, kad metodas metanoliui pašalinti iš junginio, turinčio (I)
- 15 formulę, kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCHCO}_2\text{CH}_3$, ir kuris gali būti mišinyje su (I) formulę turinčiu junginiu, kuriame W yra $\text{CH}_3\text{O}.\text{CH}=\text{CCO}_2\text{CH}_3$, apimtų šio junginio arba mišinio kaitinimą iki temperatūros nuo 60 iki 300°C, pageidautina dalyvaujant tinkamam katalizatoriui,
- 20 geriausiai rūgščiam katalizatoriui (pavyzdžiui kalio bisulfatui (kai labiau tinka temperatūra nuo 100 iki 300°C, geriausiai 140-300°C (pavyzdžiui 160-250°C), tinkamiausiai 140-160°C) arba p-toluolo sulfoninei rūgščiai (kai labiau tinka temperatūra nuo 80 iki
- 25 300°C, ypač 80-160°C)), pasirinktinai sumažintame slėgyje (tinkamiausiai 1-50 mm Hg, pavyzdžiui 5-30 mm Hg), pasirinktinai dalyvaujant tinkamam tirpikliui.
- Kitas būdas metanoliui iš junginio, turinčio (I)
- 30 formulę, kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCHCO}_2\text{CH}_3$, kai jis yra atskirai arba mišinyje su junginiu, turinčiu (I) formulę, kurioje W yra $\text{CH}_3\text{O}.\text{CH}=\text{CCO}_2\text{CH}_3$, gali būti rūgštinis apdorojimas, kai gaunamas junginys arba mišinys, o po to jis kaitinamas iki temperatūros nuo
- 35 100 iki 300°C, pageidautina nuo 140 iki 300°C (pavyzdžiui nuo 160 iki 250°C), geriausiai nuo 140 iki

160°C, pasirinktinai sumažintame slėgyje (geriausiai 1-50 mm Hg, pavyzdžiui 5-30 mm Hg).

- 5 Junginių, turinčių (I) formulę, kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCHCO}_2\text{CH}_3$ ir $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}=\text{CCO}_2\cdot\text{CH}_3$, mišinį galima gauti, reaguojant (II) formulę turinčiam junginiui su junginiu, turinčiu formulę ROCH_3 (geriausiai natrio metoksidu) ir pasirinktinai kita tinkama baze, o po to šios reakcijos produktui reaguojant su junginiu, turinčiu bendrą (III) formulę, kurioje Z^1 ir Z^2 apibrėžti anksčiau; abi stadijos atliekamos, pasirinktinai dalyvaujant metanolui, tinkamame tirpiklyje (pageidautina eterietyje (pavyzdžiui tetrahidrofurane, tert-butilo eterietyje arba dietilo eterietyje), metilo esterietyje (pavyzdžiui $(\text{C}_{1-4}\text{alkil})\text{CO}_2\text{CH}_3$), aromatiniam angliavandenilyje (pavyzdžiui ksilole ar toluole), acetonitrile, piridine, chlorintame angliavandenilyje (pavyzdžiui anglies tetrachloride), dietoksimetane ar metilizobutilo ketone) ir tinkamoje temperatūroje (geriausiai nuo -10 iki 100°C, pavyzdžiui 0-50°C). Junginius, turinčius (I) formulę, galima izoliuoti iš abiejų junginių mišinio tradiciniais būdais (pavyzdžiui chromatografija).
- 10
- 15
- 20
- 25 Kitas junginių, turinčių bendrą (I) formulę, gavimo būdas yra junginių, turinčių (I) formulę, kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCHCO}_2\text{CH}_3$ ir $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}=\text{CCO}_2\cdot\text{CH}_3$ arba (I) formulę turinčio junginio, kuriame W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCHCO}_2\text{CH}_3$, mišinio reakcija su fenoliu, turinčiu bendrą (VII) formulę, kurioje Z ir Y apibrėžti anksčiau, dalyvaujant tinkamai bazei (pageidautina šarminio metalo (pavyzdžiui natrio ar kalio) karbonatui), pasirinktinai dalyvaujant tinkamam vario katalizatoriui (pavyzdžiui vario halidui (geriausiai vario chloridui)) tinkamame tirpiklyje (geriausiai poliariniame, pavyzdžiui N,N-dimetilformamide) ir tinkamoje temperatūroje (geriausiai nuo 0 iki 150°C, pavyzdžiui 40-130°C).
- 30
- 35

Junginys, turintis (X) formulę, naudojamas gauti junginius, turinčius (IV) ir (V) formules. Pasibaigus gavimo procesui, reakcijos mišinyje gali likti tam tikras kiekis (X) formulę turinčio junginio, ir pageidautina jį išskirti, kad būtų galima naudoti kitose reakcijose.

Šiame išradime teikiamas (X) formulę turinčio junginio gana grynoje formoje gavimo būdas iš mišinio, kuriame yra (X) formulę turintis junginys, acetalis ir akrilatas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

(α) vandeninio bazės tirpalo ir minėto mišinio sumaišymas, gaunant junginį, turintį (XI) formulę, kurioje M yra šarminis metalas arba žemės šarminis metalas, o n yra 1 arba 2;

(β) produkto, gauto (α) stadijoje, sumaišymas su rūgštimi, gaunant (XII) formulę turintį junginį; ir

(γ) produkto, gauto (β) stadijoje, reakcija su metanoliu, dalyvaujant stipriai rūgščiai;

ir (XI) arba (XII) formules turinčių junginių atskyrimas (α) arba (β) stadijose.

Vienas šio išradimo aspektas yra junginys, turintis bendrą (XI) formulę, kurioje M yra šarminis metalas (ypač natris arba kalis) arba žemės šarminis metalas (ypač kalcis arba magnis), o n yra 1 arba 2 (priklausomai nuo valentingumo reikmių).

Kitas šio išradimo aspektas yra (X) formulę turinčio junginio gavimo gana grynoje formoje būdas iš mišinio,

kuriame yra (X) formulę turintis junginys, acetalis ir akrilatas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

- 5 (α) vandeninio šarminio metalo hidroksido tirpalo ir minėto mišinio sumaišymas, gaunant junginį, turintį (X) formulę, kurioje M yra šarminis metalas (pavyzdžiui natriis arba kalis, bet geriau natriis) arba žemės šarminis metalas (pavyzdžiui kalcis), o n yra 1 arba 2;
- 10 (β) produkto, gauto (α) stadijoje, sumaišymas su rūgštimi, gaunant (XII) formulę turintį junginį; ir
- 15 (γ) produkto, gauto (β) stadijoje, reakcija su metanolu, dalyvaujant stipriai mineralinei rūgščiai;
- ir (XI) arba (XII) formules turinčių junginių atskyrimas (α) arba (β) stadijose.
- 20 (α) stadijoje bazė gali būti žemės šarminio metalo (pavyzdžiui kalcio) karbonatas arba hidroksidas, bet pageidautina, kad ji būtų šarminio metalo karbonatas arba hidroksidas (pavyzdžiui natrio hidroksidas arba kalio hidroksidas).
- 25 (β) stadijoje rūgštis gali būti organinė rūgštis (pavyzdžiui acto rūgštis), bet pageidautina, kad ji būtų mineralinė rūgštis (pavyzdžiui druskos rūgštis arba sieros rūgštis).
- 30 (γ) stadijoje geriausia stipri rūgštis yra stipri mineralinė rūgštis (pavyzdžiui sieros rūgštis arba druskos rūgštis).
- 35 Sprendžiant pagal branduolinio magnetinio rezonanso spektrus, atrodo, kad (XI) ir (XII) formules turintys junginiai egzistuoja enolinėje formoje.

Junginių, turinčių (X) formulę, gavimo gana grynoje formoje būdas ypač naudingas, norint gauti (X) formulę turintį junginį iš mišinio, kuriame dar yra acetalis, ypač acetalis, turintis (XVI) formulę, ypatingai acetalis, turintis (IV) formulę, arba akrilatas, ypač akrilatas, turintis (XV) formulę, ypatingai akrilatas, turintis (V) formulę, arba acetolio ir akrilato mišinys.

(XVI) formulę turinčiame acetalyje arba (XV) formulę turinčiame akrilate grupė R^5 yra arba arilo (geriausiai fenilo), benzilo, arba heteroarilo (geriausiai piridinilo, pirimidinilo, pirazinilo arba triazinilo heterociklo) grupė, kuri pasirinktinai pakeista halogenu (ypač chloru, fluoru ar bromu), hidroksi, $S(O)_nR^6$ (kur n yra 0, 1, arba 2, o R^6 yra C_{1-4} alkilas (ypač metilas)), benzilo, fenoksi arba piridiniloksi radikalas (iš kurių trys pastarieji gali būti pakeisti halogenu (ypač chloru ar fluoru), ciano, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} haloalkilo, C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} haloalkoksi, $CSNH_2$, $CONH_2$ arba nitro grupėmis).

(X) formulę turintis junginys gana grynoje formoje reiškia, kad junginio grynumas yra daugiau kaip 85%.

Čia aprašytas procesas pavaizduotas II schemeje. Šios schemos M ir n apibrėžti anksčiau.

Junginys, turintis (XI) formulę, gaunamas, sumaišius vandeninį bazės (geriausiai natrio hidroksido) tirpalą su (X) formulę turinčio junginio ir tirpiklio (pavyzdžiui vandens ar inertiško angliavandenilio, tarkim ksilolo) mišiniu tinkamoje temperatūroje, geriausiai aplinkos temperatūroje.

Junginys, turintis (XII) formulę, gaunamas, sumaišius (XI) formulę turintį junginį su rūgštimi (organine rūgštimi (pavyzdžiui acto rūgštimi) o geriau mineraline rūgštimi (pavyzdžiui druskos rūgštimi)) tinkamame 5 tirpiklyje (pavyzdžiui vandenyje) tinkamoje temperatūroje (geriausiai aplinkos temperatūroje).

Junginys, turintis (X) formulę, gaunamas, reaguojant (XII) formulę turinčiam junginiui su metanoliu tinkamame 10 tirpiklyje (pavyzdžiui metanolyje), dalyvaujant rūgščiai (geriausiai stipriai mineralinei rūgščiai, pavyzdžiui sieros rūgščiai arba druskos rūgščiai).

Norint gauti (X) junginį gana grynoje formoje, vandens 15 bazės (geriausiai natrio hidroksido) tirpalas pridamas į (X) junginio suspensiją vandenyje, gautas mišinys maišomas, o po to filtruojamas. Tada į filtratą pridedama rūgštis (geriausiai druskos rūgštis), ir susidaro kietas produktas, kuris atskiriamas filtracija 20 ir gali būti džiovinamas. Kietas produktas virinamas su grįžtamu šaldytuvu metanolyje, dalyvaujant stipriai rūgščiai (pavyzdžiui sieros rūgščiai). Išgarinus tirpiklį, gaunamas (X) formulę turintis junginys gana grynoje formoje. Grynumą galima dar padidinti 25 perkristalinimu (pavyzdžiui iš metanolio).

Be to šis išradimas teikia (XI) formulę turinčio 30 junginio ir jo stereoizomerų, kuriuose M yra šarminis metalas, o n yra 1, gavimo būdą, ir šiame gavimo procese yra (XIII) formulę turinčio junginio sumaišymas su šarminio metalo alkoksidu ir alkilo formiatu tetrahidrofurane tinkamoje temperatūroje (pageidautina nuo -20 iki 100°C , dar geriau nuo -10 iki 50°C , pavyzdžiui nuo 0 iki 30°C).

Vienas konkretus šio išradimo aspektas yra (XII) formulę turinčio junginio ir jo stereoizomerų gavimo būdas, ir šiame gavimo procese yra tokios stadijos:

5 (a) (XIII) formulę turinčio junginio sumaišymas su šarminio metalo alkoksidu ir alkilo formiatu tetrahidrofurane tinkamoje temperatūroje (pageidautina nuo -20 iki 100°C , dar geriau nuo -10 iki 50°C , pavyzdžiui nuo 0 iki 30°C); ir

10

(b) taip gauto produkto sumaišymas su rūgštimi.

Šarminis metalas šarminio metalo alkokside gali būti kalis, bet geriau natrius.

15

Alkilo grupės alkilo formiate ir šarminio metalo alkokside turi tiesią arba šakotą grandinę ir nuo vieno iki keturių anglies atomų. Pavyzdžiui, jos gali būti nepriklausomai metilas, etilas, n-propilas, izo-propilas, n-butilas arba tert-butilas.

20

Norint gauti junginį, turintį bendrą (XII) formulę, šio išradimo teikiamu patogiu būdu, bezofuran-2(3H)-onas pridamas į šarminio metalo alkoksido (geriausiai natrio metoksido) ir tetrahidrofurano mišinį, po to pridamas alkilo formiato (geriausiai metilo formiato) tirpalas tetrahidrofurane. Po tam tikro laiko reakcijos mišinys supilamas į vandenį, tirpalas parūgštinamas ir ekstrahuojamas organiniu tirpikliu (pavyzdžiui dichlormetanu). Ekstraktai sujungiami, perplaunami vandeniui, ir organinis tirpiklis pašalinamas distiliacija. Lieka žalias produktas.

25

30

PAVYZDŽIAI

35

Visi pateikti pavyzdžiai, išskyrus 15 pavyzdį, iliustruoja išradimą. 15 pavyzdys iliustruoja išradimo

procesą analogijos būdu. Visos reakcijos atliktos azoto atmosferoje.

5 Pateikti NMR duomenys yra atrinkti, nesistengta pateikti kiekvieną signalą. Naudojamos tokios santrumpos:

lt - lydymosi temperatūra m.d.- milijoninė dalis
s - singletas ps - platus singletas
d - dubletas dc - dujų chromatografija
t - tripletas m - multipletas
MS - masės spektras

1 PAVYZDYS

5 Šis pavyzdys iliustruoja 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono gavimą.

10 Bezofuran-2(3H)-onas (10,2 g), acto anhidridas (30 cm³) ir trimetilo ortoformiatas (12,1 g) maišyti 12 valandų 100-105^oC temperatūroje. Tuo metu skysčiai, turintys mažą virimo temperatūrą, buvo surenkami Deano ir Starko aparatu.

15 Reakcijos mišiniui atvėsus, jis sukoncentruotas sumažintame slėgyje (naudojant 60^oC temperatūros vandens vonią). Gauta ruda kieta medžiaga. Ši medžiaga ištirpinta dichlormetane (100 ml), tirpalas perplautas vandeniu (2x50 cm³) ir sukoncentruotas sumažintame slėgyje (naudojant 60^oC temperatūros vandens vonią). Gautas žalias produktas (13,5 g). Dalis šio žalio produkto pridėta prie panašaus žalio produkto, gauto analogiškų eksperimentų metu, ir visas žalias produktas

20

sudėtas į metanolį ir apdorotas aktyvuota anglimi. Tada metanolio tirpalas 30 minučių virintas su grįžtamu šaldytuvu, po to atšaldytas žemiau 10°C ir nufiltruotas, o liekana perplauta šaltu metanolium. Liekana išdžiovinta vakuumė 50°C temperatūroje. Gauta balkšva kieta medžiaga, kurios lt 102-103°C.

Produkto, gauto analogiškame eksperimente, fiziniai duomenys buvo tokie: ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ7,6(1H, s); 7,6-7,1(4H, m); 4,15(3H, s) m.d. ¹³C NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ169,9, 160,1, 152,0, 128,3, 123,9, 123,0, 122,8, 110,4, 103,9, 63,9 m.d. MS: molekulinis jonas m/z 176.

15 2 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja kitą 3-(α-metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono gamybos būdą.

20 o-Hidroksifenilacto rūgštis (15,2 g), toluenas (95 cm³) ir ledinė acto rūgštis (5 cm³) maišyti ir virinti su grįžtamu šaldytuvu 4 valandas. Tada neištirpusių pradinių medžiagų jau nebuvo. Tuo metu vanduo (2,2 ml) buvo surenkamas Deano ir Starko aparatu. Reakcijos mišinys atšaldytas ir paliktas stovėti per naktį.

30 Tada į reakcijos mišinį pridėtas acto anhidridas (40 cm³) ir nudistiliuoti žemą virimo temperatūrą turintys tirpikliai (daugiausiai toluenas) (100 cm³). Reakcijos mišiniui atšalus žemiau 50°C, pridėta trimetilo ortoformiato (15,9 g), ir jis kaitintas 20 valandų 100-105°C temperatūroje. Dujų chromatografinė analizė parodė, kad liko maždaug 5% pradinės medžiagos.

35 Reakcijos mišinys apdorotas ir išgrynintas taip pat, kaip ir 1 pavyzdyje.

3 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja kitą 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono gavimo būdą.

5

Bezofuran-2(3H)-onas (10 g), o-hidroksifenilacto rūgštis (11,3 g), acto anhidridas (60 cm³) ir trimetilo ortoformiatas (23,7 g) kaitinti 14 valandų 100-105^oC temperatūroje. Tuo metu lakūs produktai buvo surenkami Deano ir Starko aparatu. Reakcijos mišinio analizė parodė, kad jame buvo likę apie 5% pradinės medžiagos.

10

Reakcijos mišinys sukonzentruotas sumažintame slėgyje (vandens vonios temperatūra 70^oC). Gautas žalias produktas (28,24 g). Jis sujungtas su žaliu produktu, gautu analogiškame eksperimente, ir perkristalintas iš metanolio. Gautas pavadinime nurodytas junginys.

15

4 PAVYZDYS

20

Šis pavyzdys iliustruoja junginio, turinčio (I) formulę, kurioje R¹, R², R³ ir R⁴ kiekvienas yra vandenilis, Z¹ yra chloras. o W yra (CH₃O)₂CHCHCO₂CH₃, gavimą.

25

(α -Metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-onas (8,8 g) ištirpintas tetrahidrofurane (100 ml). Į tirpalą pridėti natrio metoksidas (2,78 g) ir metanolis (1,6 g). Sudėjus reagentus, reakcijos mišinys paraudonavo ir išsiskyrė šiluma (reakcijos mišinio temperatūra pakilo nuo 20^oC iki 45^oC). Reakcijos mišiniui atšalus iki 20^oC, jis maišytas 15 min., tada pridėtas 4,6-dichlorpirimidinas (7,45 g), ir mišinys vėl maišytas 22 valandas. Tada reakcijos mišinys nufiltruotas, o liekana perplauta dichlormetanu (50 ml). Filtratas ir plovimo tirpalas sujungti ir išgarinti sumažintame slėgyje, naudojant 30^oC temperatūros vonią. Liko

30

35

oranžinės spalvos alyva. Ji ištirpinta dichlormetane (200 ml), į kurią buvo pridėta vandens (100 ml). Mišinys purtytas, vandens sluoksnis neutralizuotas koncentruota druskos rūgštimi, tada organinis sluoksnis atskirtas ir išgarintas sumažintame slėgyje (naudojant 50°C temperatūros vandens vonią). Liko klampi, drumsta oranžinė alyva (15,66 g). Protonų NMR parodė, kad jos pagrindinė sudedamoji dalis yra junginys, turintis (I) formulę, kurioje Z¹ yra chloras, W yra (CH₃O)₂CHCHCO₂CH₃, X yra deguonis, o R¹, R², R³ ir R⁴ yra vandenilis.

Analogiškame eksperimente gauto produkto fiziniai duomenys buvo tokie: ¹H NMR (CDCl₃): δ 8,6(1H, s); 7,7-7,1(4H, m); 6,9 (1H, s); 5,0(1H, d); 4,2(1H, d); 3,55(3H, s); 3,4(3H, s); 3,2(3H, s) m.d. ¹³C NMR (CDCl₃):δ 170,8, 170,4, 162,0, 158,4, 150,2, 130,0, 129,1, 127,3, 126,7, 122,4, 107,9, 104,8, 55,5, 53,6, 52,2, 48,0 m.d.

20 5 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja junginio, turinčio (I) formulę, kurioje R¹, R², R³ ir R⁴ kiekvienas yra vandenilis, Z¹ yra chloras, o W yra CH₃O·CH=CCO₂CH₃, (E)-izomero gavimą.

Mažas kiekis klampios, drumstos oranžinės alyvos (gautos 4 pavyzdyje) kaitintas 30 min. 250°C temperatūroje su katalitiniu kalio bisulfato kiekiu. Atšalęs reakcijos mišinys ištirpintas dichlormetane (50 ml), o tirpalas perplautas vandeniu (50 ml). Organinis sluoksnis atskirtas ir išgarintas sumažintame slėgyje (naudojant 60°C temperatūros vandens vonią). Gauta liekana.

35

Analogiškame eksperimente gauto produkto fiziniai duomenys buvo tokie: ¹H NMR (CDCl₃): δ 8,6(1H, s);

7,5(1H, s); 7,5-7,1(4H, m); 6,8(1H, s); 3,7(3H, s);
3,6(3H, s) m.d. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ 170,6,
167,5, 162,1, 160,9, 155,8, 150,2, 133,1, 129,6, 126,5,
126,3, 122,2, 107,6, 107,3, 62,3, 51,9 m.d.

5

6 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja junginio, turinčio (I)
formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 kiekvienas yra
10 vandenilis, Z^1 yra chloras, o W yra $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}=\text{CCO}_2\text{CH}_3$,
(E)-izomero gavimą kitu būdu.

Natrio metoksidas (2,84 g) suspenduotas metilo acetate
(30 ml) ir metanolyje (1,6 g), o suspensija atšaldyta
15 iki $0-5^\circ\text{C}$. Tada porcijomis per 1 minutę, kad tempera-
tūra būtų žemesnė, negu 20°C , pridėtas (α -metoksi)
metilenbezo-furan-2(3H)-onas (8,8 g). Reakcijos mišini-
ui sušilus iki kambario temperatūros, pridėtas 4,6-
dichlorpirimidinas (7,45 g). Reakcijos mišinys maišytas
20 maždaug 19 valandų $20-25^\circ\text{C}$ temperatūroje. Tada
reakcijos mišinys vėl atšaldytas iki $0-5^\circ\text{C}$ ir sudėtos
naujos natrio metoksido (1,0 g), metanolio (0,56 g) ir
4,6-dichlorpirimidino (2,61 g) porcijos. Reakcijos
mišinys vėl maišytas 23 valandas kambario
25 temperatūroje.

Tada reakcijos mišinys nufiltruotas, o liekana
perplauta metilo acetatu (2x20 ml). Filtratas ir
plovimo tirpalas sujungti ir išgarinti sumažintame
30 slėgyje (naudojant 60°C temperatūros vandens vonią,
pakankamai ilgai, kad būtų pašalintos lakios pirimidino
liekanos). Gauta neskaidri, klampi, raudona alyva
(17,02 g).

35 Ši alyva 1 valandą kaitinta 160°C temperatūroje ir 20
mm Hg slėgyje, naudojant Kugelrohr aparatą. Tada į
alyvą pridėtas kalio bisulfatas (0,16 g), ir alyva vėl

2 valandas kaitinta 160°C temperatūroje ir 20 mm Hg slėgyje. Alyva atšaldyta, ištirpinta dichlormetane (100 ml), o tirpalas perplautas vandeniu (100 ml), parūgštintu 36% druskos rūgštimi (1 ml). Organinis sluoksnis atskirtas ir išgarintas sumažintame slėgyje (naudojant 30°C temperatūros vandens vonią). Liko alyva. Ši alyva kaitinta 3 valandas 180°C temperatūroje 20 mm Hg slėgyje. Analizė parodė, kad gauta klampi raudona derva (12,11 g) yra žalias (VII) junginys, kuris tiesiogiai naudotas kitoje stadijoje (7 pavyzdys).

7 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja junginio, turinčio (VI) formulę, kurioje R¹, R², R³ ir R⁴ kiekvienas yra vandenilis, Z yra vandenilis, Y yra 2-ciano radikalas, (E)-izomero gavimą.

6 pavyzdyje gautas junginys (12,11 g), 2-cianofenolis (4,15 g), kalio karbonatas (6,9 g), vario chloridas (0,11 g) ir N,N-dimetilformamidas (83 cm³) sumaišyti ir kaitinti 90 minučių 120°C temperatūroje. Reakcijos mišinys nufiltruotas ir perplautas N,N-dimetilformamidu (20 ml). Filtratas ir plovimo tirpalas sujungti ir išgarinti sumažintame slėgyje (naudojant 70°C temperatūros vandens vonią). Liko žalias produktas (15,87 g).

Žalias produktas ištirpintas metanolyje (16 ml), virinant su grįžtamu šaldytuvu, po to atšaldytas iki 0-5°C; iškritę kristalai nufiltruoti, perplauti 60-80 petrolio eteriu (2x10 ml) ir išdžiovinti vakuuminėje krosnelėje 50°C temperatūroje. Liko tamsiai ruda kieta medžiaga (8,71 g).

Analogiškame eksperimente gauto produkto spektriniai duomenys buvo tokie: ¹H NMR (CDCl₃): δ 8,4(1H, s); 7,6-

7,8(2H, m); 7,5(1H, s); 7,2-7,5(6H, m); 6,4(1H, s);
3,7(3H, s); 3,6(3H, s).

8 PAVYZDYS

5

Šis pavyzdys iliustruoja junginio, turinčio bendrą (I) formulę, kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 kiekvienas yra vandenilis, Z^1 yra chloras, o W yra $CH_3O.CH=CCO_2CH_3$, (E)-izomero gavimą kitu būdu.

10

Žalias (I) junginys (kuriame Z^1 yra chloras, W yra $(CH_3O)_2CHCHCO_2CH_3$, X yra deguonis, o R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 kiekvienas yra vandenilis) (18,03 g) (gautas metodu su rūgštiniu apdorėjimu) kaitintas 4 valandas $160^\circ C$ temperatūroje ir 10 mm Hg slėgyje, naudojant Kugelrohr aparatą. Pavadinime nurodytas junginys gautas kaip labai klampi raudona alyva (13,82 g).

15

9 PAVYZDYS

20

Šis pavyzdys iliustruoja 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono gavimą kitu būdu.

25

Trimetilo ortoformiatas (7,95 g), izo-butiro anhidridas (25 cm^3) ir o-hidroksifenilacto rūgštis (7,6 g) sumaišyti ir kaitinti 19 valandų $100^\circ C$ temperatūroje. Tuo metu skysčiai, turintys žemą virimo temperatūrą, buvo surenkami Deano ir Starko aparatu.

30

Tada reakcijos mišinys sukonzentruotas sumažintame slėgyje (naudojant $85^\circ C$ temperatūros vandens vonią). Liko juoda alyva (8,64 g). Juoda alyva ištirpinta karštame metanolyje (20 ml). Šiam tirpalui ataušus, gautas pavadinime apibrėžtas junginys kaip kristalinis produktas (4,16 g).

35

10 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja junginio, turinčio (VI) formulę, kurioje Z yra vandenilis, Y yra 2-ciano radikalas, o R¹, R², R³ ir R⁴ kiekvienas yra vandenilis, (E)-izomero gavimą kitu būdu.

Žalias (I) junginys (kuriame R¹, R², R³ ir R⁴ kiekvienas yra vandenilis, Z¹ yra chloras, o W yra (CH₃O)₂CHCHCO₂CH₃) (14,47 g) (gautas tokiu pat būdu, kaip 4 pavyzdyje), 2-cianofenolis (4,26 g), kalio karbonatas (7,05 g), vario chloridas (0,12 g) ir N,N-dimetilformamidas (85 ml) sumaišyti ir kaitinti 90 minučių 120⁰C temperatūroje. Reakcijos mišinys atšaldytas žemiau 30⁰C, nufiltruotas, o liekana perplauta N,N-dimetilformamidu (20 ml). Filtratas ir plovimo tirpalas sujungti ir sukonzentruoti sumažintame slėgyje (naudojant 80⁰C temperatūros vandens vonią), pašalinus N,N-dimetilformamidą.

Gauta juoda derva ištirpinta karštame metanolyje (15 ml). Laikant tirpalą 3 savaites kambario temperatūroje, iškrito šiek tiek produkto kristalų. Šio produkto ¹H NMR buvo toks pat, kaip ir 7 pavyzdyje gauto produkto.

11 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja junginio, turinčio bendrą (I) formulę, kurioje R¹, R², R³ ir R⁴ kiekvienas yra vandenilis, Z¹ yra chloras, o W yra CH₃O.CH=CCO₂CH₃, (E)-izomero gavimą kitu būdu.

Natrio metoksidas (6,25 g, 0,11 molio), metilo acetatas (100 ml) ir metanolis (3,52 g, 0,11 molio) supilti į 250 ml kolbą azoto atmosferoje ir atšaldyti iki 0-5⁰C. Į mišinį, laikant temperatūrą žemiau 10⁰C, pridėtas 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-onas (21,12 g, 0,12

molio), ir tada mišinys paliktas sušilti iki kambario temperatūros.

5 Į reakcijos mišinį pridėtas 4,6-dichlorpirimidinas (15,05 g, 0,10 molio), reakcijos mišinys maišytas (apie 20 valandų) 20-25°C temperatūroje, ir paliktas savait-galiui.

10 Reakcijos mišinys išgarintas rotaciniame garintuve 40°C temperatūroje. Liko raudona alyva. Raudona alyva ištirpinta toluene (200 ml) ir nufiltruota per anglį, o anglis dar perplauta toluenu (50 ml). Filtratas ir plovimo tirpalas sujungti, perplauti vandeniu (200 ml) ir išgarinti rotaciniame garintuve 60°C temperatūroje.
15 Liko klampi raudona alyva (33,15 g).

20 Klampios raudonos alyvos dalis (23,15 g) kaitinta 1 valandą 120-130°C temperatūroje 12 mm Hg slėgyje su kalio bisulfatu (0,14 g). Šis mišinys atšaldytas iki 80°C ir ištirpintas toluene (150 ml). Tolueno tirpalas perplautas vandeniu (150 ml) ir išgarintas rotaciniame garintuve 75°C temperatūroje. Liko žalias produktas (20,51 g).

25 Perkristalinus žalią produktą iš izo-propilo acetato (25 ml), gautas pavadinime nurodytas junginys (10,6 g, lt 104-6°C).

30 ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 8,6(1H, s); 7,5(1H, s); 7,5-7,1(4H, m); 6,8(1H, s); 3,7(3H, s); 3,6(3H, s) m.d.

12 PAVYZDYS

35 Šis pavyzdys iliustruoja junginio, turinčio (I) formulę, kurioje R¹, R², R³ ir R⁴ kiekvienas yra vandenilis, Z¹ yra chloras, o W yra CH₃O.CH=CCO₂CH₃, gavimą.

Natrio metoksidas (2,97 g, 0,055 molio) ir acetonit-
rilas (19,60 g) kambario temperatūroje supilti į kolbą
ir per dvi minutes pridėtas (α -metoksi)metilen-
5 bezofuran-2(3H)-onas (11,40 g, 0.065 molio). Reakcijos
mišinio temperatūra pakilo iki 40°C. Reakcijos mišinys
atšaldytas iki kambario temperatūros, ir pridėtas 4,6-
dichlorpirimidinas (7,45 g, 0,05 molio). Tirpalas,
nusidažęs raudonai ruda spalva, kaitintas 6,25 valandos
10 60°C temperatūroje. Tirpiklis nudistiliuotas 60°C
temperatūroje ir 15 mm Hg slėgyje. Liko raudonas pusiau
kietas produktas. Dujų chromatografinė analizė parodė,
kad jame yra apie 55% pavadinime nurodyto junginio ir
apie 2,5% junginio, turinčio (I) formulę, kurioje X yra
15 deguonis, R¹, R², R³ ir R⁴ kiekvienas yra vandenilis, Z
yra chloras, o W yra (CH₃O)₂CHCHCO₂CH₃.

Žalias produktas perkristalintas iš izo-propilo ace-
tato. Gautas pavadinime nurodytas junginys (lt 103-105°C),
20 kurio grynumą patvirtino chromatografinė analizė.

Kieto produkto fiziniai duomenys buvo tokie:

¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 8,6(1H, s); 7,5(1H, s); 7,2-
25 7,5(4H, m); 6,8(1H, s); 3,7(3H, s); 3,6(3H, s) m.d.

¹³C NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ 170,3, 167,2, 161,8, 160,6,
158,5, 149,9, 132,8, 129,2, 126,1, 125,9, 121,9, 107,2,
106,9, 61,9, 51,5 m.d.

30

Mas-spektroskopija parodė molekulinės joną, esant m/z
320.

13 PAVYZDYS

35

Šis pavyzdys iliustruoja 3-((α -metoksi)metilen)-5-
chloro-bezofuran-2(3H)-ono gavimą.

5-Chloro-bezofuran-2(3H)-onas (4 g, 0,02 M), acto anhidridas (16,7 g, 0,16 M) ir trimetilo ortoformiatas (4,24 g, 0,04 M) kaitinti 2 valandas 100°C temperatūroje. Tada reakcijos mišinys atšaldytas iki 20°C ir sukonzentruotas sumažintame slėgyje (vandens vonios temperatūra 70°C). Liko žalias produktas - tamsiai raudona derva (3,7 g).

10 Derva ištirpinta karštame metanolyje (5 ml). Tirpalui ataušus, jame iškrito kieti kristalai.

Žalio produkto tirpinimas karštame metanolyje ir kietų kristalų surinkimas pakartoti du kartus, ir gautas pavadinime nurodytas junginys - gelsvai ruda kieta medžiaga (0,3 g), lydymosi temperatūra 128-130°C.

¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 7,6(1H, s); 7,6-7,0(3H, m); 4,2(3H, s) m.d.

20

14 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 3-((α-metoksi)metilen)-5-acetoksi-bezofuran-2(3H)-ono gavimą.

25

Acto anhidridas (25 ml) ir 5-hidroksi-bezofuran-2(3H)-onas (1 g, 0,0067 M) maišyti 10 minučių kambario temperatūroje azoto atmosferoje. Tada pridėta trimetilo ortoformiato (1,06 g, 0,01 M), ir mišinys kaitintas 12 valandų 100°C (±5°C) temperatūroje. Reakcijos mišiniui ataušus iki kambario temperatūros, iš jo išsiskyrė raudona kieta medžiaga.

30

Reakcijos mišinys sukonzentruotas sumažintame slėgyje (vandens vonios temperatūra 70°C). Liko liekana su raudona kieta medžiaga. Raudona kieta medžiaga ištirpinta dichlormetane (50 ml), tirpalas perplautas

35

šaltu vandeniu (50 ml). Organinis sluoksnis sukonzentruotas sumažintame slėgyje (vandens vonios temperatūra 70°C). Liko pavadinime nurodytas junginys - raudoni adatų formos kristalai (1,15 g), kurių lydymosi temperatūra 206-210°C. ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 7,6(1H, s); 7,4-6,9(3H, m); 4,2(3H, s); 2,3(3H, s) m.d. ¹³C NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ 169,8, 169,5, 160,7, 149,0, 146,6, 123,2, 121,0, 116,3, 110,6, 103,4, 63,8, 21,1 m.d.

15 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 3-(α-etoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono gavimą.

Bezofuran-2(3H)-onas (6,7 g, 0,05 M) ištirpintas toluole (40 g) azoto atmosferoje 20-25°C temperatūroje. Pridėjus dietoksimetilo acetato (12,15 g, 0,075 M), reakcijos tirpalas kaitintas 28 valandas 100-105°C temperatūroje, nudistiliuojant šalutinius produktus su žema virimo temperatūra. Nudistiliavus tolueną ir nesureagavusį dietoksimetilo acetatą, liko geltonas kietas produktas (9,53 g), kuris perkristalintas iš metanolio ir išdžiovintas 50°C temperatūroje. Gautas pavadinime nurodytas junginys - kieta medžiaga, kurios lt 101-102°C. ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 1,5(3H, t); 4,4(2H, q); 7,1-7,6(4H, m); 7,7(1H, s) m.d. ¹³C NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ 169,8, 158,9, 151,5, 127,8, 123,6, 122,7, 122,7, 110,0, 103,2, 72,8, 15,4 m.d. MS: molekulės jonas m/z 190.

16 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 3-formilbezofuran-2(3H)-ono gavimą. Tetrahidrofurano (20 g) ir natrio metoksido (4,05 g, 0,075 M) mišinys azoto atmosferoje atšaldytas iki 15°C. Tada pridėtas benzofuran-2(3H)-onas (6,7 g,

0,05 M) azoto atmosferoje, laikant reakcijos temperatūrą žemiau 30°C. Mišinys atšaldytas iki 15-20°C, ir į jį per dvi valandas pridėtas metilo formiato (3,9 g, 0,065 M) tirpalas tetrahidrofurane (5 g). Tada
5 mišinys maišytas 16 valandų. Gauta geltona suspensija supilta į vandenį (50 ml), tirpalas parūgštintas 36% druskos rūgštimi iki maždaug pH 4. Pavadinime nurodytas junginys ekstrahuotas dichlormetanu (2x65 g). Ekstraktai sujungti ir perplauti vandeniu (50 g). Nudistiliavus dichlormetaną, gautas žalias produktas - vaško
10 būklės kieta medžiaga (7,41 g).

Tai, kad šiame pavyzdyje gautas produktas yra 3-formilbezofuran-2(3H)-onas, buvo įrodyta, palyginus jo
15 ir ankstesniame pavyzdyje gauto ir išanalizuoto 3-formilbezofuran-2(3H)-ono skysčių chromatografijos duomenis.

17 PAVYZDYS

20

3-(α -hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono gavimas iš 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono.

47% natrio hidroksido tirpalas (4,5 g, 0,05 M) supiltas
25 į 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono (8,8 g, 0,05 M) suspensiją vandenyje (50 g). Reakcijos mišinys 2 valandas maišytas aplinkos temperatūroje ir parūgštintas 36% druskos rūgštimi iki maždaug pH 4. Kieta medžiaga nufiltruota, perplauta vandeniu ir
30 išdžiovinta 50°C temperatūroje. Gautas pavadinime nurodytas junginys (7,8 g, lt 168-170°C). ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 8,1(1H, s); 7,6(1H, d); 7,1-7,3(3H, m) m.d.

18 PAVYZDYS

35

3-(α -hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono natrio druskos gavimas iš 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono.

Vandeninis 47% natrio hidroksido tirpalas (4,5 g, 0,05 M) supiltas į 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono (8,8 g, 0,05 M) suspensiją vandenyje (50 g). Reakcijos mišinys 2 valandas maišytas aplinkos temperatūroje, tada kieta medžiaga nufiltruota. Kieta medžiaga perplauta tetrahidrofuranu (10 g) ir išdžiovinta 50°C temperatūroje. Gautas pavadinime nurodytas junginys (7,1 g, lt >300°C). ¹H NMR (DMSO, 250 MHz): δ 9,4(1H, s); 7,5(1H, d); 6,7-7,0(3H, m) m.d. ¹³C NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ 178,3, 172,7, 147,6, 129,8, 121,7, 119,6, 117,3, 107,6, 91,2 m.d.

19 PAVYZDYS

15

3-(α -hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono kalio druskos gavimas iš 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono.

87% natrio hidroksidas (1,73 g, 0,026 M) supiltas į 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono (4,4 g, 0,025 molio) suspensiją vandenyje (100 g). Reakcijos mišinys 2 valandas maišytas aplinkos temperatūroje. Vanduo nudistiliuotas 60°C temperatūroje sumažintame slėgyje. Liko pavadinime nurodytas junginys - kieta medžiaga, kuri išdžiovinta 60°C temperatūroje (4,7 g, lt >300°C). ¹H NMR (DMSO, 250 MHz): δ 9,3(1H, s); 7,5(1H, s); 6,6-6,9(3H, m) m.d. ¹³C NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ 178,3, 172,7, 147,6, 129,8, 121,7, 119,5, 117,3, 107,6, 91,1 m.d.

30

20 PAVYZDYS

35

3-(α -hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono gavimas iš jo natrio druskos.

36% druskos rūgštis (4,0 g, 0,04 molio) pridėta į 3-(α -hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono (6,4 g, 0,035

molio) suspensiją vandenyje (50 g). Reakcijos mišinys maišytas 1 valandą aplinkos temperatūroje, o po to kieta medžiaga nufiltruota. Kieta medžiaga perplauta vandeniu (10 g) ir išdžiovinta 50°C temperatūroje. 5 Gautas pavadinime nurodytas junginys (lt 168-170°C). ¹H NMR (DMSO, 250 MHz): δ 8,1(1H, s); 7,6(1H, d); 7,1-7,3(3H, m) m.d. ¹³C NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ 169,7, 160,0, 150,5, 127,0, 123,8, 123,5, 122,0, 109,9, 100,4 m.d.

10

21 PAVYZDYS

3-(α-metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono gavimas iš 3-(α-hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono.

15

3-(α-hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-onas (4,9 g, 0,03 molio) virintas 5 valandas su grįžtamu šaldytuvu metanolyje, į kurią buvo pridėtas lašas 98% sieros rūgšties. Tirpiklis nudistiliuotas 60°C temperatūroje sumažintame slėgyje. Liekana (5,3 g) identifikuota kaip pavadinime nurodytas junginys, palyginus jos dujų chromatogramą su anksčiau gauto tokio pat pavadinimo junginio chromatograma (lt (kristalai iš metanolio) 102-103°C). ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 7,6(1H, s); 20 7,6(1H, d); 7,1-7,3(3H, m); 4,2(3H, s) m.d. 25

22 PAVYZDYS

3-(α-metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono gavimas iš 30 cheminių junginių mišinio per izoliuotą 3-(α-hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-oną.

47% natrio hidroksidas (0,56 g, 0,007 molio) sudėtas į 35 junginių, tarp kurių buvo ir 3-(α-metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-onas (1,1 g, 0,007 molio), mišinį, suspenduotą vandenyje (200 g). Reakcijos mišinys maišytas 3 valandas aplinkos temperatūroje ir nufil-

truotas. Filtratas parūgštintas 36% druskos rūgštimi iki maždaug pH 4, kietas produktas nufiltruotas ir išdžiovintas 60°C temperatūroje. Kietas produktas (0,8 g) virintas 4 valandas su grižtamu šaldytuvu metanolyje, į kurią buvo pridėtas lašas 98% sieros rūgšties. Tirpiklis nudistiliuotas 40°C temperatūroje sumažintame slėgyje. Gautas pavadinime nurodytas junginys (0,9 g) - kietas medžiaga (lt (kristalai iš metanolio) 102-103°C). ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 7,6(1H, s); 7,6(1H, d); 7,1-7,3(3H, m); 4,2(3H, s) m.d.

23 PAVYZDYS

3-(α-metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono gavimas iš cheminių junginių mišinio per izoliuotą 3-(α-hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono natrio druską.

Vandeninis 47% natrio hidroksidas (8,5 g, 0,1 molio) sudėtas į junginių, tarp kurių buvo ir 3-(α-metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-onas, mišinį ksilene (20 g). Reakcijos mišinys maišytas 24 valandas aplinkos temperatūroje, tada produktas nufiltruotas. Kietas produktas perplautas vandeniu (10 g) bei ksilolu (8 g) ir išdžiovintas. Produktas (10 g) sumaišytas į tyrę su vandeniu (50 g) ir parūgštintas 36% druskos rūgštimi iki maždaug pH 1. Produktas nufiltruotas ir išdžiovintas. Produktas (7,5 g) 8 valandas virintas su grižtamu šaldytuvu metanolyje (40 g), į kurią buvo pridėtas lašas 98% sieros rūgšties. Nudistiliavus tirpiklį sumažintame slėgyje, izoliuotas pavadinime nurodytas junginys (lt (kristalai iš metanolio) 102-103°C). ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 7,6(1H, s); 7,6(1H, d); 7,1-7,3(3H, m); 4,2(3H, s) m.d.

24 PAVYZDYS

3-(α -hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono kalcio druskos gavimas iš 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono.

5

3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-onas (3,5 g, 0,02 molio) sudėtas į kalcio oksido (1,12 g, 0,02 molio) ir vandens (750 g) mišinį. Reakcijos mišinys 3 valandas maišytas aplinkos temperatūroje, tada kieta medžiaga nufiltruota. Kieta medžiaga perplauta vandeniu (25 g) ir išdžiovinta 50°C temperatūroje. Gautas pavadinime nurodytas junginys (3,3 g, lt 270°C (skyla)). ¹H NMR (DMSO, 250 MHz): δ 9,2(1H, s); 7,5(1H, d); 6,7-7,0(3H, m) m.d.

10
15**25 PAVYZDYS**

3-(α -hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono gavimas iš jo kalcio druskos.

20

Į 3-(α -hidroksi)metilenbezofuran-2(3H)-ono kalcio druskos (3 g, 0,015 molio) suspensiją vandenyje (25 g) pridėta 36% druskos rūgšties (2,0 g). Reakcijos mišinys 2 valandas maišytas aplinkos temperatūroje, tada kieta medžiaga nufiltruota. Kieta medžiaga perplauta vandeniu (10 g) ir išdžiovinta 50°C temperatūroje. Gautas pavadinime nurodytas junginys (2,3 g, lt 169-171°C). ¹H NMR (DMSO, 150 MHz): δ 8,1(1H, s); 7,6(1H, d); 7,1-7,3(3H, m) m.d.

25
30**26 PAVYZDYS**

Šis pavyzdys iliustruoja junginio, turinčio (V) formulę, kurioje Z¹ yra chloras, gavimą.

35

Į (V) formulę (kurioje Z¹ yra chloras, 1,08 g) ir (IV) formulę (kurioje Z¹ yra chloras, 5,68 g) junginių

tirpalą toluene pridėta para-toluolsulfoninės rūgšties (0,285 g). Mišinys 5 valandas kaitintas 85-90°C temperatūroje 130-220 mm Hg vakuume, kad nusidistiliuotų reakcijos metu susidaręs metanolis. Tada 80°C temperatūroje ir 15 mm Hg vakuume nudistiliuotas toluenas. Gautas produktas analizuotas skysčių chromatografijos metodu. Palyginimas su standartiniu bandiniu parodė, kad gautas pavadinime nurodytas junginys (6,23 g).

10

Junginių, turinčių (I) formulę, kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCHCO}_2\text{CH}_3$ (A) arba $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}=\text{CCO}_2\text{CH}_3$ (B); X yra deguonis; R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 kiekvienas yra vandenilis; o Z^1 yra chloras, gavimo pavyzdžiai pateikti I lentelėje. I lentelėje pateikti ir šių junginių gavimo sąlygos bei rezultatai.

I lentelėje naudojamos tokios santrumpos:

- 20 dc - dujų chromatografija
 NaOMe - natrio metoksidas
 DCP - 4,6-dichlorpirimidinas
 FUR - 3-(α -metoksi)metilenbezofuran-2(3H)-onas
 MeOH - metanolis
- 25 MeAc - metilo acetatas
 Xyl - ksilenas
 Tol - toluenas
 MeBut - metilo butiratas
 TButE - tert-butilo eteris
- 30 CCl₄ - anglies tetrachloridas
 DEM - dietoksimetanas
 MIKB - metilizobutilketonas
 THF - tetrahidrofuranas

DEE - dietilo eteris
 ACN - acetonitrilas
 Pyr - piridinas

5 I LENTELE

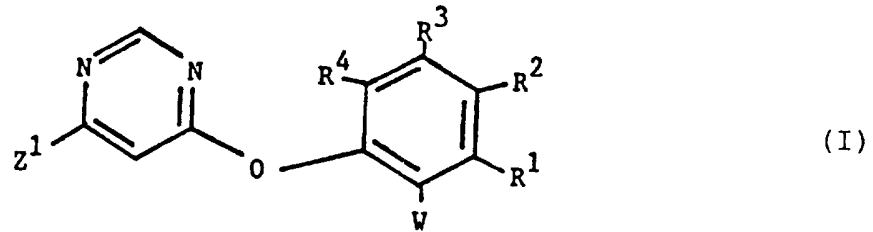
Molių santykiai				Produktas		
Tirpiklis	MeOH	FUR	NaOMe	DCP	T ⁰ C	Santykiai pagal dc plotą, (A):(B)
MeOH	>10	1	2	2	20	97.0:3.0
MeOH	>10	1	6	6	20	96.0:4.0
MeAc	4.4	1.3	1.2	1	20	92.3:7.7
Xyl	4.4	2	1.1	1	5	91.9:8.1
Xyl	4.4	2	1.1	1	20	91.8:8.2
MeAc	4.4	1.3	1.1	1	20	87.5:12.5
Tol	1	1	1	1	20	84.8:15.2
McBut	1	1	1	1	20	84.5:15.5
TbutE	1	1	1	1	20	82.5:17.5
MeAc	1.45	1	1.5	1.6	20	82.1:17.9
MeOH	>10	1.3	1	1	20	81.8:18.2
Xyl	2	1.3	1.1	1	20	81.4:18.6
MeAc	1.1	1.3	1.1	1	20	81.1:18.9
MeAc	1.45	1	1.5	1.6	20	80.5:19.5
MeAc	1.45	1	1.5	1.6	20	80.4:19.6
CCl ₄	1	1	1	1	20	80.4:19.7
DEM	1	1	1	1	20	80.0:20.0
MIBK	1	1	1	1	20	79.5:20.5
MeAc	1	1	1	1	20	79.4:20.6
THF	8	1	2	2	20	79.0:21.0

I LENTELE (tesinys)

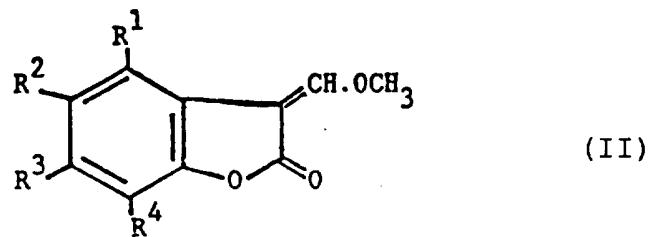
Molių santykiai				Produktas		
Tirpiklis	MeOH	FUR	NaOMe	DCP	T ⁰ C	Santykiai pagal dc plotą, (A):(B)
DEE	1	1	1	1	20	78.2:21.8
THF	8	1	2	2	20	78.1:21.9
THF	1.3	1	1.3	1.3	20	77.5:22.5
MeAc	1	1	1	1	20	77.5:22.5
MeAc	1	1	1	1	20	75.5:22.5
Tol	2	1.3	1.1	1	45	75.7:24.3
THF	1	1	1	1	20	75.6:24.4
THF	12	1	3	3	20	75.5:24.5
MeAc	1	1	1	1	20	75.5:24.5
MeAc	1.35	1	1.35	1.35	20	75.4:24.6
THF	1	1	1	1	20	75.2:24.8
MeOH	>10	1	1	1	20	74.5:25.8
ACN	1	1	1	1	20	74.1:25.9
THF	0.9	1	0.9	0.9	20	72.1:27.9
MeAc	1.1	1.3	1.1	1	20	69.1:30.9
THF	1	1	1	1	50	61.5:38.5
MeAc	1	1.3	1.1	1	65	60.1:39.9
Pyr	1	1	1	1	20	45.2:54.8
ACN	1	1.3	1.1	1	65	43.1:56.9
Tol	1	1.3	1.1	1	60	41.9:58.1
ACN	1	1.3	1.1	1	45	32.7:67.3

CHEMINĖS FORMULĖS - (aprašyme)

5

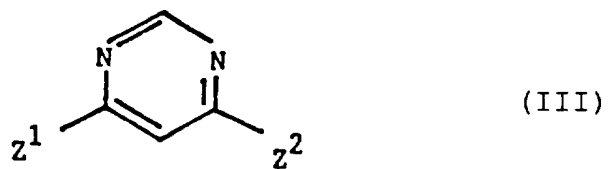


10



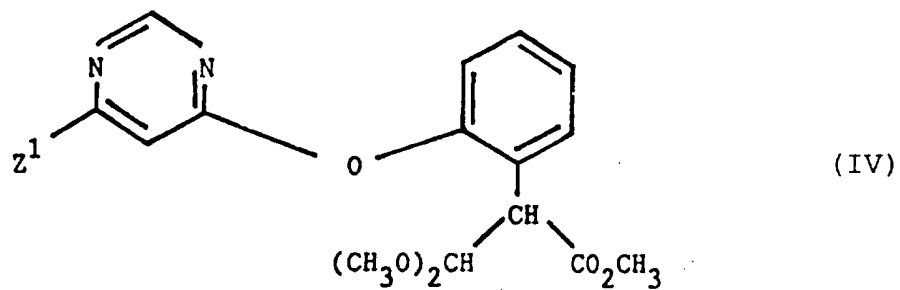
15

20



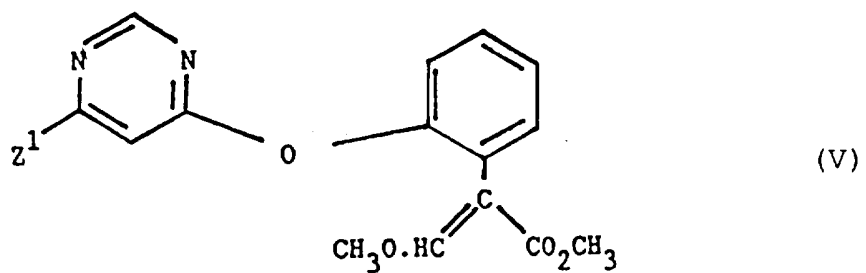
25

30

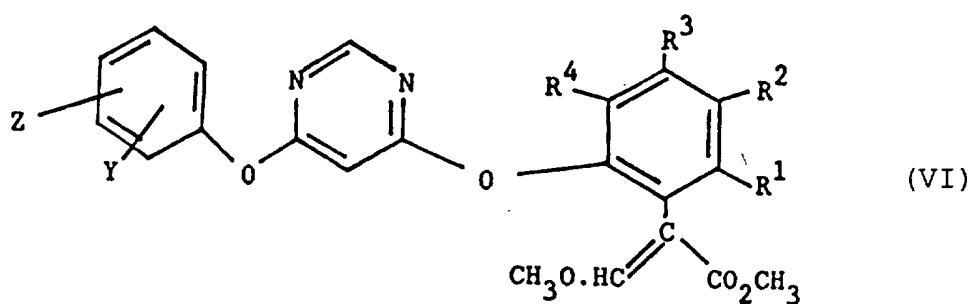


35

5

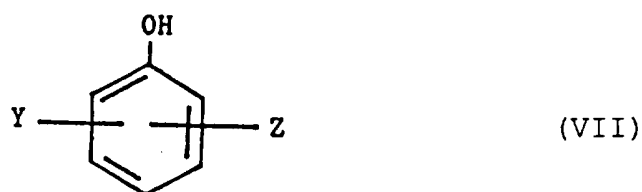


10



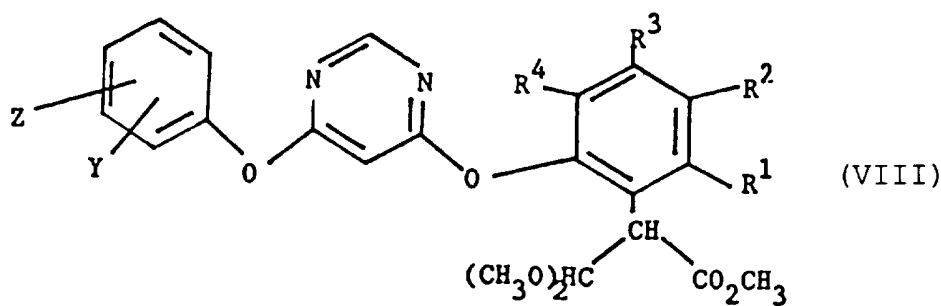
15

20



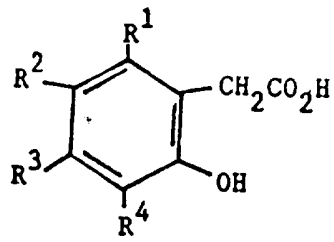
25

30



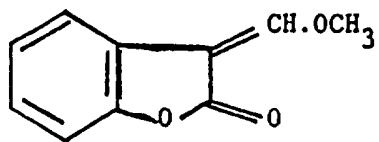
35

5



(IX)

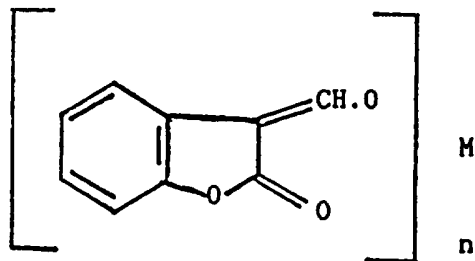
10



(X)

15

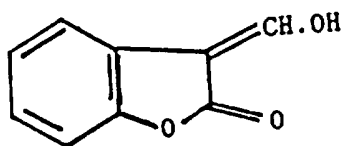
20



(XI)

25

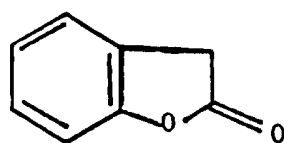
30



(XII)

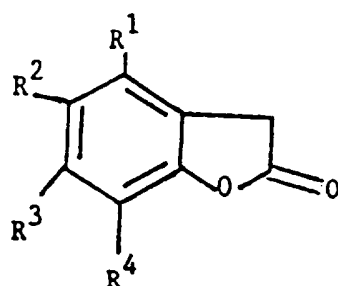
35

5



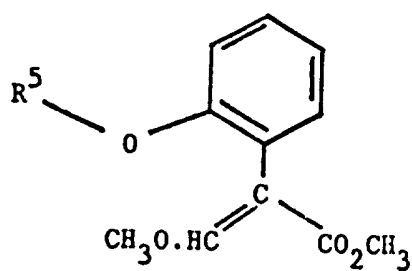
(XIII)

10



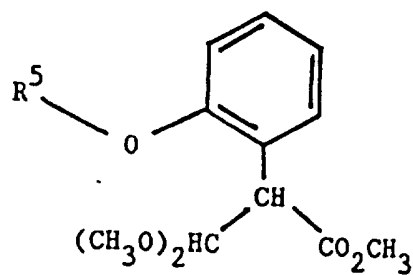
(XIV)

15



(XV)

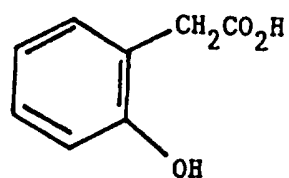
20



(XVI)

25

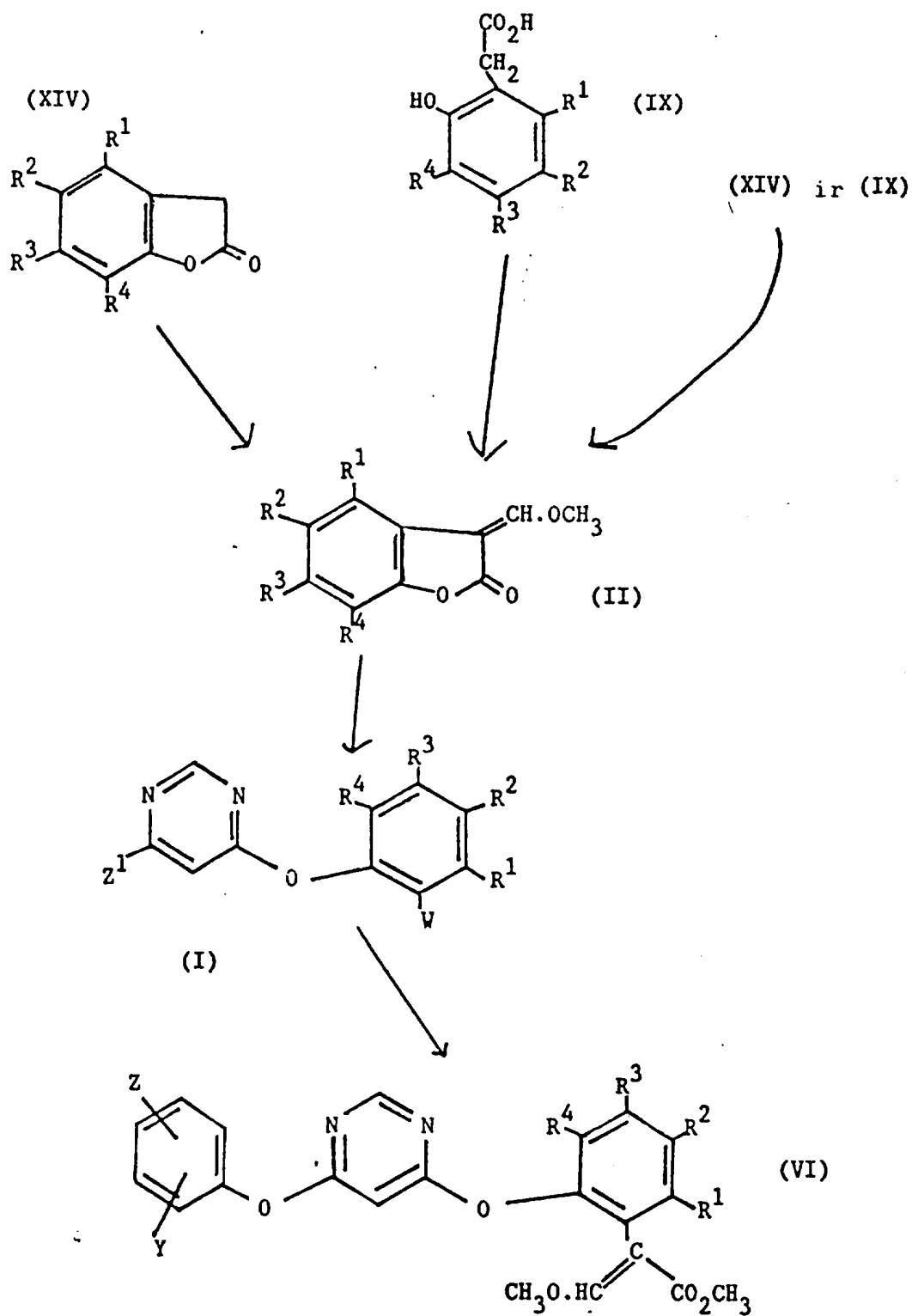
30



(XVII)

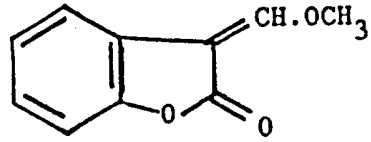
35

I Schema



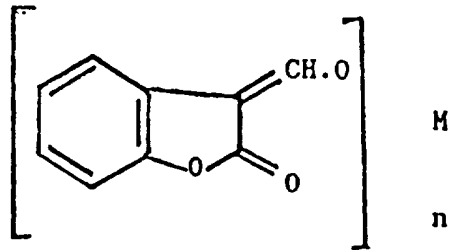
II Schema

5



(X), mišinyje

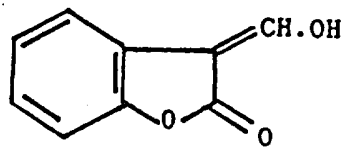
10



(XI)

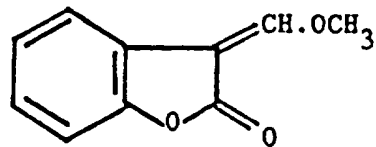
15

20



(XII)

25

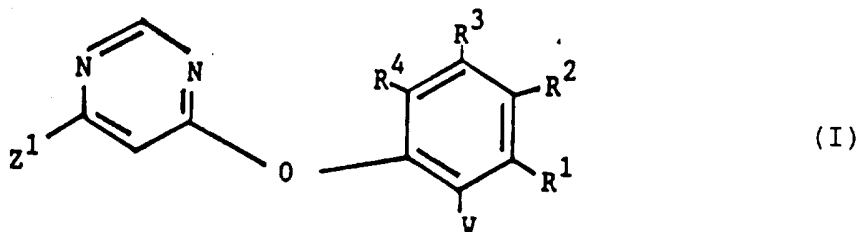


(X), gana grynoje formoje

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginio, turinčio (I) formulę,

5



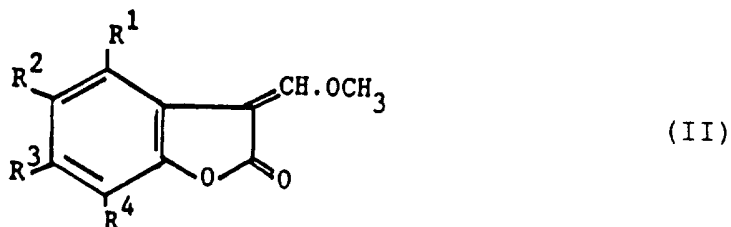
10

kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ arba $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}=\text{CCO}_2\text{CH}_3$; Z^1 yra halogeno atomas; o R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 nepriklausomai yra vandenilis, halogenas, arba C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksilo, acetoksilo, arba acilo radikalas, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vykdo:

15

(a) junginio, turinčio (II) formulę,

20



25

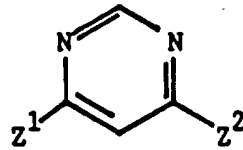
kurioje X, R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakciją su junginiu, turinčiu formulę ROCH_3 , kurioje R yra metalas,

30

(b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakciją su junginiu, turinčiu (III) formulę,

35

5



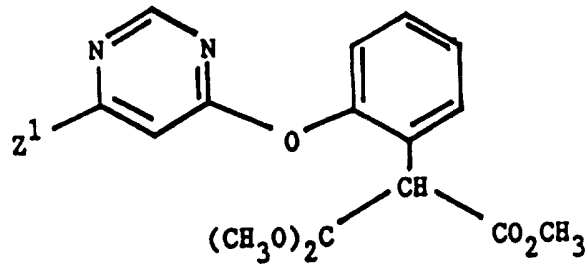
(III)

10

kurioje Z^1 ir Z^2 yra halogeno atomai.

2. Junginio, turinčio (IV) formulę,

15

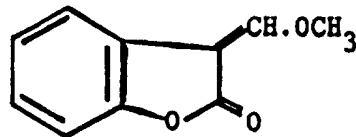


(IV)

20

kurioje Z^1 yra halogeno atomas, gavimo būdas, b e -
s i s k i r i a n t i s tuo, kad vykdo junginio,
turinčio (X) formulę

25



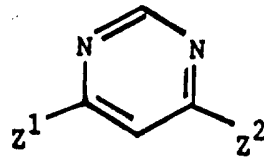
(X)

30

reakciją su junginiu, turinčiu (III) formulę,

35

5



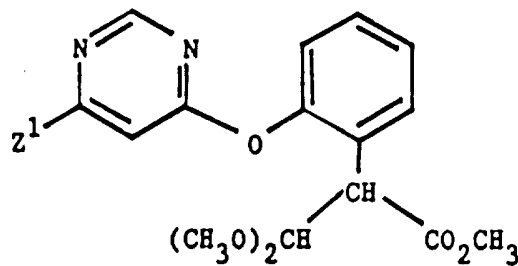
(III)

10 kurioje Z^1 apibrėžtas anksčiau, o Z^2 yra halogeno atomas, dalyvaujant metoksido anijonui ir pasirinktinai kitai tinkamai bazei.

15

3. Junginio, turinčio bendrą (IV) formulę,

20



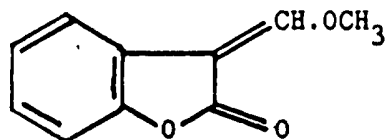
(IV)

25

kurioje Z^1 yra halogeno atomas, gavimo būdas, kuriame dalyvauja metanolis, b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad vykdo:

(a) junginio, turinčio (X) formulę,

30



(X)

35

reakciją su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas, ir pasirinktinai kita tinkama baze; ir

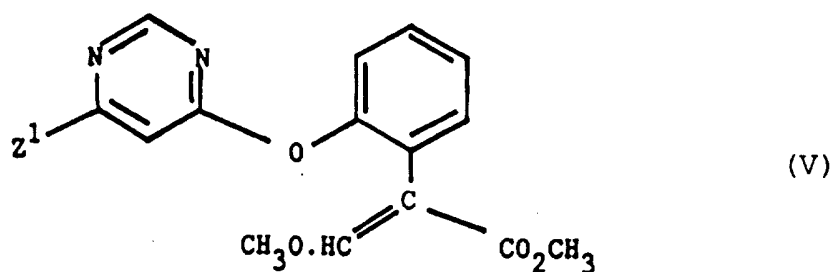
5 (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakciją su junginiu, turinčiu bendrą (III) formulę,

kurioje Z^1 apibrėžtas anksčiau, o Z^2 yra halogeno atomas.

10

4. Junginio, turinčio bendrą (V) formulę,

15



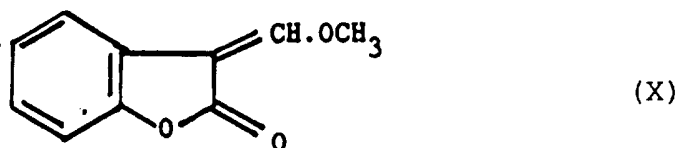
20

kurioje Z^1 yra halogeno atomas, gavimo būdas, b e - s i s k i r i a n t i s tuo, kad vykdo:

25

(a) junginio, turinčio (X) formulę,

30

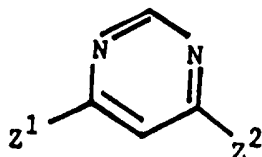


35

reakciją su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas, ir pasirinktinai kita tinkama baze; ir

(b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu bendrą (III) formulę,

5



(III)

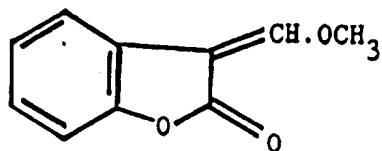
10

kurioje Z¹ apibrėžtas anksčiau, o Z² yra halogeno atomas.

15

5. Produktas, gautas vykdant junginio, turinčio (X) formulę

20



(X)

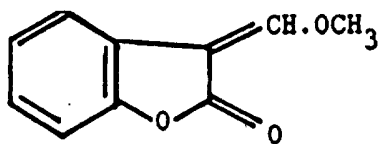
25

reakciją su junginiu, turinčiu formulę ROCH₃, kurioje R yra metalas.

30

6. Produktas, gautas vykdant junginio, turinčio (X) formulę,

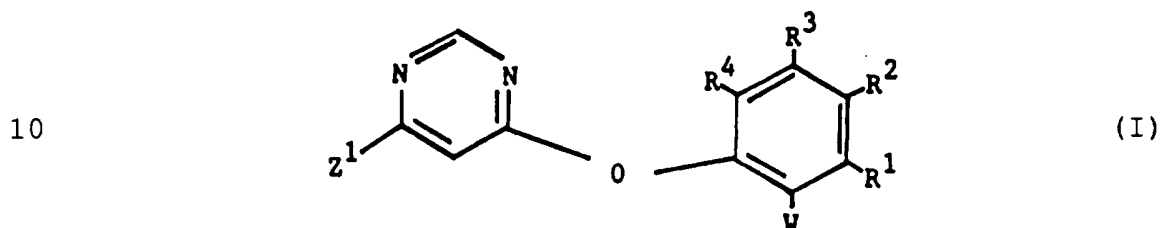
35



(X)

reakciją, dalyvaujant metanoliui, su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas.

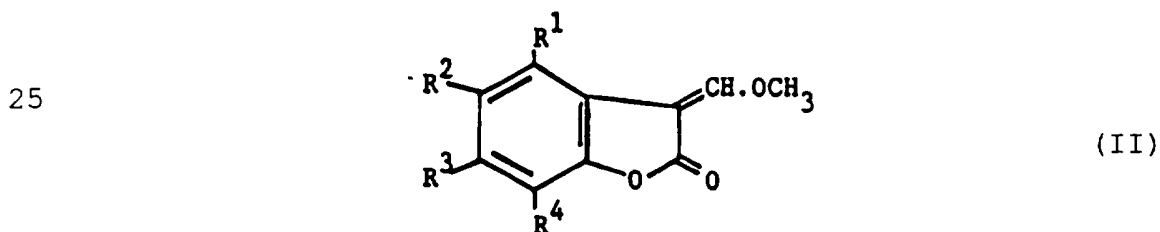
5 7. Junginio, turinčio (I) formulę,



15 kurioje W yra $(CH_3O)_2CHCHCO_2CH_3$ arba $CH_3OCH=CCO_2CH_3$; Z^1 yra halogeno atomas; o R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksilo, acetoksilo arba acilo radikalas, gavimo būdas, b e -

20 s i s k i r i a n t i s t u o, kad vykdo:

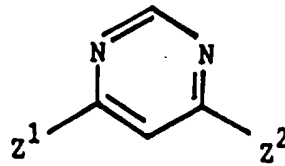
(a) junginio, turinčio (II) formulę,



30 kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakciją su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas; ir

35 (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakciją su junginiu, turinčiu (III) formulę,

5



(III)

10

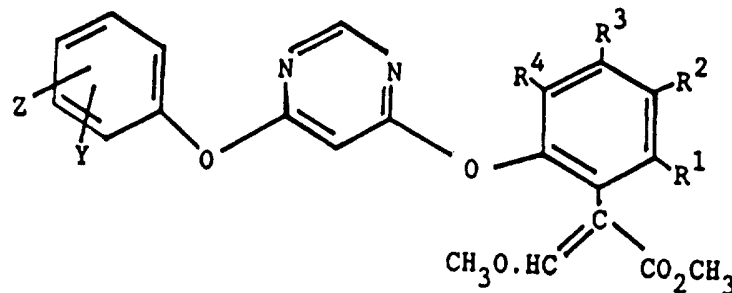
kurioje Z^1 ir Z^2 yra halogeno atomai;

o (b) stadiją atlieka, dalyvaujant metanoliui.

15

8. Junginio, turinčio (VI) formulę ir jo stereoizomerų,

20



(VI)

25

kuriuose R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti 1 punkte, Y ir Z nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba ciano, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} halogenalkilo, C_{1-4} alkoksilo, C_{1-4} halogenalkoksilo, $CSNH_2$, $CONH_2$ arba nitro radikalas, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad vykdo:

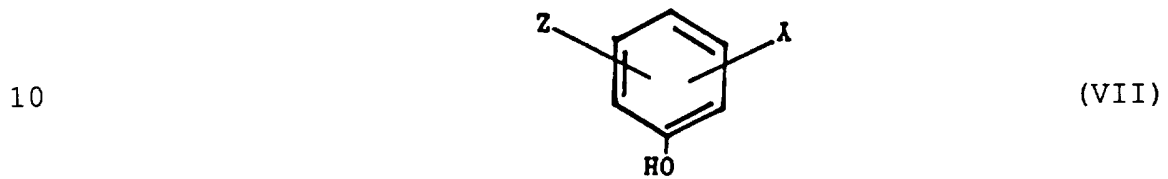
30

(a) junginio, turinčio (II) formulę, reakcija su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$;

35

(b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (III) formulę, ir

- (1) (c) metanolio pašalinimą iš (b) stadijos produktu mišinyje esančio junginio, turinčio (I) formulę, kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCHCO}_2\text{CH}_3$; ir
- 5 (d) produkto, gauto (c) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (VII)



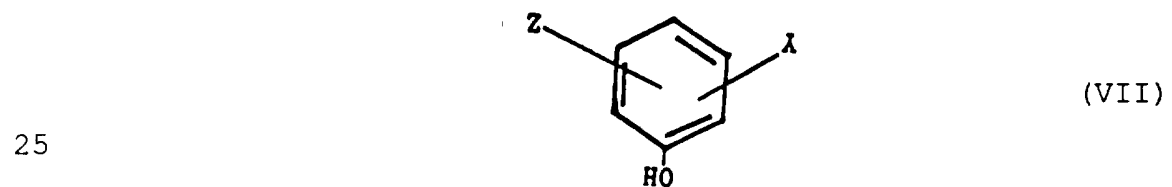
15 formulę, kurioje Z ir Y apibrėžti anksčiau;

15

arba

- (2) (c) produkto, gauto (b) stadijoje, reakcija su junginiu, turinčiu (VII) formulę,

20

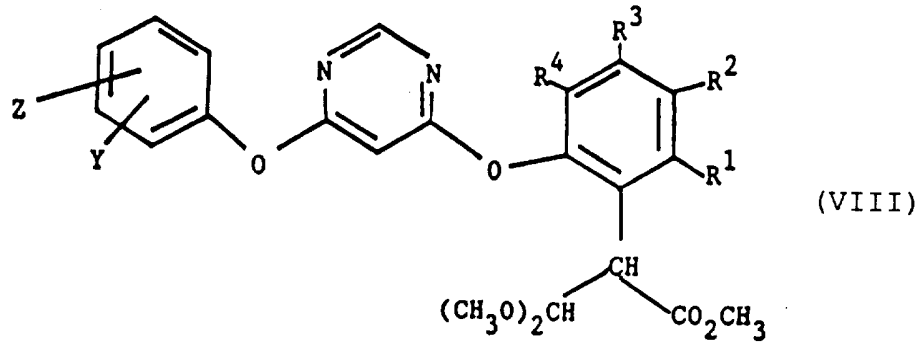


kurioje X ir Y apibrėžti anksčiau; ir

- 30 (d) i) junginio, turinčio (VI) formulę, išskyrimą;
- ii) metanolio pašalinimą iš (c) stadijos produktų mišinyje esančio junginio, turinčio (VIII) formulę,

35

5



10

kurioje R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y ir Z apibrėžti anksčiau; arba

15

iii) junginio, turinčio (VIII) formulę, išskyrimą iš (c) stadijos produktų mišinio ir metanolio pašalinimą iš jo;

arba

20

(3) (c) junginių, turinčių (I) formulę, kurioje W yra $(CH_3O)_2CHCHCO_2CH_3$ ir $CH_3O.CH=CCO_2CH_3$ išskyrimą iš (b) stadijos produktų mišinio; ir

25

(d) i) junginio, turinčio (I) formulę, kurioje W yra $CH_3O.CH=CCO_2CH_3$ reakciją su junginiu, turinčiu (VII) formulę,

30

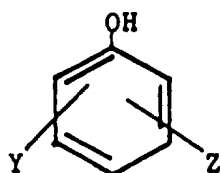


35

kurioje Y ir Z apibrėžti anksčiau; arba

- ii) junginio, turinčio (I) formulę, kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCHCO}_2\text{CH}_3$, reakciją su junginiu, turinčiu (VII) formulę,

5



(VII)

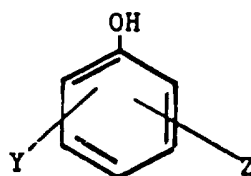
10

ir metanolio pašalinimą iš tokiu būdu gauto junginio; arba

15

- iii) metanolio pašalinimą iš junginio, turinčio (I) formulę, kurioje W yra $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCHCO}_2\text{CH}_3$, ir tokiu būdu gauto produkto reakciją su junginiu, turinčiu (VII) formulę,

20



(VII)

25

kurioje Y ir Z apibrėžti anksčiau.

30

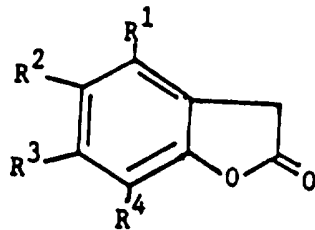
9. Būdas pagal 1 arba 8 punktą, b e s i s k i r i a n - t i s tuo, kad gavimo proceso (a) ir (b) stadijas atlieka dalyvaujant metanoliui.

35

10. Junginio, turinčio (I) formulę, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vykdo:

- i) (a) junginio, turinčio (XIV) formulę,

5



(XIV)

10

kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti 1 punkte, reakciją su trimetilo ortoformiatu;

15

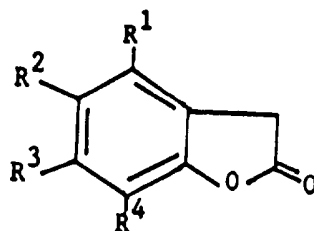
- (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakciją su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas; ir

20

- (c) produkto, gauto (b) stadijoje, reakciją su junginiu, turinčiu (III) formulę; arba

- ii) (a) junginio, turinčio (XIV) formulę,

25



(XIV)

30

kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti 1 punkte, reakciją su dimetoksimetilo karboksilatu;

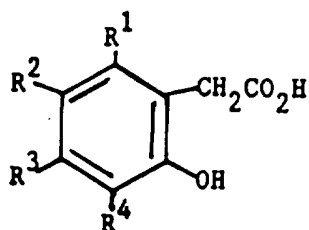
35

- (b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakciją su junginiu, turinčiu formulę $ROCH_3$, kurioje R yra metalas; ir

(c) produkto, gauto (b) stadijoje, reakciją su junginiu, turinčiu (III) formulę; arba

iii) (a) junginio, turinčio (IX) formulę,

5



(IX)

10

kurioje R¹, R², R³ ir R⁴ apibrėžti 1 punkte, ciklinimą ir susidariusio produkto reakciją su trimetilo ortoformiatu arba dimetoksi-metilo karboksilatu;

15

(b) produkto, gauto (a) stadijoje, reakciją su junginiu, turinčiu formulę ROCH₃, kurioje R yra metalas; ir

20

(c) produkto, gauto (b) stadijoje, reakciją su junginiu, turinčiu (III) formulę.

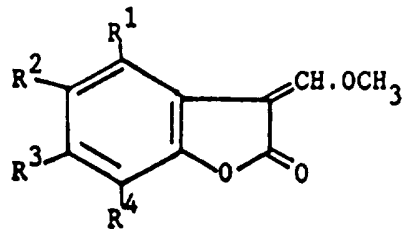
25

11. Būdas pagal 10 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad (b) ir (c) stadijas atlieka, dalyvaujant metanoliui.

30

12. Junginio, turinčio (II) formulę,

5

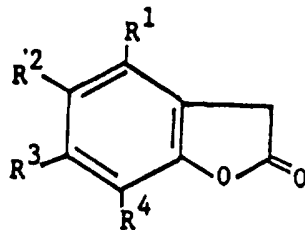


(II)

10 kurioje R¹, R², R³ ir R⁴ nepriklausomai yra vandenilis, halogenas arba C₁₋₄alkilo, C₁₋₄alkoksilo, acetoksilo arba acilo radikalas, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n - t i s t u o, vykdo:

15 i) junginio, turinčio (XIV) formulę,

20

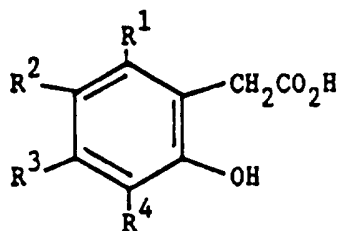


(XIV)

25 kurioje R¹, R², R³ ir R⁴ apibrėžti ankščiau, reakciją su trimetilo ortoformiatu; arba

ii) (a) junginio, turinčio (IX) formulę,

30



(IX)

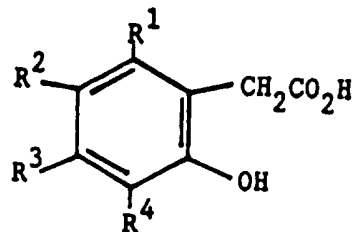
35

kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, ciklinimą, ir

5 (b) taip gauto junginio reakciją su trimetilo ortoformiatu arba dimetoksimetilo karboksilatu;

arba

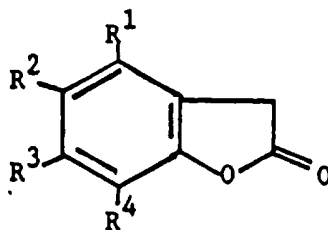
10 iii) junginio, turinčio (IX) formulę,



(IX)

15 kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakciją su rūgšties anhidridu ir trimetilo ortoformiatu tinkamoje temperatūroje; arba

20 iv) junginio, turinčio (XIV) formulę,



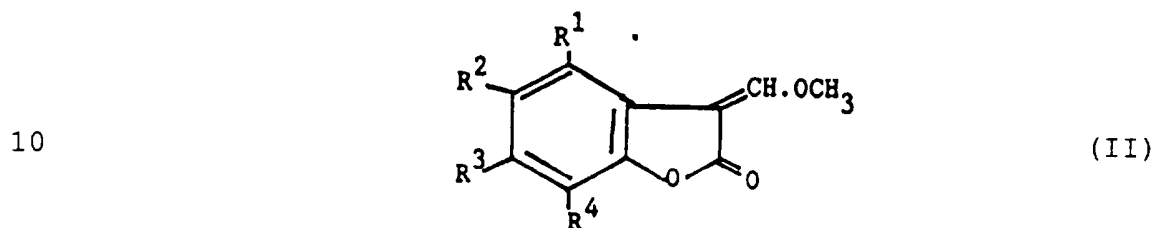
(XIV)

25 kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 apibrėžti anksčiau, reakciją su dimetoksimetilo karboksilatu.

35

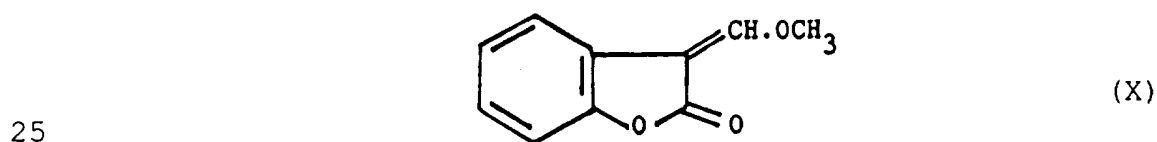
13. Gavimo būdas pagal 1, 7, 8, 9, 10, 11 arba 12 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 kiekvienas yra vandenilis.

5 14. Junginys, turintis (II) formulę,



15 kurioje R^1 , R^2 , R^3 ir R^4 yra nepriklausomai vandenilis, halogenas arba C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksilo, acetoksilo arba acilo radikalas, bet nėra kiekvienas kartu vandenilis.

20 15. Junginio, turinčio (X) formulę,

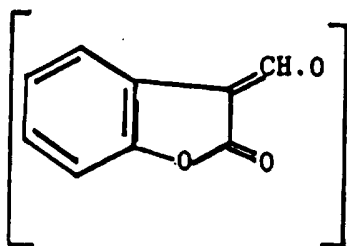


30 gavimo gana grynoje formoje būdas iš mišinio, kuriame yra (X) formulę turintis junginys, acetalis ir akrilatas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vykdo:

(α) vandeninio bazės tirpalo ir minėto mišinio sumaišymą, gaunant junginį, turintį (XI) formulę,

35

5



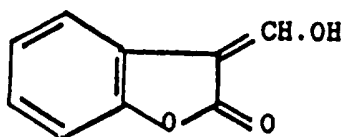
(XI)

10

kurioje M yra šarminis metalas arba žemės šarminis metalas, o n yra 1 arba 2;

(β) produkto, gauto (α) stadijoje, sumaišymą su rūgštimi, gaunant (XII) formulę turintį junginį:

15



(XII)

20

ir

25

(γ) produkto, gauto (β) stadijoje, reakciją su metanoliu, dalyvaujant stipriai rūgščiai;

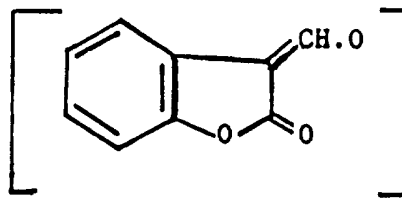
ir (XI) arba (XII) formules turinčių junginių atskyrimą (α) arba (β) stadijose.

30

16. Junginys, turintis (XI) formulę,

71

5

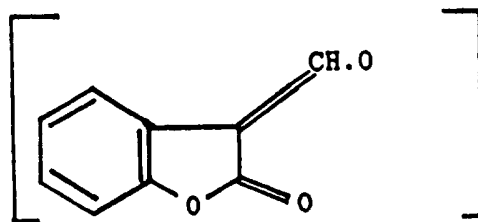


(XI)

10 kurioje M yra šarminis metalas arba žemės šarminis metalas, o n yra 1 arba 2.

17. Junginio, turinčio (XI) formulę,

15

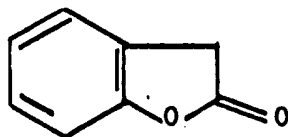


(XI)

20

25 ir jo stereoizomerų, kuriuose M yra šarminis metalas, o n yra 1, gavimo būdas b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sumaišo junginį, turintį formulę (XIII)

30



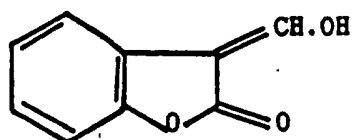
(XIII)

35

su šarminio metalo alkoksidu ir alkilo formiatu tetrahidrofurane tinkamoje temperatūroje.

18. Junginio, turinčio (XII) formulę,

5



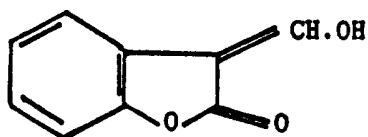
(XII)

10

ir jo stereoizomerų gavimo būdas, b e s i s k i -
15 r i a n t i s tuo, kad vykdo:

(a) junginio, turinčio (XII) formulę,

20



(XII)

25

sumaišymą su šarminio metalo alkoksidu ir alkilo
formiatu tetrahidrofurane tinkamoje temperatūroje;
ir

30

(b) taip gauto produkto sumaišymą su tinkama rūgštimi.