

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

200 311 B

(22) Bejelentés napja: 1987.03.02.

(21) 840/87

(33) GB

(32) 1986.03.04.

(31) 8605281

(51) Int Cl⁵

C 07 C 43/257

A 01 N 31/14

(41) (42) Közzététel napja: 1988.01.28.

(45) Megadás meghírdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.05.28.

(72) Feltalálók:

Bushell Michael John,
Carr Robin Arthur Ellis,
Bracknell, Berkshire, (GB)

(73) Szabadalmaz:

Imperial Chemical Industries PLC., London
(GB)

(54) HATÓANYAGKÉNT DIFENIL-ÉTER-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ INSZEKTICID KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti inszezticid készítmények hatóanyagokként 0,01–95 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaznak – a képletben

W a benzolgyűrűhöz kapcsolódó 1–4 szubsztituens, és/avagy halogénatomot, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos alkoxi-(1–4 szénatomos alkil)-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil- és/vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkoxi-csoportot vagy a benzolgyűrű két szomszédos szénatomjához kapcsolódó $-(CH_2)_3$ vagy 1–4 szénatomos alkilén-dioxi-csoportot jelent,

Y $-C(R^1)(X)-CH_2-CH(R^2)-$, $-C(R^1)(X)-CH_2-CH=C(R^2)-$, $-C(X)=CH-CH_2(R^2)-$ vagy $-C(X)=CH-CH=C(R^2)-$ általános képletű csoportot jelent, ame-

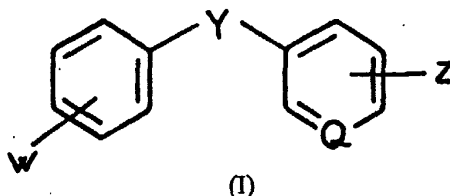
lyekben

X $-(CH_2)_nR^3$ csoportot jelent, ahol n értéke 1 vagy 2 és R^3 jelentése hidrogén-, klór- vagy fluoratom, R^1 jelentése hidroxilcsoport vagy hidrogén-, klór- vagy fluoratom, és

R^2 jelentése metilcsoport, cianocsoport vagy hidrogénatom,

Q =CH- csoportot vagy nitrogénatomot jelent, és Z 1–5 fluoratomot jelent vagy egy fenoxi-, benzil- vagy halogén-fenoxi-szubsztituens képvisel adott esetben egy fluor-szubsztituenssel együtt.

Továbbá a találmány tárgya az (I) általános képletű vegyületek előállítási eljárása.



(I)

A leírás terjedelme: 28 oldal, 11 oldal ábra

HU 200 311 B

A találmány hatóanyagokként új fluorozott difenil-éter-származékokat tartalmazó inszekticid készítményekre vonatkozik. A találmány tárgya továbbá eljárás a hatóanyagok előállítására.

A találmány szerinti inszekticid készítmények hatóanyagokként (I) általános képletű difenil-éter-származékokat tartalmaznak – a képletben

W a benzolgyűrűhöz kapcsolódó egy, kettő, három vagy négy szubsztituenszt, éspedig halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxi-csoportot, 1–4 szénatomos alkoxi-(1–4 szénatomos alkil)-csoportot, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-csoportot és/vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkoxi-csoportot, vagy a benzolgyűrű két szomszédos szénatomjához kapcsolódó $-(CH_2)_3-$ vagy 1–4 szénatomos alkilén-dioxi-csoportot jelent,

Y $-C(R^1)(X)-CH_2-CH_2-CH(R^2)-$, $-C(R^1)(X)-CH_2-CH=C(R^2)-$, $-C(X)=CH-CH_2-CH(R^2)-$ vagy $-C(X)=CH-CH=C(R^2)-$ általános képletű csoportot jelent, és a felsorolt képletekben

X $-(CF_2)_nR^3$ általános képletű csoportot jelent, amelyben R^3 hidrogénatomot, klóratomot vagy fluoratomot jelen, és n értéke 1 vagy 2,

R^1 hidrogénatomot, klóratomot, fluoratomot vagy hidroxilcsoportot jelent, és

R^2 metilcsoportot, cianocsoportot vagy hidrogénatomot képvisel,

Q =CH- csoportot vagy nitrogénatomot jelent, és

Z 1–5 fluoratomot jelent vagy egy fenoxi-, benzil- vagy halogén-fenoxi-szubsztituenszt képvisel adott

esetben egy fluor-szubsztituenssel együtt.

Az (I) általános képletű vegyületek előnyös képviselői a (II) általános képletű származékok – a képletben Y jelentése a fenti, W^1 halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxi-csoportot, ahlogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoportot vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkoxi-csoportot jelent, Z^1 hidrogénatomot vagy fluoratomot jelent, és Z^2 jelentése hidrogénatom vagy halogénatom.

Az (I) általános képletű vegyületek különösen előnyös csoportját alkotják a (III) általános képletű származékok – a képletben W^1 1–2 szénatomos alkoxi- vagy fluor-alkoxi-csoportot, így metoxi-, etoxi-, trifluor-metoxi- vagy difluor-metoxi-csoportot, vagy 1–2 szénatomos fluor-alkil-csoportot, így trifluor-metil- vagy difluor-metil-csoportot, Z^1 hidrogénatomot vagy fluoratomot, míg Z^2 hidrogénatomot vagy halogénatomot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselőit az I. táblázatban soroljuk fel. A táblázatban a (VII) általános képletű csoportnál feltüntetett betűjelzések a következő csoportokat jelentik:

- E^1 : 3-fenoxi-fenil-csoport
- E^2 : 3-(4-klór-fenoxi)-fenil-csoport
- E^3 : 4-fluor-3-fenoxi-fenil-csoport
- E^4 : pentafluor-fenil-csoport
- E^5 : 6-fenoxi-pirid-2-il-csoport
- E^6 : 3-benzil-fenil-csoport
- E^{10} : 4-fluor-3-benzil-fenil-csoport

1. táblázat
(I) általános képletű vegyületek

A vegyület sor-száma	W	Y	(VII) általános képletű csoport	az izomerek aránya (E:Z)
1.	4-OC ₂ H ₅	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E^1	4:1
2.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E^1	
3.	4-OC ₂ H ₅	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E^1	E
4.	4-OC ₂ H ₅	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E^1	Z
5.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E^3	
6.	4-C(CH ₃) ₃	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E^1	7:2
7.	4-OCF ₃	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E^1	1:1
8.	4-C(CH ₃) ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E^1	
9.	4-OCF ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E^1	
10.	4-OC ₂ H ₅	-C(C ₂ F ₅)=CH-(CH ₂) ₂ -	E^1	33:5
11.	4-OC ₂ H ₅	-CH(C ₂ F ₅)-(CH ₂) ₃ -	E^1	
12.	4-OC ₂ H ₅	-C(CF ₃)=CH-CH=CH-	E^3	(2E,4E):(2E,4Z) = 1:1
13.	4-CF ₃	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E^1	2:3
14.	4-CF ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E^1	
15.	4-OCF ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E^3	
16.	4-OCF ₃	-C(CHF ₂)=CH-(CH ₂) ₂ -	E^3	10:1
17.	4-OCF ₃	-C(CHF ₂)-(CH ₂) ₃ -	E^3	
18.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-CH ₂ -CH=CH-	E^1	6:4
19.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-CH ₂ -CH=CH-	E^3	6:4
20.	4-Cl	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E^1	55:45
21.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-CH ₂ -CH=CH-	E^1	E
22.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-CH ₂ -CH=CH-	E^1	Z
23.	4-OC ₂ H ₅	-C(CF ₃)=CH-CH=CH-	E^3	2E,4E
24.	4-OC ₂ H ₅	-C(CF ₃)=CH-CH=CH-	E^3	2E,4Z
25.	4-Cl	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E^1	

1. táblázat
(I) általános képletű vegyületek

A vegyület sor-száma	W	Y	(VII) általános képletű csoport	az izomerek aránya (E:Z)
26.	4-Br	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₃ -	E ¹	1:1
27.	2,4-(OCH ₂ O)	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
28.	3,4-(ICH ₂ O)	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E ¹	1:2
29.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-CH ₂ -CH=CH-	E ⁷	2:1
30.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ⁷	
31.	4-CH ₂ OCH ₃	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E ¹	7:3
32.	4-CH ₂ OCH ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
33.	4-OCH ₃	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E ¹	4:1
34.	4-F	-C(CF ₃)-CH-(CH ₂) ₂ -	E ¹	55:45
35.	3,4-(CH ₂) ₃	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E ¹	3:1
36.	4-OCH ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
37.	3-F,4-OC ₂ H ₅	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E ¹	5:3
38.	3,5-F ₂ ,4-OC ₂ H ₅	-C(CF ₃)=CH-(CH ₂) ₂ -	E ¹	4:5
39.	3,4-(CH ₂) ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
40.	A-F	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
41.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₂ -CH(CN)-	E ¹	
42.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-	E ¹	
43.	3-F,4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
44.	3,5-F ₂ ,4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
45.	3,4-(OC/CH ₃ /O)	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
46.	4-OCF ₃	-C(OH)(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
47.	4-OCF ₃	-C(F)(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
48.	3,4-(OCH/CH ₃ /O)	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
49.	4-OCF ₃	-C(Cl)(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
50.	4-OCF ₂ CF ₂ H	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
51.	4-OC ₂ H ₅ , 3,5-F ₂	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ³	
52.	4-OC ₂ H ₅	-C(CHF ₂)=CH-CH=CH-	E ¹	(2E,4E):(2Z,4E) = 3:1
53.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CHF ₂)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
54.	3,5-F ₂ ,4-OC ₂ H ₅	-C(CF ₃)=CH-CH=CH-	E ³	(2E,4E):(2Z,4E) = 5:1
55.	4-OCF ₂ CF ₂ Br	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
56.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₂ Cl)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
57.	4-OCF ₃	-C(CF ₂ Cl)=CH-CH=CH-	E ¹	(2E,4E):(2Z,4E) = 13:1
58.	3,5-F ₂ ,4-OCF ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
59.	2,4-F ₂ ,3-OCF ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
60.	4-OCH ₂ CF ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
61.	2-Br,5-OCF ₃ ,4,6-F ₂	-C(CF ₃)=CH-CH=CH-	E ¹	(2E,4E):(2Z,4E) = 1:1
62.	3,5-F ₂ ,4-OCF ₃	-C(CF ₃)=CH-CH=CH-	E ¹	
63.	4-OCF ₃	-C(CF ₂ Cl)=CH-CH=CH-	E ³	(2E,4E):(2Z,4E) = 12:1
64.	4-OCF ₃	-C(CF ₂ H)=CH-CH=CH-	E ³	(2E,4E):(2Z,4E) = 9:1
65.	4-OCF ₃	-CH(CHF ₂)-(CH ₂) ₃ -	E ¹	
66.	4-OCF ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ²	
67.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ⁸	
68.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-CH ₂ -CH=CH-	E ⁸	3:1
69.	4-OC ₂ H ₅	-C(CF ₃)=CH-CH=CH-	E ⁸	
70.	4-OCF ₃	-C(CF ₃)=CH-CH=CH-	E ¹⁰	(2E,4E):(2Z,4E) = 86:14
71.	4-OC ₂ H ₅	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹⁰	
72.	4-OC ₂ H ₅	-C(CF ₃)=CH-CH=CH-	E ¹⁰	(2E,4E):(2Z,4E) = 86:14
73.	4-OCF ₃	-CH(CF ₃)-(CH ₂) ₃ -	E ¹⁰	

Az Y csoportban egy vagy két szén-szén kettős kötést tartalmazó (I) általános képletű vegyületek geometriai izomerek formájában képződhetnek; az egyedi kettős kötések körül ugyanis a szubsztituensek E- vagy Z-konfigurációban helyezkednek el. Az egy szén-szén kettős kötést tartalmazó Y csoportot hordozó (I) általános képletű vegyületek az (A), (B), (C) és (D) általános képletű geometriai izomerek for-

60

májában képződhetnek. Az Y csoportban két szén-szén kettős kötést tartalmazó (I) általános képletű vegyületek egyedi izomerjei (E), (F), (G) és (H) általános képleteknek felelnek meg.

Az egy vagy több aszimmetrikus szénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek különböző optikai izomerek és izomer-elegyek formájában képződhetnek.

65

Az (I) általános képletű vegyületek egyedi izomerjeinek inszekticid aktivitása eltérő lehet, és feltehető, hogy az izomerek formájában létező (I) általános képletű vegyületek egyedi izomerjei közül egy meghatározott izomer vagy egy meghatározott izomer-csoport rendelkezik a legerősebb inszekticid hatással. Oltalmi igényünk az (I) általános képletű vegyületek összes lehetséges izomerjét és izomer-elegyét tartalmazó inszekticid készítményekre kiterjed.

Az I. táblázatban felsorolt (I) általános képletű vegyületek közül az Y szénláncban szén-szén kettős kötések tartalmazó származékok egyedi geometriai izomerek vagy izomer-elegyek formájában képződnek. Az I. táblázatban egyes vegyületek esetére feltüntetjük a geometriai izomerek arányát.

Az I. táblázatban felsorolt, aszimmetrikus szénatomo(ka)t tartalmazó (I) általános képletű vegyületek racém elegyek.

Az (I) általános képletű vegyületek az Y, R¹ és R² szubsztituensek jellegétől függően különböző szerkezeti alcsoportokba sorolhatók. Az (I) általános képletű vegyületek egyes fontos szerkezeti alcsoportjait az (IA), (IB), (IC) és (ID) általános képletekben szemléltetjük – a képletekben R¹, R², X, W, Q és Z jelentése a fenti.

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

a) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (IB) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R² hidrogénatomot jelent és W, X, Q és Z jelentése a fenti – a (IV) általános képletű vegyületeket – a képletben Hal bróm-, klór- vagy jód-atomot jelent és Q és Z jelentése a fenti – P(R)₃ általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben R alkil- vagy arilcsoportot jelent –, és az így kapott (VII) általános képletű foszfóniumsókat – a képletben Hal, R, Q és Z jelentése a fenti – erős bázis jelenlétében (IX) általános képletű ketonokkal reagáltatjuk – a képletben W és X jelentése fenti –, vagy

b) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (IB) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R² hidrogénatomot jelent és W, X, Q és Z jelentése a fenti – a (X) általános képletű foszfónátokat – a képletben R alkil- vagy arilcsoportot jelent és Q és Z jelentése a fenti – erős bázis jelenlétében (IX) általános képletű ketonokkal reagáltatjuk – a képletben W és X jelentése a fenti –, vagy

c) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (IC) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben W, X, R², Q és Z jelentése a fenti – a (XII) általános képletű vegyületeket – a képletben W és X jelentése a fenti – erős bázis jelenlétében (XIII) általános képletű foszfóniumsókkal vagy (XV) általános képletű foszfónátokkal reagáltatjuk – a képletekben Hal, R, R², Q és Z jelentése a fenti és Hal⁺ halogénid-iont jelent –, vagy

d) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (ID) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben W, X, R², Q és Z jelentése a fenti – a (XIV) általános képletű vegyületeket – a képletben W és X jelentése a fenti – erős bázis jelenlétében (XIII) általános képletű foszfóniumsókkal vagy (XV) általános képletű foszfónátokkal reagáltatjuk – a képletekben R, R², Q és Z jelentése a fenti és Hal⁺ halogénid-iont jelent –,

és kívánt esetben az a) – d) eljárások bármelyikével kapott vegyületet redukálással az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét alkotó (IA) általános képletű vegyületá alakítjuk – a képletben R¹ hidrogénatomot jelent és W, X, R², Q és Z jelentése a fenti –, vagy

e) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (IA) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R¹ fluóratomot, klóratomot vagy hidroxilcsoportot jelent, R² hidrogénatomot jelent és W, X, Q és Z jelentése a fenti – a (IV) általános képletű vegyületeket – a képletben Hal bróm-, klór- vagy jód-atomot jelent és Q és Z jelentése a fenti – fémes reagens jelenlétében (IX) általános képletű ketonokkal reagáltatjuk – a képletben W és X jelentése a fenti –, és kívánt esetben az így kapott, R¹ helyén hidroxilcsoportot tartalmazó (IA) általános képletű vegyületeket fluorozzuk vagy klórozuk; vagy

f) W helyén a 4-es helyzetben kapcsolódó halogénezett 1–4 szénatomos alkoxicsoprotot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Y, Q és Z jelentése a fenti – a (VI) általános képletű vegyületeket – a képletben Y, Q és Z jelentése a fenti – halogénezett 1–4 szénatomos alkil-halogeniddel vagy halogénezett diazo-1–4 szénatomos alkánal reagáltatjuk;

és kívánt esetben az Y csoportban szereplő X szubsztituens helyén -CF₂Cl csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket redukcióval a megfelelő, X helyén -CF₂H csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületekké alakítjuk.

A találmány szerinti a) eljárást az (A) reakcióvázlaton szemléltetjük. A feltüntetett képletekben Hal, Q, Q, R, W és X jelentése a fenti.

A halogénatomként brómatomot tartalmazó (IV) általános képletű kiindulási anyagok egy lehetséges előállításmódját a (B) reakcióvázlaton szemléltetjük. A képletekben Q és Z jelentése a fenti.

A találmány szerinti c) eljárás egyik – reagensként (XIII) általános képletű vegyületeket alkalmazó – változatát a (C) reakcióvázlaton szemléltetjük a (XII) általános képletű kiindulási anyagok előállításával együtt. A (C) reakcióvázlaton feltüntetett képletekben W, X, Q; Z és R² jelentése a fenti, Hal halogénatomot jelent, és R alkil- vagy arilcsoportot, előnyösen fenilcsoportot képvisel. A DIBAL rövidítés di-izobutil-alumínium-hidridet jelöl.

A találmány szerinti d) eljárás egyik – reagensként (XIII) általános képletű vegyületeket tartalmazó – változatát a (D) reakcióvázlaton mutatjuk be a (XIV) általános képletű kiindulási anyagok előállításával együtt. A (D) reakcióvázlaton bemutatott képletekben W, X, R, R², Hal⁺, Q, Z és DIBAL jelentése a fenti.

Kívánt esetben a találmány szerinti a) – d) eljárás bármelyikével előállított (IB), (IC), illetve (ID) általános képletű vegyületet redukcióval a megfelelő, R¹ helyén hidrogénatomot tartalmazó (IA) általános képletű vegyületté alakíthatjuk. Redukálószerként hidrogént alkalmazhatunk katalizátor, előnyösen 5–20 tömeg% palládiumot tartalmazó palládium/csonszén katalizátor jelenlétében. A hidrogénezést rendszerint úgy végezzük, hogy az (IB), (IC) vagy (ID) általános képletű vegyületek megfelelő oldószerezrel, például rövidszénláncú alkanollal (így metanollal vagy etanollal) készített oldatába 1,5–20 atmoszféra,

célszerűen 2–5 atmoszféra nyomáson hidrogéngázt vezetünk.

A találmány szerinti e) eljárást az (E) reakcióvázlalon szemléltetjük. A képletekben W, Q, Z és X jelentése a fenti, Hal halogénatomot jelent, és a DAST rövidítés dietil-amino-kén-trifluoridot jelöl.

A találmány szerinti f) eljárásban kiindulási anyagokként felhasznált (VI) általános képletű vegyületeket például a megfelelő alkoxi-származékok dezalkilezésével állíthatjuk elő. Dezalkilező reagensként például piridinium-hidrokloridot vagy bór-tribromidot használhatunk.

Az (A) – (E) reakcióvázlalaton bemutatott szintézisekben reagensként felhasznált (IX) általános képletű vegyületeket – a képletben W és X jelentése a fenti – az (F) reakcióvázlalon bemutatott módszerekkel állíthatjuk elő. A képletekben W és X jelentése a fenti. A Grignard-reakcióhoz reagensként $(XCO)_2O$ vagy XCO_2H általános képletű vegyületeket, vagy az XCO_2H általános képletű vegyületek észtereit használhatjuk fel. Ezek a módszerek hasonlóak a 2 178 739 sz. közzétett nagy-britanniai szabadalmi bejelentésben trifluor-acetofenon-származékok előállításával kapcsolatban ismertetett eljárásváltozatokhoz.

A (B) reakcióvázlalon feltüntetett szintézis során képződő egyes vegyületek újak. Az új vegyületek az (V) általános képletnek felelnek meg – a képletben Q és Z jelentése a fenti, és R^1 hidroxilcsoportot, brómatomot, klóratomot, jódatomot vagy $-P^+(R)_3$ vagy $-PO(OR)_2$ általános képletű csoportot jelent, és az utóbbi képletekben R alkil- vagy arilcsoportot, így metil-, etil- vagy fenilcsoportot képvisel.

Az egy vagy több aszimmetriacentrumot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek rendszerint a megfelelő sztereoizomerek elegyei formájában képződnek. Az egyedi izomereket például kromatográfiás úton, királis rögzített fázis (például Pirkle típusú IA oszlop) felhasználásával különítjük el egymástól. Az (IB), (IC) vagy (ID) általános képletű vegyületeket királis katalitikus redukálószerrel is redukálhatjuk; ekkor az egyik sztereoizomert nagyobb mennyiségben tartalmazó (IA) általános képletű vegyületeket kapunk.

Az Y csoportban egy vagy több szén-szén kettős kötést tartalmazó (I) általános képletű vegyületek geometriai izomerjeit például kromatográfiás úton, így nagynyomású folyadékkromatográfiával választhatjuk el egymástól.

Az (I) általános képletű vegyületek előállításának további részleteit a példákban ismertetjük.

Az (I) általános képletű vegyületeket rovarkátevők és egyéb gerinctelen kártevők (például atkák) kártételeinek visszaszorítására, a kártevőfertőzés csökkentésére, illetve a kártevők irtására használhatjuk fel. Az (I) általános képletű vegyületeket a mezőgazdaságban (így az élelmiszer- és rostonövény-termesztésben, a kertészetben és az állattenyésztésben) az erdészetben, a növényi eredetű termékek (például gyümölcsök, magvak és gumók) tárolása során egyaránt felhasználhatjuk. Az (I) általános képletű vegyületek az emberi és állati betegségeket terjesztő gerinctelen kártevők irtására is alkalmazhatók.

A felsemelt célokra az (I) általános képletű vegyületeket kompozíciók formájában használjuk fel, amelyek a hatóanyagokon kívül egy vagy több közömbös

hígító- vagy hordozóanyagot és/vagy felületaktív anyagot is tartalmaznak.

Az (I) általános képletű vegyületek a kompozíciók egyedüli hatóanyagai lehetnek vagy más hatóanyagokkal, például egy vagy több egyéb inszekticid hatóanyaggal, az inszekticid hatást fokozó szerrel, herbicid hatóanyaggal, fungicid hatóanyaggal és/vagy növényi növekedést szabályozó hatóanyaggal összekeverve is felhasználhatók.

Az (I) általános képletű vegyületekkel együtt felhasználható egyéb inszekticid hatóanyagok például az (I) általános képletű vegyületek hatásspektrumát szélesítő vagy hatástartalmát fokozó anyagok lehetnek. A további inszekticid hatóanyagok esetenként fokozhatják az (I) általános képletű vegyületek aktivitását vagy kiegészíthetik azok hatását, például gyorsíthatják a hatás beálltát, fokozhatják a taglózó aktivitást vagy csökkenthetik a kártevők idegenkedését a szerrel szemben. A több hatóanyagot tartalmazó készítmények használatával esetenként megelőzhető az egyedi komponensekkel szembeni rezisztencia kialakulása a kártevők szervezetében.

A kiegészítő inszekticid, herbicid és fungicid hatóanyagokat a felhasználás céljának és az előírt kívánt összehatásnak megfelelően válsztjuk meg. A több hatóanyagot tartalmazó készítmények például a következő kiegészítő inszekticid hatóanyagokat tartalmazhatják.

(A) Piretroidok, így permetrin, esfenvalerát, deltametrin, cihalotrin, bifentrin, fenpropatrin, ciflutrin, teflutrin, halakra ártalmatlan piretroidok (így etofenprox), természetes piretrin, tetrametrin, a-biolletrin, fenflutrin, pralletrin és (E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxo-tiolan-3-ilidén-metil)-ciklopropán-karbonsav-5-benzil-3-furil-metil-észter;

(B) szerves foszfátok, így profenophos, szulprop-hos, metil-paration, azinphos-metil, demeton-s-metil, heptenophos, tiometon, fenamiphos, monokrotophos, profenophos, triazophos, metamidophos, dime-toát, foszfamidon, malation, klórpipiriphos, phosalon, fenzulfotion, fonophos, forát, foxim, pirimiphos-metil, fenitrotrion és diazinon;

(C) karbamátok, köztük aril-karbamátok, így pirimikarb, kosstokarb, karbofurán, etiofenkarb, aldikarb, tiofurox, karboszulfán, bendiokarb, fenobukarb, propoxur és oxamil;

(D) benzoil-karbamidok, így triflumuron és klórf-luazuron;

(E) szerves ónvegyületek, így cihexatin, fenbutatin oxid és azociklotin;

(F) mikrolidok, így avermektinek és milbemecinek, például abamektin, avermektin és milbemecin;

(G) hormonok, így juvenilhormon, juvabion és ek-dizonok;

(H) feromonok;

(I) szerves klórvegyületek, így benzol-hexaklorid, DDT, klórdán és dieldrin.

A találmány szerinti készítmények a korábban felsorolt csoportokba tartozó inszekticid hatóanyagokon kívül az adott célnak megfelelő, speciális hatású egyéb inszekticid hatású anyagokkal együtt is felhasználhatók. A kompozíciókhoz például egyes haszonnövények kártevőit szelektíven irtó inszekticid hatóanyagokat (így rizs kezelésére fűrőbogár-specifikus hatóanyagokat, például kartapot vagy buprofe-

zint), egyes rovarfajtákat specifikusan irtó vagy egyes fejlődési állapotokban specifikusan ható anyagokat (így ovolarvicid hatóanyagokat, például klofentazint, flubenzimint, hexitiazoxot vagy tetradifont, továbbá lepkéirtó hatóanyagokat, így dikofolt vagy propargitot), akaricid hatóanyagokat (így brómpropilátot, klórbenzilátot) vagy a rovarok növekedését szabályozó anyagokat (így hidrametilont, ciromazint, metoprént, klórfluazuront vagy diflubenzuront) is adhatunk.

Az inszekticid hatást fokozó anyagként például piperonil-butoxidot, szeszamexet és dodecil-imidazolt használhatunk.

A herbicid, fungicid és növényi növekedést szabályozó hatóanyagokat a kezelés céljától és az elérni kívánt hatástól függően választjuk meg. Rizs kezelésekor szelektív herbicid hatóanyagként például propamilt, gyapot kezelésekor növényi növekedést szabályozó hatóanyagként például Pix-et, rizs kezelésekor fungicid hatóanyagokként például blaszticideket, így blaszticidin-S-t használhatunk. Az (I) általános képletű vegyületekkel együtt felhasználható kiegészítő hatóanyagokat az elérni kívánt összehatás ismeretében szakember rutin módszerekkel egyszerűen megválaszthatja.

Az (I) általános képletű hatóanyagok és az egyéb kiegészítő hatóanyagok aránya több tényezőtől, köztük az irtandó rovar fajtájától és az elérni kívánt hatástól függően változik. A további hatóanyagokat a kompozíciók rendszerint ugyanolyan mennyiségben tartalmazzák, mint az egyedüli hatóanyagként kizárólag az adott további hatóanyagot tartalmazó kompozíciók; hatásfokozódás esetén azonban a további hatóanyagból kisebb mennyiség is elegendő.

A találmány szerinti kompozíciók például beporzásra alkalmas porkészítmények lehetnek, amelyek a hatóanyagot szilárd hordozó- vagy hígítószerrel, például kaolinnal, bentonittal, szilikagéllal vagy talkummal összekeverve tartalmazzák. A szilárd készítmények granulátumok is lehetnek, amelyek a hatóanyagot szemcsés porózus anyag, például horzsakő felületére felviitt állapotban tartalmazzák.

A kompozíciók továbbá elárasztásra vagy permetezésre felhasználható folyékony készítmények lehetnek. Ezek a készítmények rendszerint vizes diszperziók vagy emulziók, amelyek a hatóanyagon és hordozóanyagon kívül egy vagy több ismert nedvesítőszert, diszpergálószerrel vagy emulgeálószerrel (felületaktív anyagot) is tartalmazzák.

A nedvesítő-, diszpergáló- és emulgeálószeres kationos, anionos és nemionos felületaktív anyagok egyaránt lehetnek. Kationos felületaktív anyagokként például kvaterner ammónium-vegyületeket, így cetil-trimetil-ammónium-bromidot használhatunk. Az anionos felületaktív anyagok például a következők lehetnek: szappanok, alifás kénsav-monoészter-sók (így nátrium-lauril-szulfát), szulfonált aromás vegyületek sói (így nátrium-dodecil-benzol-szulfonát, nátrium-, kalcium- vagy ammónium-lignin-szulfonát vagy -butil-naftalin-szulfonát, és nátrium-di- és triizopropil-naftalin-szulfonát elegye). A nemionos felületaktív anyagok közül példaként a következőket soroljuk fel: etilén-oxid zsírsav-alkohollokkal, így oleil-alkohollal vagy cetil-alkohollal vagy alkil-fenollokkal, így oktil-fenollal, nonil-fenollal vagy oktil-krezollal

képezett kondenzációs termékei, hosszú szénláncú zsírsavakból és hexit-anhidridekből képezett részleges észterek, az utóbbi részleges észterek etilén-oxid-dal képezett kondenzációs termékei és a lecitinek.

A folyékony kompozíciókat például úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot megfelelő oldószerben, így ketonos oldószerben (például diacetón-alkoholban) vagy aromás oldószerben (így trimetil-benzolban) oldjuk, és az oldatot vízhez adjuk. A víz adott esetben egy vagy több nedvesítő-, diszpergáló- vagy emulgeálószerrel tartalmazhat.

A folyékony kompozíciók előállításához szerves oldószereként a következő folyadékokat is felhasználhatjuk: dimetil-formamid, etilén-diklorid, izopropanol, propilén-glikol és egyéb glikolok, diacetón-alkohol, toluol, kerozin, fehérölaj, metil-naftalin, xilolok, triklór-etilén, N-metil-2-pirrolidon és tetrahydrofurfuril-alkohol.

A vizes diszperziók vagy emulziók formájában felhasználandó készítményeket rendszerint viszonylag nagy hatóanyag-tartalmú koncentrátumok formájában hozzuk forgalomba, amelyeket közvetlenül a felhasználás előtt hígítunk vízzel a kívánt végső koncentrációra. A koncentrátumokkal szemben leggyakrabban támasztott követelmény az, hogy hosszú időn át változás nélkül tárolhatóak legyenek, és hosszantartó tárolás után vízzel hígítva megfelelően hosszú ideig homogén, hagyományos permetező berendezéssel felvihető kompozíciókat képezzenek. A koncentrátumok rendszerint 5-95 tömeg% hatóanyagot tartalmazznak. A felhasználásra kész, híg készítmények hatóanyag-tartalma a felhasználás céljától függően változik; mezőgazdasági és kertészeti célokra rendszerint 0,0001-0,1 tömeg% hatóanyagot tartalmazó készítményeket használunk fel.

A felhasználás során a kompozíciókat ismert módon, például beporzással vagy permetezéssel visszük fel a kártevőkre, a kártevők tartózkodási helyére, a kártevőkkel fertőzött területekre vagy a fertőzésre hajlamos növényekre.

Az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó kompozíciók igen sokféle rovarkártetővel és egyéb gerinctelen kártevővel szemben erősen toxikusak. Ezek a kompozíciók például a következő kártevők irtására használhatók:

Myzus persicae (tetvek),
Aphis fabae (tetvek),
Megura viceae (tetvek),
Aedes aegypti (szúnyogok),
Anopheles spp. (szúnyogok),
Culex spp. (szúnyogok),
Dysdercus fasciatus
Musca domestica (házi legyek),
Pieris brassicae (káposztalepke, lárvák),
Plutella maculipennis (gyémánthátú moly, lárvák),
Phaedon cochleariae (mustár bogár),
Tetranychus cinnabarius (kármin szövőgáta),
Tetranychus urticae (vörös szövőgáta),
Aonidiella spp. (pajzstetvek),
Trialeurodes spp. (molyok),
Blattella germanica (csótányok),
Periplaneta americana (csótányok),
Blatta orientalis (csótányok),
Spodoptera littoralis (gyapot szövőgáta),

Heliothis virescens (dohány, fűróbogár),
Chertiocetes terminifera (sáskák),
Diabrotica spp. (gyökérférgek)
Agrotis spp. (drótférgek),
Chilo partellus (kukorica-fűróbogár),
Nilaparvata lugens (szöcskék),
Naphotettix cincticeps (szöcskék).

Az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó kompozíciók különösen előnyösen használhatók kukorica- és rizsnövényeken élősködő kártevők, például *Chilo* spp. (fűróbogár), *Nilaparvata* és *Naphotettix* spp. (szöcskék), továbbá gyapoton élősködő lepke-kártevők, például *Heliothis* spp. irtására. Ezek a kompozíciók vízi élőlényre, például halakra nézve csak igen kis mértékben veszélyesek, így a kompozíciókat igen előnyösen használhatjuk fel vizes környezetben (például elárasztásos rizskultúrákban élősködő kártevők irtására vagy fertőzést terjesztő kártevők /egy szúnyogok/ lárváinak pusztítására). Az I. táblázatban felsorolt vegyületek közül például a 2. sz. vegyület 10 milliommódrész koncentrációban 48 órán át tartó kezelés során pontyra veszélytelen volt. Az (I) általános képletű vegyületek atkákkal, például *Tetranychus*-fajtákkal (szövőtákkal) szemben igen jó akaricid hatást fejtenek ki.

A találmányt az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük. Amennyiben a példákban mást nem közlünk, az egy vagy több szimmetrikusan szubsztituált szénatomot tartalmazó vegyületeket racém elegyek formájában állítottuk elő. A vegyületeket spektrumaik alapján azonosítottuk. A példákban feltüntetett spektrum-adatok minden esetben megfeleltek a várt szerkezeteknek.

A gáz-folyadék kromatográfiás vizsgálatokat Hewlett Packard 5890 típusú gázkromatográfon végeztük; 12,5 ml hosszú és 0,2 mm belső átmérőjű Chrompak C.P. Sil 5 C.B. oszlopot használtunk. Amennyiben a példákban mást nem közlünk, a vegyületeket 100 °C-on injektáltuk a gázkromatográfba, 15 °C/perc hőmérséklet-gradienst tartottunk fenn, és a vizsgálandó anyagot 4 percig tartottuk a maximális hőmérsékleten (280 °C-on). Hordozógázként héliumot használtunk, és az oszlop tetején a nyomást 0,77 atmoszféra értékre állítottuk be. Az ettől eltérő injektálási hőmérsékleteket és maximális hőmérsékleteket a példákban külön közöljük.

Amennyiben a példákban mást nem közlünk, az NMR spektrumokat 270 MHz frekvencián, Jeol FX 270 NMR spektrométeren vettük fel. 90, 60 és 400 MHz frekvencia beállításakor azonban Jeol FC90Q, Jeol PMX 60SI, illetve Jeol GX400 spektrométert használtunk.

A ¹⁹F NMR spektrumokat Jeol FX90Q spektrométeren, 84,26 MHz frekvencián vettük fel. A kémiai eltolódásokat minden esetben delta (δ) értékekben, ppm egységekben adtuk meg tetrametil-szilán vagy triklór-fluor-metán belső standardhoz viszonyítva.

A tömegspektrumok felvételéhez Jeol DX303, Kratos MS80 vagy Hewlett Packard HP 5992 spektrométert használtunk.

1. példa

4-Bróm- α,α,α -trifluor-acetofenon előállítása

Ezt a vegyületet a Journal of Organometallic Chemistry 251, 139-148 (1983) közleményben leírt eljárás

rással állítjuk elő.

64 g 1,4-dibrom-benzol, 600 ml vízmentes tetrahidrofurán és 600 ml vízmentes dietil-éter elegyét nitrogén atmoszférában -78 °C-ra hűtjük. Az elegyhez keverés közben 40 perc alatt 108,4 ml 2,5 mólos hexános n-butil-lítium-oldatot adunk; eközben az elegy hőmérsékletét külső hűtéssel -72 °C alatti értéken tartjuk. Az elegyet további 40 percig keverjük, majd 40 perc alatt 35,4 g trifluor-ecetsav-metil-észtert adunk hozzá, és további 30 percig keverjük. A felsorolt műveletek alatt az elegy hőmérsékletét -68 °C-nál alacsonyabb értéken tartjuk. Ezután az elegyhez óvatosan 10 perc alatt 60 ml tömény vizes sósavoldatot és 40 ml etanol -78 °C-ra hűtött elegyét adjuk. 20 perces további keverés után az elegyet szobahőmérsékletre (körülbelül 22 °C-ra) hagyjuk melegedni, majd a szerves fázist elválasztjuk, és csökkentett nyomáson betöményítjük. 70 g, vízzel szennyezett olajos anyagot kapunk. Ezt az anyagot dietil-éterben oldjuk, az oldatot vízmentes magnézium-szulfát föltűt szárítjuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A narancsvörös, olajos maradékot csökkentett nyomáson (körülbelül 15 Hgmm) desztilláljuk. Két anyagfrakciót kapunk, amelyek mindegyike 4-bróm- α,α,α -trifluor-acetofenont tartalmaz. A 17,19 g tömegű 78-83 °C forráspontú első frakció gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerinti 85%-os tisztaságú, míg a 41,13 g tömegű, 83-84 °C forráspontú második frakció gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint 99%-os tisztaságú. A második frakció állás közben kristályosodik.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 7,7 (2H, m), 7,95 (2H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum jellemző vonala (CDCl₃-ra vonatkoztatva): -72,1 ppm.

2. példa

Az 1. példában leírt eljárással állítjuk elő a következő vegyületeket a megfelelő kiindulási anyagokból:

(i) 4-Bróm-2-fluor-fenetolból (előállítását a 41. példában ismertetjük) 3-fluor-4-etoxi- α,α,α -trifluor-acetofenont állítunk elő. A terméket szilikagéllel töltött oszlopon kromatografálva tisztítjuk; eluálószerként 5 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,54 (3H, t), 4,2 (2H, q), 7,0 (1H, t), 7,7-7,95 (2H, m) ppm.

(ii) 4-Bróm-benzil-metil-éterből (előállítását a 40. példában ismertetjük) 4-(metoxi-metil)- α,α,α -trifluor-acetofenont állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 3,45 (3H, s), 4,57 (2H, s), 7,5, 8,05 (4H, AB-q) pp.

Infravörös spektrum jellemző sávja (folyadék-film): 1722 cm⁻¹ (C=O).

GLC: retenciós idő: 1,67 perc.

(iii) 4-Bróm-1,2-(metilén-dioxi)-benzolból 3,4-(metilén-dioxi)- α,α,α -trifluor-acetofenont állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 6,12 (2H, s), kb. 6,9 (1H, d), 7,7,5 (1H, széles s), kb. 7,7 (1H, széles d) ppm.

GLC retenciós idő: 1,87 perc.

(iv) 4-Bróm-trifluor-metoxi-benzolból (trifluor-metoxi-benzolból a Journal of Organic Chemistry 29,

1/1964/közleményben leírt eljárással kapott termék) 4-(trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenont állítunk elő. Fp: 164–166 °C (atmoszferikus nyomáson).

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 7,35, 8,14 (4H, d) ppm.

¹⁹F-NMR spektrum vonalai (CDCl₃; CFCl₃-ra vonatkoztatva): -58,1 (s, CF₃), -72,1 (s, CF₃) ppm.

GLC retenciósi idő: 1,50 perc (50–280 °C-on futtatva).

(v) 4-Bróm-1,2-(dimetil-metilén-dioxi)-benzólból (előállítását a 38. példában ismertetjük) 3,4-(dimetil-metilén-dioxi)- α,α,α -trifluor-acetofenont állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,72 (6H, s), 6,84 (1H, d), 7,43 (1H, széles s), 7,65 (1H, széles d) ppm.

Infravörös spektrum jellemző sávja (folyadék-film): 1708 cm⁻¹.

(VI) 4-Bróm-1,2-(metil-metilén-dioxi)-benzólból (előállítását a 39. példában ismertetjük) 3,4-(metil-metilén-dioxi)- α,α,α -trifluor-acetofenont állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,74 (3H, d), 6,42 (1H, q), 6,86 (1H, d), 7,45 (1H, széles s), 7,7 (1H, széles d) ppm.

Infravörös spektrum jellemző sávja (folyadék-film): 1712 cm⁻¹.

(VII) 4-Bróm-trifluor-metoxi-benzólból és klór difluor-ecetsav-metil-észterből 4-(trifluor-metoxi)- α,α -difluor- α -klór-acetofenont állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 7,4 (2H, m), 8,2 (2H, m) ppm.

¹⁹F-NMR spektrum vonalai (CDCl₃; CDCl₃-ra vonatkoztatva): -58,1 (CF₃O, s), -61,61 (CF₂Cl, s) ppm.

3. példa

4-Etoxi- α,α,α -trifluor-acetofenon előállítása

(A) Trifluor-ecetsavból, a Journal of Organic Chemistry 32, 1311 (1967) közleményben leírt eljárással:

7,4 g magnéziumforgács, 50 ml dietil-éter és kb. 0,5 g jód keverékéhez lassú ütemben, nitrogén atmoszférában, keverés közben 60 g 4-bróm-etoxi-benzol 100 ml dietil-éterrel készített oldatát adjuk. Körülbelül 15 ml oldat beadagolása után az elegyet a reakció beindulásáig enyhén melegítjük, majd az oldat beadagolását olyan ütemben végezzük, hogy az elegy enyhe forrásban legyen. A reagens beadagolása után (ami körülbelül 30 percet igényel) az elegyet további 20 percig szobahőmérsékleten (körülbelül 22 °C-on) keverjük, majd az elegybe 1 óra alatt 12,0 g trifluor-ecetsav 25 ml dietil-éterrel készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet 1 órán át visszafolyatás közben forraljuk, majd zúzott jégre öntjük, és tömény vizes sósavoldattal megsavanyítjuk. A szerves fázist elválasztjuk, és a vizes fázist éterrel háromszor extraháljuk. A szerves oldatokat egyesítjük, telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal kétszer mossuk, vízmentes nátrium-szulfát fölött szűrjük, majd az oldószer csökkentett nyomáson lepároljuk. A 48 g olajos maradékot frakcionáltan desztilláljuk. 64 °C hőmérsékleten, 0,1–0,2 Hgmm nyomáson három termékfrakciót gyűjtünk össze. Mindhárom frakció 4-etoxi-trifluor-acetofenont tartalmaz; az 1,2 g tömegű első frakció 75%-os, a második, 13 g tömegű frakció 91%-

os, míg a harmadik, 2,4 g tömegű frakció 91%-os, míg a harmadik, 2,4 g tömegű frakció 85%-os tisztaságú (gáz-folyadék kromatográfiás vizsgálat alapján). A fő termékfrakciót további tisztítás nélkül használjuk fel.

NMR-spektrum sávjai (CDCl₃): 1,46 (3H, t), 4,15 (2H, q), 7,0 (2H, m), 8,05 (2H, m) ppm.

Infravörös spektrum jellemző sávja (folyadék-film): 1710 cm⁻¹.

(B) Trifluor-ecetsav-anhidridből:

20,0 g magnéziumforgács, 50 ml dietil-éter és kb. 0,5 g jód keverékéhez lassú ütemben, nitrogén atmoszférában, keverés közben 150 g 4-bróm-etoxi-benzol 200 ml dietil-éterrel készített oldatát adagoljuk. Körülbelül 35 ml oldat beadagolása után az elegyet a reakció beindulásáig enyhén melegítjük, majd a reagens beadagolásának ütemét úgy szabályozzuk, hogy az elegy enyhe forrásban maradjon. A reagens beadagolása után az elegyet további 1 órán át szobahőmérsékleten (körülbelül 22 °C-on) keverjük, majd külső hűtéssel 0 °C-ra hűtjük, és az elegyhez 203 g trifluor-ecetsav-anhidrid 100 ml dietil-éterrel készített oldatát adjuk. A reagenst kezdetben csppenként, majd később gyorsabb ütemben adagoljuk be, hogy az elegy enyhe forrásban legyen. A reagens beadagolása körülbelül 20 percet igényel. Ezután az elegyet további 45 percig keverjük, majd zúzott jégre öntjük, és a kapott elegyet az (A) pontban leírt módon feldolgozzuk. Desztillálás után 35 g 4-etoxi-trifluor-acetofenont kapunk.

4. példa

A 3. példa (vagy (A) vagy (B) pontjában leírt eljárással állítjuk elő a következő vegyületeket a megfelelő kiindulási anyagokból:

(i) 4-bróm-metoxi-benzólból és trifluor-ecetsav-anhidridből 4-metoxi- α,α,α -trifluor-acetofenont állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 3,90 (3H, s), 7,02 (2H, d), 8,05 (2H, d) ppm.

GLC retenciósi idő: 3,75 perc (50–280 °C-on futtatva).

(ii) 4-Bróm-tercbutil-benzólból és trifluor-ecetsav-anhidridből 4-terc-butil- α,α,α -trifluor-acetofenont állítunk elő.

GLC retenciósi idő: 1,83 perc.

(iii) 4-Bróm-trifluor-metoxi-benzólból és trifluor-ecetsav-anhidridből 4-(trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenont állítunk elő. Tisztítás céljából a terméket golyós csővel felszerelt készülékben, 50–70 °C fürdőhőmérsékleten körülbelül 12 Hgmm nyomáson desztilláljuk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 7,35, 8,14 (4H, d) ppm.

¹⁹F-NMR spektrum vonalai (CDCl₃; CFCl₃-ra vonatkoztatva): -58,1 (CF₃O, s), -72,1 (CF₃, s) ppm.

Infravörös spektrum sávjai: 1730, 1610, 1270, 115–1250 cm⁻¹.

(iv) 4-Bróm-klór-benzólból és trifluor-ecetsav-anhidridből 4-klór- α,α,α -trifluor-acetofenont állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 7,6, 8,1 (2H, ABq) ppm.

GLC retenciósi idő: 2,56 perc (50–280 °C-on futtatva).

5. példa

4-Etoxi- α,α -difluor- α -klór-acetofenon előállítása

Háromnyakú gömbloblikba 2,64 g magnéziumforgácsot, 50 ml előzetesen molekulaszitán szárított dietil-étert és néhány jódkristályt mérünk be, és az elegyet nitrogén atmoszférában keverjük. Az elegyhez 20 g 4-bróm-fenol 100 ml vízmentes dietil-éterrel készített oldatának körülbelül 10%-át adjuk, majd az elegyet a reakció beindulásáig enyhén melegítjük. Ezután olyan ütemben adjuk a reagenst az elegyhez, hogy az elegy enyhe forrásban maradjon. A reagens beadagolása után az elegyet még 1 órán át keverjük.

28,75 g difluor-klór-ecetsav-metil-észter 100 ml dietil-éterrel készített oldatát nitrogén atmoszférában körülbelül -7 °C-ra (belső hőmérséklet) hűtjük, majd az elegybe keverés közben becsepegtetjük a fentiek szerint előállított 4-etoxi-fenil-magnézium-bromid oldatot. Ezután az elegyet körülbelül fél óra alatt szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni. Az elegyet vízzel elbontjuk, és a magnéziumsók feloldása céljából sósavval megsavanyítjuk. A fázisokat elválasztjuk egymástól, és a vizes fázist dietil-éterrel kétszer extraháljuk. Az éteres fázisokat egyesítjük, vízzel kétszer mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, majd csökkentett nyomáson bepároljuk. 22,7 g aranybarna, olajos maradékot kapunk. Ezt az olajos anyagot a fenol maradékainak eltávolítása végett csökkentett nyomáson (körülbelül 15 Hgmm) körülbelül 110 °C-on tartjuk, majd igen kis nyomáson (körülbelül 0,1 Hgmm) desztilláljuk. A 60–80 °C forráspontú frakciót eltávolítjuk, majd a terméket körülbelül 80 °C-on desztilláljuk.

3,24 g, gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint 97%-os tisztaságú terméket kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,46 (3H, t), 4,16 (2H, q), kb. 7,0 és 8,1 (2-2H, d) ppm.

¹⁹F NMR spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): 60–7 (CF₂Cl, s) ppm.

Infravörös spektrum jellemző sávja (folyadék-film): 1710 cm⁻¹.

6. példa

3,5-Difluor-4-etoxi- α,α,α -trifluor-acetofenon előállítása

1. lépés: 4-Bróm-2,6-difluor-fenol előállítása

1,3 g 2,6-difluor-fenol 10 ml vízmentes szén-diszulfiddal készített oldatához 5 perc alatt 1,6 g bróm 10 ml vízmentes szén-diszulfiddal készített oldatát adjuk. A reakcióelegyhez keverés közben 5 csepp 48%-os vizes hidrogén-bromid oldatot adunk. Az elegyet 2 órán át keverés és visszafolytatás közben forraljuk, majd 16 órán át szobahőmérsékleten (körülbelül 22 °C-on) állni hagyjuk. Ezután az elegyet ismét 4 órán át melegítjük, majd 24 órán át állni hagyjuk, végül 20 ml vízben öntjük. Az elegyhez 30 ml telített vizes nátrium-meta-biszulfid oldatot adunk. A fázisokat elválasztjuk egymástól, és a szerves fázist 20 ml telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal és 20 ml vízzel mossuk. A szerves fázist vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, majd csökkentett nyomáson bepároljuk. Állás közben megszilárduló olajat kapunk. A nyers terméket golyós csővel felszerelt készülékben 100 °C forrás hőmérsékleten csökkentett nyomáson (körülbelül 20 Hgmm) desztilláljuk. A desztillátum kristályosodik. 0,48 g fehér, szilárd 4-

bróm-2,6-difluor-fenolt kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 7,1 (2H, d), kb. 5,1 (1H, széles) ppm.

2. lépés: 4-Bróm-2,6-difluor-fenol előállítása

0,24 g 50 tömeg%-os ásványolajos nátrium-hidrid diszperzió és 5 ml vízmentes N,N-dimetil-formamid keverékéhez 5 perc alatt, erélyes keverés közben 1,04 g 4-bróm-2,6-difluor-fenol 10 ml vízmentes N,N-dimetil-formamiddal készített oldatát adjuk.

30 perc elteltével az elegyhez egyetlen részletben 0,78 g etil-jodidot adunk. Az elegyet 30 percig keverjük; ekkor gáz-folyadék kromatográfiás módszerrel reakció már nem mutatható ki. Az elegyhez újabb 5 g etil-jodidot adunk, és az elegyet 15 percig 80 °C-on tartjuk. A későbbi elemzés szerint a kiindulási anyag és a termék retenciós ideje hasonló, és a reakció valószínűleg már a második etil-jodid részlet beadagolása előtt lezajlott. A reakcióelegyet vízbe öntjük, és etil-acetáttal extraháljuk. A szerves extraktumokat egyesítjük, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, majd csökkentett nyomáson bepároljuk. A kapott vörös, olajos maradékot szilikagéllal töltött oszlopon kromatografálva tisztítjuk, eluálószerként 8:1 térfogatarányú n-hexán : etil-acetát elegyet használunk. 1,02 g színtelen, olajos 4-bróm-2,6-difluor-fenolt kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,45 (3H, t), 4,18 (2H, q), 7,06 (2H, m) ppm.

3. lépés: 3,5-Difluor-4-etoxi- α,α,α -trifluor-acetofenon előállítása

1,79 g magnéziumforgács, 50 ml vízmentes tetrahidrofurán és egy jódkristály keverékéhez lassú ütemben, nitrogén atmoszférában, keverés közben 17,5 g 4-bróm-2,6-difluor-fenol 45 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készített oldatát adjuk. A kapott oldatot adagoló tölcserbe töltjük, és 4 perc alatt, nitrogén atmoszférában 31 g frissen desztillált trifluor-ecetsav-anhidrid 70 ml vízmentes dietil-éterrel készített oldatához adjuk. A reagens beadagolása alatt az elegyet jéggel hűtjük. 5 perc elteltével az elegyet jégre öntjük, és 30 percig keverjük. A terméket dietil-éterrel kivonjuk. A szerves fázist vízzel és vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mossuk, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk.

Az olajos maradékot szilikagélen végzett kromatografálással tisztítjuk; eluálószerként 10 térfogat% etil-acetátot tartalmazó N-hexánt használunk. 10 g sárga, olajos anyagot kapunk, amit golyós csővel felszerelt készülékben csökkentett nyomáson (kb. 20 Hgmm) desztillálunk. 6,5 g színtelen, olajos 3,5-difluor-4-etoxi- α,α,α -trifluor-acetofenont kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,44 (3H, t), 4,44 (2H, m), kb. 7,6 (2H, m) ppm

¹⁹F NMR spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -71,9 (CF₃), -125,9 (2F, d) ppm.

7. példa

3,5-Difluor-6-(trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenon és 2,4 difluor-6-brom-3-(trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenon előállítása

1. lépés:

4-Bróm-2,6-difluor-fenol autoklávban, atmoszfé-

rikusnál nagyobb nyomáson hidrogén-fluoriddal és szén-tetrakloriddal reagáltatunk. A reakciót a 194 064A sz. közzétett európai szabadalmi bejelentésben a 2-fluor-4-bróm-(trifluor-metoxi)-benzol előállításával kapcsolatban leírt körülménynek között végezzük.

A maradékot a sötét színű anyag eltávolítása céljából atmoszferikus nyomáson desztilláljuk. A desztillátumot gáz-folyadék kromatográfiás úton elemezzük. A desztillátum főtermékként (A termék) 4-bróm-2,6-difluor-(trifluor-metoxi)-benzolt és melléktermékként (B termék) 4-bróm-2,6-difluor-(klór-difluor-metoxi)-benzolt tartalmaz.

Ismételt desztilláció után 6,64 g 92%-os tisztaságú „A” terméket kapunk; fp.: 144–146 °C (atmoszferikus nyomáson).

2. lépés:

4-Bróm-2,6-difluor-(trifluor-metoxi)-benzolt az 1. példában leírt módon n-butil-lítiummal és trifluor-ecetsav-metil-észterrel reagáltatunk. A várt 3,5-difluor-4-(trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenon (A termék) kívül a gyúró lezajló konkurrens szubsztitúciós reakció következtében egy további terméket, 2,4-difluor-6-bróm-3-(trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenont (B termék) is kapunk. Az „A és „B” terméket 2:1 tömegarányban kapjuk. A két ketont desztillációs úton nem tudtuk elválasztani egymástól. Az atmoszferikus nyomáson végzett desztillációval kapott terméket, ami a két vegyületet 1:1 tömegarányban tartalmazza, használtuk fel reagensként a későbbi Wittig reakcióban.

Gázkromatográfiás és tömegspektrometriás elemzés adatai:

A termék: molekula-ion 294 m/e-nél

B termék: molekula-ion 372/374 m/e-nél

8. példa

4-Etoxi- α,α -difluor-acetofenon előállítása

Vízmentes toluolban 0 °C-on, nitrogén atmoszférában 1 g 4-etoxi- α,α -difluor- α -klór-acetofenont (az 5. példában leírtak szerint kapott termék), 1,45 g tri-n-butil-ón-hidridet és katalitikus mennyiségű α,α' -azo-bisz-izobutironitrilt adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, majd 4 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegy mintájának elemzésével megállapítottuk, hogy az elegy még tartalmaz kis mennyiségű reagálatlan kiindulási ketont. Ezért az elegyhez még további mennyiségű tri-n-butil-ón-hidridet adunk, és az elegyet újabb 30 percig melegítjük. A reakcióelegyet lehűtjük, vízbe öntjük, és a fázisokat elválasztjuk egymástól. A vizes fázist etil-acetáttal kétszer mossuk. A szerves fázisokat egyesítjük, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. 2,9 g halványsárga, olajos maradékot kapunk, amit golyós csővel felszerelt készülékben desztillálunk. A fő termékfrakciót tisztítás céljából szilikagélen kromatografáljuk; eluálószerként kezdetően 6 térfogat% etil-acetátot tartalmazó n-hexánt, majd etil-acetátot 6 térfogat% etil-acetátot tartalmazó n-hexánt, majd etil-acetátot használunk. 0,3 g sárga, olajos 4-etoxi- α,α -difluor-acetofenont kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,46 (3H, t), 4,14 (2H, q), 6,25 (1H, t, J=54 Hz), 6,97 és 8,06 (2-

2H, d) ppm.

Molekula-ion: 200 m/e

9. példa

4-Etoxi- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\beta$ -pentafluor-propiofenon előállítása

6,0 g magnéziumforgács, 20 ml dietil-éter és egy jódkristály (kb. 500 mg) keverékéhez nitrogén atmoszférában, szobahőmérsékleten, részletekben, keverés közben 50 g 4-bróm-etoxi-benzol 80 ml vízmentes dietil-éterrel készített oldatát adjuk. A reakció beindulása után a reagenst olyan ütemben adagoljuk be, hogy az elegy enyhe forrásban legyen. A reagens beadagolása után az elegyet szobahőmérsékletre hűtjük, és a keverést megszüntetjük. A Grignard-reagenst tartalmazó oldatot leöntjük a kivált szilárd részecskékről, és 100 g pentafluor-propionsav-anhidrid vízmentes dietil-éterrel készített, 0 °C-ra előhűtött oldatába csepegtetjük. A reagens beadagolása közben és ezt követően még 15 percen át keverjük a reakcióelegyet, majd vízbe öntjük. A vizes elegyet 2 N vizes sósavoldattal megsavanyítjuk, és négy részletben dietil-éterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. Az olajos maradékot óvatosan desztilláljuk, és a 80–90 °C/0,5 Hgmm forráspontú frakciót elkülönítjük. 10 g halványsárga, olajos, állás közben kristályosodó 4-etoxi-pentafluor-propionfenont kapunk. A termék hexános átkristályosítás után 38–39 °C-on olvad.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,45 (3H, t), 4,22 (2H, q), 6,96 (2H, d), 7,06 (2H, d) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃), CDCl₃-ra vonatkoztatva): -82,14 (CF₃), -115,68 (CF₂) ppm.

10. példa

3-(3-Fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromid előállítása

1. lépés: E-3-(3-Fenoxi-fenil)-propénkarbonsav előállítása

214 g 3-fenoxi-benzaldehyd, 300 g malonsav és 450 ml piridin keverékét a malonsav teljes mértékű feloldódásáig 50 °C-on tartjuk. Ezután az elegyhez 20 ml piperidint adunk, és 3 órán át 100 °C-on tartjuk. A reakcióelegyet 3,0 liter jeges vízbe öntjük, és 600 ml tömény vizes sósavoldattal megsavanyítjuk. A kivált szilárd anyagot leszűrjük, vízzel mossuk, majd kloroformban oldjuk. A kloroformos oldatot telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A kapott szilárd maradékot kloroform és hexán elegyből átkristályosítjuk. 219 g fehér, szilárd E-3-(3-fenoxi-enil)-propénkarbonsavat kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 6,38 (d, J=18 Hz, 1H), 7,72 (d, J=18 Hz, 1H), 7,0-7,5 (m, 9H) ppm.

2. lépés: E-3-(3-Fenoxi-fenil)-propén-karbonsav-metil-észter előállítása

210 g E-3-(3-fenoxi-fenil)-propénkarbonsav, 1,0 liter metanol és 25 ml tömény kénsav elegyét 4 órán át visszafolyatás közben forraljuk, majd a reakcióelegyet csökkentett nyomáson körülbelül 300 ml végtérfigatra bepároljuk. A savas maradékot vizes káli-

um-karbonát oldattal semlegesítjük, ezután az elegyet vízzel hígítjuk, és kloroformmal extraháljuk. Az extraktumokat vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, és a kloroformot csökkentett nyomáson lepároljuk. 205 g E-3-(3-fenoxi-fenil)-propén-karbonsav-metil-észter kapunk olajos anyag formájában.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 3,78 (s, 3H), 6,36, 7,63 (2d, 1H), 7,0-7,4 (m, 9H) ppm.

3. lépés: 3-(3-Fenoxi-fenil)-propánkarbonsav-metil-észter előállítása

79 g E-3-(3-fenoxi-fenil)-propénkarbonsav-metil-észter 250 ml metanollal készített oldatához 2,5 g 10 tömeg%-os palládium/csontszén katalizátort adunk, és az elegyet tégelygel bélelt nyomásálló acéledényben keverés közben hidrogéngázt vezetünk. A reakcióelegyet 3 órán át 4,2 atmoszféra hidrogénnyomáson tartjuk. Ezután a katalizátort kiszűrjük, és a szűrletből lepároljuk a metanolt. Az olajos maradékot rövid szilikagél oszlopon kromatografálva tisztítjuk, eluálószerként etil-acetát és hexán elegyét használjuk. 70 g 3-(3-fenoxi-fenil)-propánkarbonsav-metil-észter kapunk; a termék gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint 99,8%-os tisztaságú.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 2,5-3,05 (m, 4H), 3,66 (s, 3H), 6,8-7,4 (m, 9H) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 1745, 1592, 1490, 1255, 1220, 1170, 700 cm⁻¹.

4. lépés: 3-(3-Fenoxi-fenil)-propan-1-ol előállítása

25,6 g 3-(3-fenoxi-fenil)-propánkarbonsav-metil-észter 30 ml tetrahidrofuránnal készített oldatába keverés közben, 0 °C-on, 10 perc alatt 60 ml 1 mólos tetrahidrofurános lítium-alumínium-hidrid oldatot csepegtetünk. A reakcióelegyet további 45 percig keverjük, majd szobahőmérsékletre (körülbelül 22 °C-ra) hagyjuk melegedni. Az elegyhez óvatosan jeges vizet adunk, majd híg vizes sósavoldattal pH=2 értékre savanyítjuk. A reakcióelegyet telített vizes nátrium-klorid oldattal hígítjuk, és dietil-éterrel négyszer, végül etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. 22 g színtelen, olajos 3-(3-fenoxi-fenil)-propan-1-olt kapunk; a termék gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint 100%-os tisztaságú.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,5 (s, 1H), 1,6-2,05 (m, 2H), 2,5-2,85 (m, 2H), 3,63 (t, 2H), 6,7-7,5 (m, 9H) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 3360, 1588, 1486, 1445, 1250, 1220 cm⁻¹.

5. lépés: 3-(3-Bróm-propil)-difenil-éter előállítása

10,0 g 3-(3-fenoxi-fenil)-propan-1-ol, 15,5 g 1,2-dibrom-1,1,2,2-tetraklór-étán és 50 ml dietil-éter elegybe keverés közben, 5–10 °C-on, 10 perc alatt 13,0 g trifenil-foszfín 50 ml dietil-éterrel készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet további 45 percig keverjük, majd a csapadékot kiszűrjük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároljuk. Az olajos maradékot golyós csővel felszerelt közbelső hőcserélőben, 130 °C fürdőhőmérsékleten, 0,1 bargal nyomáson desztilláljuk. 7,0 g színtelen, folyékony 3-(3-brom-propil)-difenil-étert kapunk; a termék gáz-folyadék kromatográfiás

elemzés szerint 96%-os tisztaságú.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 2,2 (m, 2H), 2,8 (m, 2H), 3,4 (t, 2H), 6,75-7,9 (m, 9H) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 1586, 1488, 1446, 1256, 1220, 697 cm⁻¹.

6. lépés: 3-(3-Fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromid előállítása

1,0 g 3-(3-brom-propil)-difenil-éter, 0,9 g trifenil-foszfín és 25 ml vízmentes toluol elegyét 36 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegyet lehűtjük, és a folyadékfázist dekantálással elkülönítjük a kivált szilárd csapadéktól. A szilárd anyagot toluollal négyszer mossuk, majd toluolban szuszpendáljuk, és a szuszpenzióból csökkentett nyomáson lepároljuk a toluolt. 0,88 g 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-j-bromidot kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃/DMSO): 1,95 (széles s, 2H), 2,8 (széles t, 2H), 3,6 (széles m, 2H), 6,7-7,4 (m, 9H), 7,6-7,9 (m, 15H) ppm.

11. példa

3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromid előállítása

Ezt a vegyületet a 10. példában leírt többlépéses eljárással állítjuk elő 4-fluor-3-fenoxi-benzaldehidből kiindulva.

NMR-spektrum vonalai (DMSO): kb. 1,8 (2H, széles m), kb. 2,7 (2H, széles m), kb. 3,5 (2H, széles m), 6,9-7,45 (8H, m), 7,6-8,0 (15H, m) ppm.

A szintézis során képződő közbenső termékek fizikai állandói a következők:

(i) E-3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-propénkarbonsav-metil-észter:

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 3,8 (3H, s), 6,28, 7,66 (2H, ABq, J=16 Hz), 6,9-7,5 (8H, m) ppm.

(ii) 3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-propánkarbonsav-metil-észter:

NMR-spektrum vonalai (60 MHz, CDCl₃): 2,3-3,0 (4H, m), 3,6 (3H, s), 6,8-7,5 (8H, m) ppm.

(iii) 3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-propan-1-ol:

NMR-spektrum vonalai (60 MHz, CDCl₃): kb. 1,9 (2H, s), kb. 2,55 (2H, m), 3,57 (2H, t), 6,8-7,5 (8H, m) ppm.

(iv) 3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-1-brom-propén:

NMR-spektrum vonalai (60 MHz, CDCl₃): kb. 2,1 (2H, m), kb. 2,7 (2H, m), 3,35 (2H, t), 6,8-7,5 (8H, m) ppm.

12. példa

E,Z-2-(4-Etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-1,1,1-trifluor-pent-2-én előállítása

0,88 g 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromid és 5,0 ml vízmentes tetrahidrofuran 0 °C-os szuszpenziójához keverés közben 0,65 ml 2,5 mólos hexános n-butil-lítium oldatot adunk. A reakcióelegy élénk narancsvörösre színeződik. 45 perc elteltével az elegyhez 0 °C-on 0,35 g 4-etoxi- α,α,α -trifluor-acetofenon 3,0 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készített oldatát adjuk, majd az elegyet 30 perc alatt szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni. Ezután az elegyet vízbe öntjük, és kloroformmal extraháljuk.

Az extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. Az olajos

maradékot szilikagél oszlopon kromatográfiával tisztítjuk: eluálószerként 1:10 térfogatarányú etil-acetát : hexán elegyet használunk. 0,51 g színtelen, olajos 2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-1,1,1-trifluor-pent-2-ént kapunk; a termék az E és Z izomert 4:1 arányban tartalmazza. A termék gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint 96%-os tisztaságú; retenciós idők: 11,02 perc (E izomer) és 11,59 perc (Z izomer).

A termékből golyós csővel felszerelt készülékben, 100 °C-on, 0,1 Hgmm nyomáson végzett desztillációval eltávolítjuk a képződött kis mennyiségű 4-etoxi- α,α,α -trifluor-acetofenont.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,42 (t, 3H), 2,2-2,8 (m, 4H), 4,04 (q, 2H), 5,95 (m, 0,2H, Z izomer), 6,4 (m, 0,8H, E izomer), 6,75-7,4 (m, 13H) ppm.

13. példa

A 12. példában leírt eljárással állítunk elő a következő vegyületeket a megfelelő kiindulási anyagokból:

(i) 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból és 4-(2-metil-prop-2-il)- α,α,α -trifluor-acetofenonból 2-(4-/2-metóil-prop-2-il/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-1,1,1-trifluor-pent-2-ént (E és Z izomerek 4:1 arányú elegye) állítunk elő. A színtelen, olajos termék állás közben kristályosodik.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,34 (s, 9H), 2,2-2,4 (m, 2H), 2,6-2,8 (m, 2H), 6,0, 6,4 (2t, 1H), 6,75-7,4 (m, 13H) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm). 1585, 1490, 1305-1120, 835, 695 cm⁻¹.

(ii) 4-(Trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból (5-(3-fenoxi-fenil)-2-(4-/trifluor-metoxi/-fenil)-1,1,1-trifluor-pent-2-ént (E és Z izomerek 1:1 arányú elegye) állítunk elő. Olajos terméket kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 2,3 (q, 1H), 2,68 (t, 1H), 2,78 (m, 2H), 6,0 (t, 0,5H, Z izomer), 6,44 (t, 0,5H, E izomer), 6,7-7,4 (m, 13H) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 1590, 1515, 1490, 1120-1305, 700 cm⁻¹.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -57,98 (CF₃, s, Z izomer), -66,48 (CF₃, s, E izomer), -58,26, -58,34 (OCF₃, 2s) ppm.

(iii) 4-Etoxi-pentafluor-propionfenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 3-(4-etoxi-fenil)-1,1,1,2,2-pentafluor-6-(3-fenoxi-fenil)-hex-3-ént állítunk elő. A termék E és Z izomerek 33:5 arányú elegye. A terméket szilikagél oszlopon kromatográfiával tisztítjuk, eluálószerként 25:1 térfogatarányú hexán : etil-acetát elegyet használunk. A terméket színtelen olaj formájában kapjuk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (t, 3H), 2,3 (m, 2H), 2,7 (m, 2H), 4,0 (q, 2H), 6,05, 6,4 (2t, 1H), 6,7-7,4 (m, 13H) ppm.

(iv) 4-(trifluor-acetil)-benzo-trifluoridból (gyártja a Peboc. Ltd., Llangefni, Angsey, Wales, Nagy-Britannia) és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 5-(3-fenoxi-fenil)-1,1,1-trifluor-2-(4-/trifluor-metil/-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 2:3 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 2,3, 2,7 (m, 4H), 6,07 (t, 0,6H, Z izomer), 6,48 (dt, 0,4H, E izo-

mer), 7,6-7,8 (m, 13H) ppm.

(v) 4-Klór- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(4-klór-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 55:45 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 6,7-7,4 (13H, m), E izomer csúcsai 2,3 (m), 2,66 (t), Z izomer csúcsai 2,6-2,8 (m) (összesen 4H), 6,0 (t, Z izomer), 6,42 (széles t, E izomer) (Összesen 1H) ppm.

(vi) 4-(metoxi-metil)- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(4-/metoxi-metil/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 7:3 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 2,3 és 2,6-2,8 (4H, m), 3,38, 3,41 (3H, 2s 3-7 arányban), 4,45 (2H, s), 6,0, 6,4 (összesen 1H, 2t 3:7 arányban), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CDCl₃-ra vonatkoztatva): -57,9, -66,4 (2s 3:7 arányban) ppm.

(vii) 3-Fluor-4-etoxi- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(3-fluor-4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 5:3 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 1,45 (3H, átfedő triplett), 2,3, 2,7 (4H, m), 4,1 (2H, q), 5,98, 6,40 (1H, 1t 3:5 arányban), 6,7-7,4 (12H, m) ppm.

(viii) 3,5-Difluor-4-etoxi- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(3,5-difluor-4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 4:5 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, két átfedő triplett), kb. 2,3 és 2,7 (4H, m), 4,23 (2H, m), 6,0, 6,4 (1H), 6,6-7,4 (11H, m) ppm.

(ix) 3,4-(Metil-metilén-dioxi)- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(3,4-/metil-metilén-dioxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 7:3 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 1,7 (3H, két átfedő vonal), kb. 2,3, 2,6-2,8 (4H, m), 5,96, 6,4 (1H, 3:7 arányban), 6,3 (1H, m), 6,5-7,4 (12H, m) ppm.

(x) 3,4-(Dimetil-metilén-dioxi)- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(3,4-/dimetil-metilén-dioxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 3:1 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 1,7 (6H, 2s 3:1 arányban), 2,3 2,6-2,8 (4H, m), 5,96, 6,37 (1H, 1:3 arányban), 6,5-7,4 (12H, m) ppm.

(xi) 4-Metoxi- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(4-metoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 4:1 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 2,3, 2,6-2,8 (4H, m), 3,8 (3H, s), 5,95, 6,4 (1H, két széles t 1:4 arányban), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

(xii) 4-(Trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(4-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 1:1 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 2,3, 2,6-2,8 (4H, m), 5,98 (0,5H, széles t), 6,42 (0,5H, széles t), 6,7-7,4 (12H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -58,0 (CF₃, Z izomer), -58,28, -58,37 (CF₃O, 2s), -66,52 (CF₃, E izomer), -134,7 (1F, m) ppm.

(Xiii) 4-Bróm- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(4-bróm-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 1:1 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 2,26, 2,6-2,8 (4H, m), 5,98, 6,4 (0,5-0,5H, t), 6,7-7,5 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CDCl₃-ra vonatkoztatva): -57,96, -66,48 (CF₃, s) ppm.

(xiv) 4-Fluor- α,α,α -trifluor-acetofenonból (gyártja a Peboc Ltd., Llangefni, Anglesey, Wales, Nagy-Britannia) és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(4-fluor-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 55:45 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 2,27, 2,6-2,8 (4H, m), 5,98 (0,45H, m, Z izomer), 6,4 (0,55H, m, E izomer), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CDCl₃-ra vonatkoztatva): -58,1 (CF₃, s, Z izomer), -66,7 (CF₃, s, E izomer), kb. -114 (1F, m) ppm.

(xv) 5-(Trifluor-acetil)-indánból (gyártja a Peboc Ltd., Llangefni, Anglesey, Wales, Nagy-Britannia) és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(5-indanil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 3:1 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 2,0-2,4, 2,6-3,0 (10H, m), 5,97 (0,25H, m, Z izomer), 6,4 (0,75H, m, E izomer), 6,7-7,4 (12H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -57,86 (CF₃, s, Z izomer), -66,42 (CF₃, s, E izomer; 1:3 arányban) ppm.

(xvi) 3,4-Metilén-dioxi- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(3,4-metilén-dioxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 1:2 térfogatarányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 2,35 (1,33H, m), 2,7 (2H, t), és (0,67H, m), 6,0 (2H, s) és (0,33H, m), 6,4 (0,67H, t), 6,5 (1H, s), 6,7-7,4 (11H, m) ppm.

(xvii) A 31. példa (xxix) pontjában leírt reakció során melléktermékként 1,1-difluor-2-(4-trifluor-metoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (E és Z izomerek 10:1 arányú elegye) kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 2,3 (2H, m), 2,64 (2H, t), kb. 6,04 (1H, m), 6,11 (1H, t, J=56 Hz), 6,7-7,4 (12H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -58,28 (CF₃O, s), -58,38 (CF₃O, s, Z izomer), -111,9 (CF₂H, m, E izomer), -113,3 (CF₂H, m, Z izomer) ppm.

14. példa

E és Z-1,1,1-Trifluor-2-(4-fenoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-én előállítása

0,25 g, az E és Z izomert 4:1 arányban tartalmazó

termékelegyet ismételt kromatográfiával választunk szét az egyedi izomerekre. A kromatográfiát szilikagéllel töltött, félpreparatív nagynyomású folyadékkromatográfiás oszlopon végezzük, eluálószerként 0,5 térfogat% etil-acetátot tartalmazó n-hexánt használunk. Első frakcióként 0,15 g E-1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént (fő izomer) kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,41 (3H, t), 2,3 (2H, m), 2,65 (2H, t), 4,03 (2H, q), 6,4 (1H, széles t), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -66,5 ppm.

Kisebbségi frakcióként 0,45 g Z-1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-ént kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,41 (3H, t), 2,65-2,85 (4H, m), 4,03 (2H, q), 5,96 (1H, t), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -57,98 ppm.

15. példa

2,3,4,5,6-Pentafluor-benzil-trifenil-foszfónium-bromid előállítása

1. lépés: 2,3,4,5,6-Pentafluor-benzil-bromid előállítása

3,4 g 2,3,4,5,6-pentafluor-benzil-alkohol és 0,21 g piridin 10 ml toluóllal készített, 0 °C-os oldatába 2,1 g foszfor-tribromid és 1 ml toluol elegyet csepegtetjük. A reakcióelegyet 45 percig 0 °C-on, majd 75 percig szobahőmérsékleten (körülbelül 20 °C-on) keverjük, ezután főlöslégben vett telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldatba öntjük. A terméket dietil-éterrel kivonjuk. Az extraktumokat egyesítjük, szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk. A kapott, még toluolt tartalmazó oldatot szilikagélen átszűrjük.

Az így kapott, 2,3,4,5,6-pentafluor-benzil-bromidot tartalmazó oldatot további tisztítás, illetve a termék elkülönítése nélkül használjuk fel a következő reakcióban.

2. lépés: 2,3,4,5,6-Pentafluor-benzil-trifenil-foszfónium-bromid előállítása

Az 1. lépésben kapott toluolos oldathoz 1 g trifenil-foszfint adunk, és az elegyet 3 órán át 130 °C-on tartjuk. Az elegyet lehűtjük, 5 ml dietil-éterrel hígítjuk, majd a kivált terméket leszűrjük, négyszer 5 ml hexánnal mossuk, és vákuum-szűrőn szárítjuk.

16. példa

A 15. példában leírt eljárással állítjuk elő a következő vegyületeket a megfelelő kiindulási anyagokból:

(i) α -Ciano-3-fenoxi-benzil-alkoholból α -ciano-3-fenoxi-benzil-trifenil-foszfónium-bromidot állítunk elő.

A közbelső terméként kapott α -ciano-3-fenoxi-benzil-bromid NMR-spektrumának vonalai (CDCl₃): 5,3 (1H, s), 6,8-7,4 (9H, m) ppm.

(ii) α -metil-3-fenoxi-benzil-alkoholból α -metil-3-fenoxi-benzil-trifenil-foszfónium-bromidot állítunk elő.

(iii) 6-Fenoxi-pirid-2-il-metil-alkoholból 6-fenoxi-pirid-2-il-metil-trifenil-foszfónium-bromidot állítunk elő.

tunk elő.

A közbelső terméként kapott 6-fenoxi-pirid-2-il-metil-bromid NMR-spektrumának vonalai (CDCl₃): 4,40 (2H, s), 6,75 (1H, d), 7,2-7,7 (7H, m) ppm.

(iv) 3-Fenoxi-benzil-alkoholból 3-fenoxi-benzil-trifenil-foszfónium-bromidot állítunk elő.

(v) 4-Fluor-3-fenoxi-benzil-alkoholból 4-fluor-3-fenoxi-benzil-trifenil-foszfónium-bromidot állítunk elő.

17. példa

E,Z-1,1,1-Trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-4-én előállítása

1. lépés: E-3-(4-Etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-but-2-én-karbonsav-metil-észter előállítása

2,0 g ($9,2 \times 10^{-3}$ mól) 4-etoxi-trifluor-acetofenon 60 ml tetrahidrofuránnal készített oldatához 25 °C-on 6,1 g ($18,3 \times 10^{-3}$ mól) (karbometoxi-metilén)-trifenil-foszfónium-bromidot adunk. A kapott oldatot 3 órán át 25 °C-on keverjük, majd 8 g szilikagél adunk hozzá, és az oldószerrel lepároljuk. A kapott szuszpenziót kromatografáljuk, eluálószerként 10 térfogat% étert tartalmazó petrolétert használunk. 2,4 g (95%) színtelen, olajos E-3-(4-etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-but-2-én-karbonsav-metil-észtert kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,41 (t, 3H), 3,61 (s, 3H), 4,02 (q, 2H), 6,59 (q, 1H), 6,92 (d, 2H), 7,21 (d, 2H) ppm.

2. lépés: 3-(4-Etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-butánkarbonsav-metilészter előállítása

2,4 g ($8,8 \times 10^{-3}$ mól) E-3-(4-etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-but-2-én-karbonsav-metil-észter, 500 mg 5 tömeg%-os palládium/csontszén katalizátor és 50 ml etanol elegyét 3 atmoszféra hidrogénnyomáson 2 órán át gyors ütemben keverjük. A katalizátort kiszűrjük, és az oldószerrel lepároljuk. A kapott színtelen, olajos terméket kromatografálással tisztítjuk. 2,3 g (96%) 3-(4-etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-butánkarbonsav-metil-észtert kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,40 (t, 3H), 2,85 (dd, 1H), 2,95 (dd, 1H), 3,60 (s, 3H), 3,85 (m, 1H), 4,02 (q, 2H), 6,84 (d, 2H), 7,20 (d, 2H) ppm.

3. lépés: 3-(4-Etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-butanál előállítása

2,0 g ($7,2 \times 10^{-3}$ mól) 3-(4-etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-butánkarbonsav-metil-észtert 25 ml toluollal készített, -78 °C-os oldatához 7,2 ml 1 mólos toluolos di-izobutil-alumínium-hidrid oldatot adunk. A kapott oldatot 2 órán át -78 °C-on keverjük, majd a reakcióelegyhez egymás után 0,48 ml ($8,4 \times 10^{-3}$ mól) ecetsavat, 1 ml vizet és 10 g nátrium-szulfátot adunk. A kapott szuszpenziót szobahőmérsékleten hagyjuk melegedni, majd további 20 perces keverés után a szilárd anyagokat szilikagélén kiszűrjük. A szűrletből lepároljuk az oldószerrel. Színtelen olaj formájában 3-(4-etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-butanált kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (t, 3H), 3,0 (széles d, 2H), 3,85 (m, 1H), 4,0 (q, 2H), 6,85 (d, 2H), 7,20 (d, 2H), 9,60 (széles s, 1H) ppm.

4. lépés: 1,1,1-Trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-4-én (E és Z izomerek 6:4 arányú elegye) előállítása

3,0 g ($5,72 \times 10^{-3}$ mól) 3-fenoxi-benzil-trifenil-foszfónium-bromid 10 ml tetrahidrofuránnal készített szuszpenziójához 0 °C-on 2,30 ml 2,5 mólos n-butil-lítium oldatot ($5,72 \times 10^{-3}$ mól n-butil-lítium) adunk. A kapott oldatot 20 percig keverjük, majd 5 perc alatt 1,0 g ($4,1 \times 10^{-3}$ mól) 3-(4-etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-butanál 10 ml tetrahidrofuránnal készített, 0 °C-os oldatába csepegtetjük. 20 perc elteltével a reakcióelegyhez 10 ml vizet adunk, és az elegyet háromszor 20 ml dietil-éterrel extraháljuk. Az extraktumot bepároljuk, és a maradékot szilikagélén kromatografáljuk. Eluálószerként 10 térfogat% étert tartalmazó petrolétert használunk. 750 mg (47%) 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-4-ént (E és Z izomerek 6:4 arányú elegye) kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,41 (t, 3H), 2,70-3,00 (m, 2H), 3,35 (m, 1H), 4,01 (q, 2H), 5,40 (dt, 0,4H, Z izomer), 5,95 (dt, 0,6H, E izomer), 6,39 (2d, 1H), 6,85-7,0 (m, 13H) ppm.

18. példa

A 17. példában leírt eljárással állítjuk elő a következő vegyületeket a megfelelő kiindulási anyagokból:

(i) 3-(4-Etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-butanálból és 4-fluor-3-fenoxi-benzil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-pent-4-ént (E és Z izomerek 6:4 arányú elegye) állítunk elő.

A reakcióelegy feldolgozásakor mindössze 30%-os tisztaságú terméket kapunk. Ezt a nyers terméket további tisztítás nélkül használjuk fel a hidrogénezési reakcióban.

(ii) 3-(4-Etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-butanálból és α-metil-3-fenoxi-benzil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-hex-4-ént állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 1,95 (3H, s), 2,75 (2H, m), 3,15 (1H, m), 4,0 (2H, q), 5,5 (1H, t), 6,8-7,25 (13H, m) ppm.

(iv) 3-(4-Etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-butanálból és 2,3,4,5,6-pentafluor-benzil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(pentafluor-fenil)-pent-4-ént (E és Z izomerek 2:1 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 2,4-2,8 (2H, m), 3,3 (1H, m), 4,0 (2H, q), 5,8 (1H, m), 6,0 (0,6H, széles), 6,25 (0,33H, széles s), 6,8-7,2 (4H, m) ppm.

(v) 3-(4-Etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-butanálból és 6-fenoxi-pirid-2-il-metil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(6-fenoxi-pirid-2-il)-pent-4-ént (E és Z izomerek 3:1 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 1,7-2,0 (2H, m), 3,35 (1H, m), 4,0 (2H, m), 5,4 (0,25H, m), 6,2 (0,25H, m), 6,4 (1,5H, m), 6,6 (1H, d), 6,8-7,6 (11H, m) ppm.

19. példa

Az 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-4-én E és Z izomerjeinek elválasztása

Az elválasztást nagynyomású folyadékkromatográfiával végezzük. Adsorbensként szilikagél oszlopot, eluálószerként 0,5 térfogat% etil-acetátot tartal-

mazó hexánt használunk.

A Z izomer NMR-spektrumának vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 2,8-3,0 (2H, m), 3,3 (1H, m), 4,0 (2H, q), 5,4 (1H, m), 6,4 (1H, d, J=11,5 Hz), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

Az E izomer NMR-spektrumának vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 2,8-3,0 (2H, m), 3,3 (1H, m), 4,0 (3H, q), 5,8-6,0 (1H, m), 6,4 (1H, d, J=15,8 Hz), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

20. példa

1,1,1-Trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-dién előállítása

1. lépés: E-3-(4-Etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-but-2-enál előállítása

1,5 g ($5,5 \times 10^{-3}$ mól), a 17. példa 1. lépése szerint előállított E-3-(4-etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-but-2-en-karbonsav-metil-észter 20 ml toluóllal készített, -78 °C-os oldatába 5,5 ml 1 mólos toluolos di-izobutil-alumínium-hidrid oldatot csepegtetünk. A kapott oldatot 2 órán át -78 °C-on keverjük, majd egymás után 0,40 ml ($7,0 \times 10^{-3}$ mól) ecetsavat, 1 ml vizet és 10 g nátrium-szulfátot adunk hozzá. A kapott szuszpenziót szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, majd további 20 perces keverés után a szilárd anyagot szilikagélén kiszűrjük. Az oldószert lepároljuk, és a nyers terméket szilikagélén kromatografáljuk. Eluálószerként 10 térfogat% étert tartalmazó petrolétert használunk. 0,87 g (65%) E-3-(4-etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-but-2-enál-t kapunk.

NMR-spektrum vonalai (60 MHz, CDCl₃): 1,40 (t, 3H), 4,10 (q, 2H), 6,50 (d, 1H), 6,91 (d, 1H), 7,20 (d, 2H), 9,45 (d, 1H) ppm.

2. lépés: 1,1,1-Trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-dién (2E,4E és 2E,4Z, izomerek 1:1 arányú elegye) előállítása

E-3-(4-Etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-but-2-enál-t a 17. példa 4. lépésében leírt módon 4-fluor-3-fenoxi-benzil-trifenil-foszfónium-bromiddal reagáltatunk. A cím szerinti terméket kapjuk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,42 (2H, d), 4,05 (2H, m), 6,18 (dd, 0,5H), 6,45-6,80 (m, 2,5H), 6,90-7,40 (12H, m) ppm.

Az izomereket nagynyomású folyadékkromatográfias úton választjuk el egymástól. Adsorbensként szilikagél-t, eluálószerként 0,66 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használunk.

A (2E,4E) izomer NMR-spektrumának vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 4,05 (2H, q), 6,5-6,6 (1H, m), 6,75 (1H, d, J=16 Hz), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

A (2E,4Z) izomer NMR-spektrumának vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 4,05 (2H, q), 6,2 (1H, dd), 6,6 (1H, d, J=12 Hz), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

21. példa

A 20. példában leírt eljárással állítjuk elő a következő vegyületet a megfelelő kiindulási anyagokból:

(i) E-3-(4-Etoxi-fenil)-4,4,4-trifluor-but-2-enál-ból és 6-fenoxi-pirid-2-il-metil-trifenil-foszfónium-bromidból 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(6-fenoxi-pirid-2-il)-penta-2,4-diént állítjuk elő. A termék az E és Z izomereket körülbelül 9:1 arányban tartalmazza, az izomerek pontos arányát a spektrum bonnyolultsága miatt nem tudtuk meghatározni.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (0,3H és 0,27H, m), 4,0 (0,2H és 0,18H, m), 5,2-5,7 (15H, m) ppm.

22. példa

3-(4-Fluor-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-klorid előállítása

1. lépés: 1-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-ol előállítása

162 ml 1,0 mólos tetrahydrofurános vinil-magnézium-bromid-oldathoz (gyártja az Aldrich Chemical Co. Ltd., Gillingham, Dorset, Nagy-Britannia) keverés közben, nitrogén atmoszférában, szobahőmérsékleten (körülbelül 20 °C-on), lassú ütemben 35 g 4-fluor-3-fenoxi-benzaldehyd 100 ml vízmentes tetrahydrofuránnal készített oldatát adjuk. Mérsékelt exoterm reakció indul be, és az elegy hőmérséklete 40 °C-ra emelkedik. A reagens beadagolása után az elegyet további 2 órán át keverjük, majd vízbe öntjük, és híg vizes sósavoldattal megsavanyítjuk. A savas oldatot etil-acetáttal háromszor extraháljuk. A szerves oldatokat egyesítjük, vízzel mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. 39 g viszkozus, olajos 1-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-olt kapunk; a termék gáz-folyadék kromatográfias elemzés szerint 97%-os tisztaságú.

NMR-spektrum-vonalai (400 MHz, CDCl₃): kb. 2,3 (1H, széles), 5,11 (1H, dd, J=10 és 1 Hz), 5,18 (1H, dt, J=10 és 1 Hz), 5,3 (1H, dt, J=17 és 1 Hz), kb. 5,95 (1H, m), 6,9-7,4 (8H, m) ppm.

2. lépés: E-3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-1-klór-prop-2-én előállítása

38 g 1-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-ol 400 ml tetrahydrofuránnal készített oldatához erélyes keverés közben 180 ml tömény vizes sósavoldatot adunk. A reakcióelegyet további 2 órán át keverjük; ekkor az elegy mintájában gáz-folyadék kromatográfias elemzéssel kiindulási anyag már nem mutatható ki. Az elegyet vízzel hígítjuk, és etil-acetáttal extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, vízzel négyszer mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. 44 g ciszkozus, olajos E-3-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-1-klór-prop-2-ént kapunk; a termék gáz-folyadék kromatográfias elemzés szerint 98%-os tisztaságú.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 4,19 (2H, d), kb. 6,15 (1H, dt), kb. 6,55 (1H, d), 6,9-7,4 (8H, m) ppm.

Az NMR-spektrum csatolási állandói alapján a termék E konfigurációjú.

3. lépés: 3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-klorid előállítása

42 g E-3-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-1-klór-prop-2-én, 42 g trifenil-foszfín és 300 ml xilol elegyét 16 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegyet lehűtjük, a kivált kristályos 3-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-kloridot le-szűrjük, vízmentes dietil-éterrel mossuk, levegőátvezetéssel szárítjuk, és csökkentett nyomáson exsikkátorban tároljuk. 68 g terméket kapunk.

NMR-spektrum vonalai (DMSO): kb. 4,65 (2H, m), 6,0 (1H, széles m), 6,55 (1H, dd), 6,9-7,4 (8H, m),

7,7-7,9 (15H, m) ppm.

23. példa

A 22. példában leírt eljárással állítjuk elő a következő vegyületeket a megfelelő kiindulási anyagokból:

(i) 4-Fluor-3-benzil-benzaldehidből (előállítását a 42. példában ismertetjük) 3-(4-fluor-3-benzil-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-kloridot állítunk elő. A reakció első lépésében az aldehid oldatát 5 °C-on adjuk hozzá a vinil-magnézium-bromidhoz.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 3,90 (2H, s), 5,1 (2H, dd), 5,8 (1H, m), 6,65 (1H, dd), 6,8-7,9 (23H, m) ppm.

(ii) 3-Fenoxi-benzaldehidből 3-(3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-kloridot állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 4,7 (1H, m), kb. 6,1 (1H, m), 6,5 (1H, dd), 6,8-7,4 (9H, m), 7,65-7,9 (15H, m) ppm.

24. példa

1,1,1-Trifluor-2-(4-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 6:1 arányú elegye) előállítás

8,23-(3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-klorid 100 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készített, 0 °C-os szuszpenziójába 6,4 ml 2,5 mólos n-hexános n-butil-lítium oldatot csepegtetünk. A reakcióelegy sötétvörösre színeződik. A reakcióelegyet további 30 percig 0 °C-on keverjük, majd az elegybe 3,87 g 4-(trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenon 50 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készített oldatát csepegtetjük. Az további 1 órán át keverjük, majd vízbe öntjük, és dietil-éterrel extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, vízzel mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölért szárítjuk, és az oldószer csökkentett nyomáson lepároljuk. A maradékot szilikagéllal és dietil-éterrel keverjük össze, és a keveréket bepároljuk. A maradékot rövid szilikagél-oszlop tetejére visszük fel, és a terméket 10 térfogat% dietil-éter tartalmazó n-hexánnal eluáljuk. Az eluátumot csökkentett nyomáson bepároljuk, és az olajos maradékot nagynyomású folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk. Eluálószerként 10 térfogat% diklór-metán tartalmazó n-hexánt használunk. 4,24 g 1,1,1-trifluor-2-(4-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént kapunk 2E,4E és 2Z,4E izomerek 6:1 arányú elegye formájában. Nagynyomású folyadékkromatográfiás elválasztással (eluálószer: 1 térfogat% etil-acetátot tartalmazó n-hexán) a 2E,4E izomert (főtermék) 96%-os tisztasággal különítjük el.

A 2E,4E izomer NMR-spektrumának vonalai (CDCl₃): 6,55 (1H, dd), 6,8-7,4 (15H, m) ppm.

Az izomer-elegy ¹⁹F NMR-spektrumának vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -56,88 (E izomer, CF₃, s), -58,18 és -58,33 (CF₃O, 2s), -65,2 (Z izomer, CF₃, s) ppm.

25. példa

A 24. példában leírt eljárással állítjuk elő a következő vegyületeket a megfelelő kiindulási anyagokból:

(i) 4-Etoxi- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(4-fluor-3-benzil-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfóni

um-kloridból 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-benzil-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 86:14 arányú elegye) állítunk elő.

5 NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 4,0-4,15 (2H, 1q), 3,95, 4,0 (2H, s), 6,4-7,4 (15H, m) pp.

10 (ii) 4-(Trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(4-fluor-3-benzil-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-kloridból 1,1,1-trifluor-2-(4-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(4-fluor-3-benzil-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4Z és 2E,4E izomerek 86:14 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 3,95, 4,0 (2H, 2H), 6,4-7,4 (15H, m) ppm.

15 (iii) 4-Etoxi- α,α -difluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-kloridból 1,1-difluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 3:1 arányú elegye) állítunk elő.

20 NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 1,4 (3H, átfedő t), kb. 4,1 (2H, átfedő q), 6,26 (1H, t, J=56 Hz), 6,6-7,4 (16H, m) ppm

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -111,4 és -112,8 (átfedő dublettek 3:1 arányban) ppm.

25 Molekula-ion: 392 m/e (mindkét izomerre)

(iv) 4-Etoxi- α,α -difluor- α -klór-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-kloridból 1,1-difluor-1-klór-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 4:1 arányú elegye) állítunk elő.

30 NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 1,45 (3H, átfedő t), kb. 4,10 (2H, átfedő q), 6,4-7,4 (16H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -43,9 és -51,3 (CF₂Cl, 2s 1:4 arányban) ppm.

35 A termék kevés reagálatlan kiindulási acetofenont is tartalmaz, amit úgy távolítottuk el, hogy a terméket csökkentett nyomáson hevítjük.

40 (v) 3,5-Difluor-4-(trifluor-metoxi)- α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-kloridból 1,1,1-trifluor-2-(3,5-difluor-4-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek elegye) állítunk elő.

45 NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 6,33 (dd), 6,65 (d), 6,8 (d), 6,9-7,4 (m) ppm.

Ezt a vegyületet a (vi) pont szerinti vegyülettel kevert keverék formájában kapjuk a megfelelő acetofenonok keverékéből kiindulva. A (v) és (vi) pont szerinti vegyületeket nagynyomású folyadékkromatográfiás úton különítjük el egymástól.

(vi) 2-Bróm-4,6-difluor-5-(trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-kloridból 1,1,1-trifluor-2-(2-bróm-4,6-difluor-5-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 1:1 arányú elegye) állítunk elő.

50 NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 6,2 (dd), 6,56 (d), 6,82 (d), 6,9-7,45 (m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -57,86 (CF₃, d, Z izomer), -65,20 (CF₃, d, E izomer), -60,25, -60,275 (OCF₃, átfedő t), kb. 117,4, -121,7 (gyűrűn lévő F, átfedő m) ppm.

65 (vii) 3,5-Difluor-4-etoxi- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-

trifenil-foszfónium-kloridból 1,1,1-trifluor-2-(3,5-difluor-4-etoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 5:1 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (400 MHz, CDCl₃): 1,40, 1,43 (3H, átfedő t 1:5 arányban), 4,23, 4,3 (12H, átfedő q), 6,4-7,4 (13H, m) ppm.

(viii) 4-(Trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenonból és 3-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-kloridból 1,1,1-trifluor-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 85:15 arányú elegye) állítunk elő.

Az izomer-elegy kromatográfiás szétválasztása során tiszta 2E,4Z izomert (A termék) és 2E,4E és 2Z,4E izomerek 1:1 arányú elegyét (B termék) kapjuk.

Az „A termék NMR-spektrumának vonalai (CDCl₃): 6,45 (1H, dd), 6,78 (1H, d), 6,9-7,4 (13H, m) ppm.

A „B termék NMR-spektrumának a fentiekén kívül az alkén-tartományban, körülbelül 6,65 ppm-nél a Z izomerre jellemző további vonal jelenik meg.

(ix) 4-(Trifluor-metoxi)- α,α -difluor- α -klór-acetofenonból és 3-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-kloridból 1,1-difluor-1-klór-2-(4-trifluor-metoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 12:1 arányú elegye) állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 6,32 (dd) és 6,77 (d) (2E,4E izomer), 6,45 (d) és 6,7 (d) 2Z,4E izomer), 6,9-7,5 (m) ppm.

(x) 4-(Trifluor-metoxi)- α,α -difluor- α -klór-acetofenonból és 3-(3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-trifenil-foszfónium-kloridból 1,1-difluor-1-klór-2-(4-trifluor-metoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 13:1 arányú elegye) állítunk elő.

A 2E,4E izomert nagynyomású folyadékkromatográfiás úton különítjük el 93%-os tisztaságban.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 6,44 (1H, dd), 6,8-7,4 (15H, m) ppm.

Molekula-ion: 466/468 m/e.

26. példa

1,1-Difluor-2-(4-trifluor-metoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 9:1 arányú elegye) előállítás

1,1-Difluor-1-klór-2-(4-trifluor-metoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-2,4-diént a 8. példában leírt módon tri-n-butil-én-hidriddel redukálunk. A terméket 2E,4E és 2Z,4E izomerek 9:1 arányú elegye formájában kapjuk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 6,18 (1H, CHF₂, t, J=54 Hz), 6,4-7,4 (15H, m) ppm.

27. példa

1,1-Difluor-2-(4-trifluor-metoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 5:1 arányú elegye) előállítás

1,1-Difluor-1-klór-2-(4-trifluor-metoxi-fenil)-4-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént a 8. példában leírt módon tri-n-butil-én-hidriddel redukálunk. A terméket 2E,4E és 2Z,4E izomerek 5:1 arányú elegye formájában kap-

juk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 6,27 (1H, t, J=54 Hz), 6,6-7,4 (16H, m) ppm

Molekula-ion: 432 m/e.

28. példa

E-3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-foszfonsav-dimetil-észter előállítása

1 g (3-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-1-klór-prop-2-én és 0,95 g trimetil-foszfát elegyét 6 órán át nitrogén atmoszférában 125 °C-on tartjuk. Gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint a reakció ekkor véget ér. Az elegyet lehűtjük, vízbe öntjük, és kloroformmal extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, vízzel kétszer mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk és bepároljuk. Olajos maradékként 1,3 g E-3-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-foszfonsav-dimetil-észtert kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 2,73 (2H, dd és finom csatolás), 3,74 (6H, d), 6,0 (1H, m), 6,42 (1H, dd), 6,9-7,4 (8H, m) ppm.

29. példa

1,1-Difluor-1-klór-2-(4-trifluor-metoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-4-fluor-fenil)-penta-2,4-diént (2E,4E és 2Z,4E izomerek 2:1 arányú elegye) előállítás

0,2 g 3-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-prop-2-en-1-il-foszfonsav-dimetil-észter 5 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készített oldatába szobahőmérsékleten, nitrogén atmoszférában 0,24 ml 2,5 mólos hexános n-butil-lítium oldatot csepegtetünk. A reakcióelegy sötétvörösre színeződik. Az elegyet 2 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd az elegybe 0,164 g 4-(trifluor-metoxi)- α,α -difluor- α -klór-acetofenon 2 ml tetrahidrofuránnal készített oldatát csepegtetjük. Az elegyben 30 perc elteltével gáz-folyadék kromatográfiás elemzéssel kiindulási anyag már nem mutatható ki. A reakcióelegyhez vizet adunk, és a terméket kloroformmal kivonjuk. A szerves fázisokat szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk. A cím szerinti terméket kapjuk. A termék – más módszerrel előállított, hiteles mintával összehasonlítva – a 2E,4E és 2Z,4E izomereket 2:1 arányban tartalmazza.

30. példa

2-(4-Etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-1,1,1-trifluor-pentán előállítás

0,4 g 2-(4-etoxi-fenil)-3-(3-fenoxi-fenil)-1,1,1-trifluor-pent-2-én (E és Z izomerek elegye), 20 ml etanol és 50 mg 10 tömeg%-os palládium-csontszen katalizátor elegyét 2 atmoszféra hidrogénnyomáson 1 órán át, majd 4 atmoszféra hidrogénnyomáson 4 órán át keverjük. A katalizátort kiszűrjük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároljuk az etanolt. A maradékot kloroformban oldjuk, az oldatot vízzel kétszer mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, végül az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. Az olajos maradékot rövid szilikagél-oszlopon kromatografáljuk, eluálószerként 2:25 térfogat arányú etil-acetát: hexán elegyet használunk. 0,32 g színtelen, olajos 2-(4-etoxi-fenil)-3-(3-fenoxi-fenil)-1,1,1-trifluor-pentánt kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,42 (t, 3H), 1,5 (m, 2H), 1,9 (m, 2H), 2,55 (m, 2H), 3,16 (m, 1H), 4,03 (q, 2H), 6,75-7,4 (m, 13H) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum jellemző vonala (CDCl₃, CFC₃-ra vonatkoztatva): -70,7 (d, 3F) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 1613, 1585, 1515, 1486, 1250, 1218, 1165, 1110 cm⁻¹.

31. példa

A 30. példában leírt eljárással állítjuk elő a következő vegyületeket a megfelelő alkénekből vagy alkadiénekből:

(i) 1,1,1-Trifluor-2-(4-/2-metil-prop-2-íl/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(4-/2-metil-prop-2-íl/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,34 (9H, s), 1,44-1,60 (2H, m), 1,82-2,1 (2H, m), 2,6 (2H, m), 3,2 (1H, m), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 1585, 1260, 1110, 695 cm⁻¹.

(ii) 1,1,1-Trifluor-2-(4-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(4-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,5 (2H, m), 1,85 (1H, m), 2,0 (1H, m), 2,6 (2H, q), 3,2 (1H, m), 6,75-7,4 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFC₃-ra vonatkoztatva): -58,34 (CF₃O, s), -70,43 (CF₃, d) ppm.

(iii) 1,1,1,2,2-Pentafluor-3-(4-etoxi-fenil)-6-(3-fenoxi-fenil)-hex-3-énből 1,1,1,2,2-pentafluor-3-(4-etoxi-fenil)-6-(3-fenoxi-fenil)-hexánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 1,42 (2H, m), 1,85 (1H, m), 2,0 (1H, m), 2,5-2,6 (2H, m), 3,1-3,2 (1H, dt), 4,0 (2H, q), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 1615, 1590, 1520, 1490, 1250-1190, 700 cm⁻¹.

(iv) 1,1,1-Trifluor-2-(4-/trifluor-metil/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(4-/trifluor-metil/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,54 (2H, m), 1,96 (2H, m), 2,56 (2H, m), 3,28 (1H, m), 6,68-7,70 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFC₃-ra vonatkoztatva): -63,23 (CF₃, s), -70,10 (CF₃, d) ppm.

(v) 1,1,1-Trifluor-2-(4-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(4-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 1,5 (2H, m), 1,8, 2,0 (2H, széles m), 2,55 (2H, m), 3,2 (1H, m), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFC₃-ra vonatkoztatva): -58,35 (CF₃O, s), -70,45 (CF₃, d), -135,2 (1F, m) ppm.

(vi) 1,1,1-Trifluor-2-(4-metoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(4-metoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,5 (2H, t), 1,8-2,1 (2H, széles m), 2,56 (2H, m), 3,15 (1H, m), 3,8 (3H, s), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

(vii) 1,1,1-Trifluor-2-(4-klór-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(4-klór-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 1,5 (2H, t), 1,8-2,1 (2H, széles m), 2,56 (2H, m), 3,2 (1H, m),

6,75-7,4 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFC₃-ra vonatkoztatva): -70,24 (CF₃) ppm.

(viii) 1,1,1-Trifluor-2-(4-/metoxi-metil/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,5 (2H, m), 1,8-2,1 (2H, m), 2,55 (2H, m), 3,23 (1H, m), 3,40 (3H, s), 5,45 (2H, s), 6,75-7,4 (13H, m) ppm.

(ix) 1,1,1-Trifluor-2-(2,4-difluor-3-/trifluor-metoxi/-6-bróm-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diénből 1,1,1-trifluor-2-(2,4-difluor-3-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

A hidrogénezési 15 órán át 4,5 atmoszféra hidrogénnyomáson végezzük. A gyűrűhöz kapcsolódó brómatom a redukció során lehasad és hidrogénatomra cserélődik.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,5 (2H, m), 1,8, 2,0 (2H, széles m), 2,65 (2H, m), 3,7 (1H, m), 6,7-7,4 (11H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFC₃-ra vonatkoztatva): -60,28 (CF₃O, t), -70,39 (CF₃, dd), -124,47, -128,17 (1-1 F, m) ppm.

(x) 1,1,1-Trifluor-2-(3,5-difluor-4-/trifluor-metoxi/-fenil)-penta-2,4-diénből 1,1,1-trifluor-2-(3,5-difluor-4-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,5 (2H, m), 1,9, 2,1 (1-1 H, m), 2,65 (2H, m), 3,8 (1H, m), 6,8-7,45 (11H, m) ppm.

(xi) 1,1,1-Trifluor-2-(3-fluor-4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(3-fluor-4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,44 (3H, t, át-fed egy kb. 1,5-nél megjelenő sávval, 2H, m), 1,8, 2,0 (1H, széles m), 2,58 (2H, m), 3,15 (2H, m), 4,1 (2H, q), 6,8-7,4 (12H, m) ppm.

(xii) 1,1,1-Trifluor-2-(3,5-difluor-4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(3,5-difluor-4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,38 (3H, q), 1,5 (2H, t), kb. 1,76, 1,96 (1-1 H, széles m), 2,58 (2H, m), 3,1 (1H, széles m), 4,2 (2H, q), 6,7-7,4 (11H, m) ppm.

(xiii) 1,1,1-Trifluor-2-(3,5-difluor-4-etoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diénből 1,1,1-trifluor-2-(3,5-difluor-4-etoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 1,46 (2H, m), kb. 1,76, 1,97 (1-1 H, m), 2,55 (2H, m), 3,12 (1H, m), 4,22 (2H, q), 6,7-7,4 (10H, m) ppm.

(xiv) 1,1,1-Trifluor-2-(3,4-dimetil-metilén-dioxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(3,4-dimetil-metilén-dioxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,5 (2H, m), 1,7 (6H, s), kb. 1,8, 1,95 (1-1H, széles m), 2,56 (2H, m), 3,1 (1H, m), 6,6-7,4 (12H, m) ppm.

(xv) 1,1,1-Trifluor-2-(3,4-/metil-metilén-dioxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(3,4-/metil-metilén-dioxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,46 (2H, m), 1,8-2,1 (2H, széles m), 2,56 (2H, m), 3,2 (1H, m), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFC₃-ra vo-

natkoztatva): -70,62 (CF₃, d), -114,5 (1F, m) ppm.

(xvii) 1,1,1-Trifluor-2-(5-indanil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(5-indanil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): kb. 1,5 (2H, m), 1,8-2,1 (2H, széles m), 2,06 (2H, m, előzővel átfed), 2,55 (2H, m), 2,88 (4H, t), 3,2 (1H, m), 6,7-7,4 (12H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -70,34 (CF₃, d) ppm.

(xviii) 1,1,1-Trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-benzil-4-fluor-fenil)-penta-2,4-diénből 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-benzil-4-fluor-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (5H, t+m), 1,7-2,0 (2H, m), 2,45 (2H, m), 3,1 (1H, m), 3,94 (s, 2H), 4,0 (q, 2H), 6,8-7,3 (12H, m) ppm.

(xix) 1,1,1-Trifluor-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-benzil-4-fluor-benzil)-penta-2,4-diénből 1,1,1-trifluor-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-benzil-4-fluor-benzil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (2H, m), 1,85 (1H, m), 1,95 (1H, m), 2,45 (2H, m), 3,1 (1H, m), 3,95 (2H, s), 6,8-7,3 (12H, m) ppm.

(xx) 1,1-Difluor-2-klór-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diénből 1,1-difluor-1-klór-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,3-1,6 (5H, m), 1,8-2,1 (2H, m), 2,55 (2H, m), 3,27 (1H, dq), 4,02 (2H, q), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

Molekula-ion: 430, 432 m/e (a klór-izotópok jelenléte miatt két csúcs észlelhető)

A hidrogénezést alumínium-oxidra felvitt ródiom katalizátor jelenlétében, 4,5 órán át 3,5 atmoszféra hidrogénnyomáson végezzük. Részlegesen redukált anyagot tartalmazó keveréket kapunk. Ezt a keveréket 4 órán át 3 atmoszféra hidrogénnyomáson tovább hidrogénezük. Két fő komponensből álló keveréket kapunk, amelyeket nagynyomású folyadékkromatográfiás úton választunk el egymástól. A fenti terméken kívül 1,1-difluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt is kapunk, ami azonos a (xxi) pont szerinti vegyülettel.

(xxi) 1,1-Difluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diénből 1,1-difluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,41 (3H, t), 1,5 (2H, m), 1,6-1,9 (2H, m), 2,55 (2H, m), 2,9 (1H, m), 4,02 (2H, q), 5,75 (1H, dt, J=57 és 5 Hz), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

Molekula-ion: 396 m/e

(xxii) 1,1-Difluor-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-enoxi-fenil)-penta-2,4-diénből 1,1-difluor-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,6 (2H, m), kb. 1,8, 1,95 (1-1H, széles m), 2,6 (2H, m), 3,06 (1H, széles m), 5,84 (1H, dt, J=5 és 54 Hz), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -58,35 (CF₃O, s), kb. -121,2 (CF₂H, dt) ppm.

Molekula-ion: 400 m/e

(xxiii) 1,1,1-Trifluor-2-(4-etoxi-enil)-5-(3-fenoxi-pirid-2-il)-pent-4-énből 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fe-

nil)-5-(3-fenoxi-pirid-2-il)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 1,6 (2H, m), 1,8-2,0 (2H, m), 2,6 (2H, m), 3,2 (1H, m), 4,0 (2H, q), 6,6 (1H, m), 6,8-7,6 (11H, m) ppm.

(xxiv) 1,1,1-Trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(pentafluor-fenil)-pent-4-énből 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(pentafluor-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), 1,8-2,0 (2H, m), 2,6 (2H, m), 3,2 (1H, m), 3,7 (2H, m), 4,0 (2H, q), 6,85 (2H, d), 7,2 (2H, d) ppm.

(xxv) 1,1,1-Trifluor-2-(3,4-metilén-dioxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pent-2-énből 1,1,1-trifluor-2-(3,4-metilén-dioxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,45 (2H, m), 1,8-2,0 (2H, m), 2,5 (2H, m), 3,15 (1H, m), 6,0 (2H, s), 6,7-7,4 (12H, m) ppm.

(xxvi) 1,1,1-Trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-pent-4-énből 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, q), 1,4-1,5 (2H, m), 1,8-2,0 (2H, m), 2,55 (2H, m), 3,15 (1H, m), 4,0 (2H, q), 6,8-7,4 (12H, m) ppm.

(xxvii) 1,1,1-Trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-hex-4-énből 1,1,1-trifluor-2-(4-etoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-hexánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,2 (2H, 2d), 1,4 (3H, 2t), és (2H, m), 1,6 (1H, m), 1,8 (1H, m), 2,6 (1H, m), 3,1 (1H, m), 4,0 (2H, q), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (3H, t), és (1H, m), 1,90-2,15 (1H, m), 2,65 (m, 2H), 3,15 (1H, m), 3,75 (2H, m), 4,0 (2H, q), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

(xxix) 1,1,1-Difluor-1-klór-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diénből 1,1-difluor-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(4-fluor-3-enoxi-fenil)-pentánt állítunk elő.

Az 1,1-difluor-1-klór-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént 5 órán át 4 atmoszféra hidrogénnyomáson hidrogénezük. Többkomponensű termékelegyet kapunk, amelyek közül kettőt azonosítunk. Az egyik a cím szerinti termék, a másik pedig a 13. példa (xvii) pontjában leírt difluor-pent-2-én-vegyület. A termékeket analitikai nagynyomású folyadékkromatográfiás úton választjuk el egymástól; adszorbensként 2,57 cm hosszú, Dupont szilikagéllal töltött oszlopot, eluálószerként 1 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használunk.

A cím szerinti termék azonosítási adatai a következők:

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,46 (2H, m), kb. 1,7, 1,9 (1-1H, széles m), 2,52 (2H, m), 2,96 (1H, m), 5,77 (1H, dt, J=5 és 56 Hz), 6,8-7,4 (12H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -58,37 (CF₃O, s), kb. -121,24 (CF₂H, m), -135,28 (1F, m) ppm.

(xxx) 1,1,1-Trifluor-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-/4-klór-fenoxi)-fenil)-penta-2,4-diénből kiindulva 1,1,1-trifluor-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-/4-klór-fenoxi/-fenil)-pentánt állítunk elő.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,5 (2H, széles m), 1,85 és 2,04 (1-1 H, széles m), 2,58 (2H, m), 3,25 (1H, m), 6,7-7,35 (12H, m) ppm.

T8megspektrum csúcscsértékei: M⁺ 488, 490 (Cl

izotópok 3:1 arányban).

32. példa

1,1,1-Trifluor-2-(4-hidroxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán előállítás

1,57 g vízmentes piridinium-hidroklorid és 0,545 g 1,1,1-trifluor-2-(4-metoxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán elegyét 6 órán át 200 °C-on tartjuk. A reakcióelegy gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint ekkor már nem tartalmaz kiindulási anyagot. Az elegyet lehűtjük, majd víz és kloroform között megoszlatjuk. A vizes fázist kloroformmal extraháljuk. A szerves oldatokat egyesítjük, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, és az oldószerzt csökkentett nyomáson lepároljuk. A fekete, olajos maradékot szilikagélén végzett kromatográfiával tisztítjuk, eluálószerként 3:1 térfogatarányú hexán : etil-acetát elegyet használunk. 0,47 g 1,1,1-trifluor-2-(4-hidroxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,47 (2H, t), 1,75-2,05 (2H, m), 2,56 (2H, m), 3,15 (1H, m), 4,7 (1H, t), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

33. példa

1,1,1-Trifluor-2-(4-/2,2,2-trifluor-etoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán és 1,1,1-trifluor-2-(4-/1,1,2,2-tetrafluor-etoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán előállítása

0,47 g 1,1,1-trifluor-2-(4-hidroxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán, 0,46 g (1,2-dibrom-tetrafluor-etán, 0,02 g propán-1-ol, 0,17 g vízmentes kálium-karbonát és 11 ml dimetil-formamid elegyét zárt Carius-csőben 48 órán át 50 °C-on tartjuk. A reakcióelegyet lehűtjük, majd 2 mólos vizes nátrium-hidroxid-oldatba öntjük, és dietil-éterrel extraháljuk. Az éteres oldatot vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, és az oldószerzt csökkentett nyomáson lepároljuk. 0,6 g narancsvörös, olajos maradékot kapunk, amit szilikagélén kromatografálunk. Eluálószerként 19:1 térfogatarányú hexán : etil-acetát elegyet használunk. Két vegyület keverékét kapjuk. A keverék gázkromatográfiás és tömegspektrometriás elemzés alapján 4-(2-brom-1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-vegyületet és 4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-vegyületet tartalmaz körülbelül 3:2 arányban.

Az oszlopot 4:1 térfogatarányú hexán : etil-acetát eleggyel tovább eluálva kevés reagálatlan fenol-vegyületet különítünk el.

0,12 g, a fentiek szerint kapott keverék, 0,1 ml tri-n-butil-ón-hidrid, 10 ml vízmentes toluol és 0,005 g azo-bisz-izobutironitril elegyét nitrogén atmoszférában 4,5 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároljuk, és az olajos maradékot szilikagélén kromatografáljuk. Eluálószerként 2 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használunk. A kapott olajos anyagot golyós csővel felszerelt készülékben 130 °C-on, 0,1 Hgmm nyomáson tartjuk az önvegyületek eltávolítása céljából. Desztillátumként 0,094 g színtelen, olajos anyagot kapunk, ami gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint 96%-os tisztaságú, 1,1,1-trifluor-2-(4-/1,1,2,2-trifluor-etoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,47 (2H, m), 1,8 és 2,0 (1-1 H, széles m), 2,56 (2H, m), 3,2 (1H,

m), 5,9 (1H, t, J: kb. 3 és 53 Hz), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): -70,4 (CF₃, d), -88,7 (CF₂O, m), -137,3 (CF₂H, dt) ppm.

A reakciót 0,6 g kiindulási fenol-vegyület felhasználásával megismételjük. A kapott termékelegyet a fent ismertetett kromatográfiás eljárással elválasztjuk a reagálatlan fenol-vegyülettől (a reakcióelegy gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint 48% reagálatlan fenol-vegyületet tartalmaz). A termékelegyet szilikagél hordozón 1 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexán felhasználásával tovább kromatografáljuk, és így tiszta állapotban különítjük el az 1,1,1-trifluor-2-(4-/1,1,2,2-tetrafluor-2-brom-etoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,47 (2H, m), 1,75-2,1 (2H, széles m), 2,55 (2H, m), 3,2 (1H, m), 6,7-7,35 (13H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum vonalai (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -68,6 (CF₂Br, t), -70,43 (CF₃, d), -86,53 (CF₂O, t) ppm.

34. példa

1,1,1-Trifluor-2-(4-/2,2,2-trifluor-etoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán előállítása

Oldalcsöves gömb lombikba, amelynek oldalcsöve ecetsavval töltött mosóhoz csatlakozik, 0,5 g 1,1,1-trifluor-2-(4-hidroxi-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán és 0,1 ml tetrafluor-bórsav kloroformmal készített oldatát töltjük be. Egy másik lombikba 1,76 g 2,2,2-trifluor-etil-amin-hidrokloridot és 8 ml vizet mérünk be, és az oldatba 0 °C-on 0,99 g nátrium-nitrit 8 ml vízzel készített oldatát csepegtetjük. A képződött halványsárga, gázalakú diazo-2,2,2-trifluor-etánt lassú ütemben vezetett nitrogén hordozógázzal együtt átvezetjük a fenol-vegyület kloroformos oldatába. A gázt a lombik nyakába illesztett gumidugóban elhelyezett csövön keresztül vezetjük be az oldatba. Az összekapcsolt készülékek nem tartalmazhatnak csiszolt üvegből készült csatlakozó elemeket. A diazo-vegyületet az Anal. Chem. 54, 529-533 (1982) közleményben leírthoz hasonló módon fejlesztjük.

A diazo-vegyület bevezetése után a két lombikban lévő kloroformos, illetve vizes oldathoz óvatosan fölöslegben vett ecetsavat adunk. A kloroformos oldatot vízzel, majd telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mossuk, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, és az oldószerzt csökkentett nyomáson lepároljuk. A kapott olajos maradék gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint mindössze 3%-ban tartalmazza a kívánt terméket. Az olajos maradékot szilikagélén kromatografáljuk, eluálószerként 1 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használunk. 0,009 g tiszta 1,1,1-trifluor-2-(4-/2,2,2-trifluor-etoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentánt kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,45 (2H, m), kb. 1,8, 2,0 (1-1 H, széles m), 2,56 (2H, m), 3,16 (1H, széles m), 4,33 (2H, q), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

35. példa

1,1,1-Trifluor-2-hidroxi-2-(4-/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán előállítása

0,175 g fém lítium, 10 ml dietil-éter és 1,0 g 3-(3-fenoxi-enil)-1-bróm-propán keverékét 35 percig fénnyel besugározzuk. Ezután az elegyhez 0,9 g 4-(trifluor-metoxi)- α,α,α -trifluor-acetofenon 2 ml dietil-éterrel készített oldatát adjuk. A reakcióelegyet vízes sósavoldathoz öntjük, és a vízes oldatot dietil-éterrel extraháljuk. A szerves extraktumokat egyesítjük, szárítjuk és bepároljuk. Az olajos maradékot kromatográfiával tisztítjuk. 1,1,1-Trifluor-2-hidroxi-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-efnil)-pentán

kapunk.
NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,3 (1H, m), 1,7 (1H, m), 2,0 (1H, m), 2,2 (1H, m), 2,3 (1H, széles s), 2,6 (2H, m), 6,8-7,6 (13H, m) ppm.

36. példa

1,1,1-Trifluor-2-klór-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-93-fenoxi-fenil)-pentán előállítása

0,055 g 1,1,1-trifluor-2-hidroxi-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán 2 ml acetonnal készített oldatához 0 °C-on 0,05 g imidazolt és 0,05 g tionil-kloridot adunk. 2 óra elteltével a reakcióelegyet vízbe öntjük, és dietil-éterrel extraháljuk. A szerves extraktumokat egyesítjük, szárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. Az olajos maradékot kromatográfiával tisztítjuk. 1,1,1-Trifluor-2-klór-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán

kapunk.
NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,45 (1H, m), 1,9 (1H, m), 2,2-2,8 (4H, m), 6,8-7,6 (13H, m) ppm.

37. példa

1,1,1,2-Tetrafluor-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán előállítása

0,18 g 1,1,1-trifluor-2-hidroxi-2-(4-trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán 6 ml diklór-metánnal készített oldatához -78 °C-on 0,1 g dietil-amino-kén-trifluoridot adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, további 20 percig keverjük, majd vízbe öntjük. Az elegyet diklór-metánnal extraháljuk. A szerves extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. Az olajos maradékot kromatográfiával tisztítjuk. 1,1,1,2-Tetrafluor-2-(trifluor-metoxi/-fenil)-5-(3-fenoxi-fenil)-pentán

kapunk.
NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,4 (1H, m), 1,7 (1H, m), 2,1-2,3 (2H, m), 2,6 (2H, m), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

38. példa

4-Bróm-1,2-(dimetil-metilén-dioxi)-benzol előállítása

1. lépés: 4-Bróm-1,2-dihidroxi-benzol előállítása

48,9 g 1,2-dihidroxi-benzol 350 ml vízmentes dietil-éterrel készített oldatát -30 °C-ra hűtjük. Az oldatba 1,4-dioxánból és brómból a J. Chem. Soc. 3259 (1954) közlemény szerint előállított 110 g komplex 500 ml dietil-éterrel készített oldatát adagoljuk be, és az elegy hőmérsékletét -20 °C alatti értékre tartjuk. A reagens-oldat beadagolása után az elegyet főlegben vett vízes nátrium-meta-biszulfát oldatba öntjük, majd dietil-éterrel extraháljuk. A szerves extraktumokat egyesítjük, vízmentes nátrium-szulfát fölért szárítjuk, és bepároljuk. 68 g olajat kapunk, amely

66% terméket és 32% kiindulási anyagot tartalmaz. A két vegyület csak nehezen választható el egymástól. Ezért ezt az elegyet a fent ismertetett módon további 49,5 g bróm-dioxán komplexszel kezeljük, majd a reakcióelegyet a fentiek szerint feldolgozzuk. Az olajos maradékot szilikagélén kromatográfiával tisztítjuk, eluálószerként 33 térfogat% etil-acetátot tartalmazó n-hexánt használunk. 50 g 99%-os tisztaságú halványbarna, olajos 4-bróm-1,2-dihidroxi-benzolt kapunk, amit azonnal felhasználunk a következő reakcióban.

2. lépés 4-Bróm-1,2-(dimetil-metilén-dioxi)-benzol előállítása

10 g 4-bróm-1,2-dihidroxi-benzol 200 ml vízmentes acetonnal készített oldatához nitrogén atmoszférában, keverés és forralás közben, 10 perc alatt 14,9 g foszfor-pentoxidot adunk. 30 perc elteltével az elegyhez újabb 22,4 g foszfor-pentoxidot adunk, és az elegyet még 1 órán át forraljuk. A reakcióelegyet lehűtjük, és vízbe öntjük. A lombikban lévő szilárd maradékot acetonnal mossuk, és a mosófolyadékot hozzáadjuk a vízes oldathoz. Az elegyet dietil-éterrel többször extraháljuk (telített vízes nátrium-klorid oldat hozzáadásakor a fázisok könnyebben választhatóak el). Az éteres fázisokat egyesítjük, 2 vízes nátrium-hidroxid oldattal, majd vízzel mossuk, és a kapott sárga oldatot nátrium-szulfát fölért szárítjuk. Az oldószert lepárlásakor narancsvörös, olajos maradékot kapunk. Minthogy a maradék desztillálásakor a termék bomlik, a terméket szilikagélén végzett kromatográfiával tisztítjuk; eluálószerként 2 térfogat% etil-acetátot tartalmazó n-hexánt használunk. 1,64 g sárga, olajos 4-bróm-1,2-(dimetil-metilén-dioxi)-benzol

kapunk.
NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,66 (6H, s), 6,57 (1H, m), 6,85 (1H, s), 6,9 (1H, s) (a két utóbbi vonal átfed) ppm.

39. példa

4-Bróm-1,2-(metil-metilén-dioxi)-benzol előállítása

10 g 4-bróm-1,2-dihidroxi-benzol (a 38. példa 1. lépése szerint előállított termék), 6,83 g (vinil-acetát, 0,53 g sárga higany(II)-oxid, 0,5 ml bór-trifluorid-éterát és 50 ml vízmentes toluol elegyét 18 órán át szobahőmérsékleten, nitrogén atmoszférában keverjük. Az elegyet vízbe öntjük, és dietil-éterrel több részletben extraháljuk. Az éteres fázisokat egyesítjük, vízmentes nátrium-szulfát fölért szárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A kapott 10 g fekete olajat szilikagélén kromatografáljuk, eluálószerként 5 térfogat% etil-acetátot tartalmazó n-hexánt használunk. A kapott átlátszó olajat 0,1 Hgmm nyomáson 50 °C-on hőkezeljük. 4,1 g 4-bróm-1,2-(metil-metilén-dioxi)-benzol

kapunk.
NMR-spektrum vonalai (60 MHz, CDCl₃): 1,65 (3H, d), 6,25 (1H, q), kb. 6,6 (1H, q), 6,87 (1H, s), kb. 6,9 (1H, m) (a két utóbbi vonal átfed) ppm.

40. példa

4-Bróm-benzil-metil-éter előállítása

0,24 g nátrium-hidrid (0,48 g 50 tömeg%-os olajos diszperzió formájában használt anyag) 10 ml vízmentes N,N-dimetil-formamiddal készített szuszpen-

ziójához keverés közben, nitrogén atmoszférájában, 10 perc alatt 1,87 g 4-bróm-benzil-alkoholt adunk. A hidrogénfejlődés megszűnése után (20 perc elteltével) az elegyhez 1,42 g metil-jodidot adunk, és az elegyet további 10 percig keverjük. A vizes fázist dietil-éterrel extraháljuk. A szerves oldatokat egyesítjük, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, és csökkentett nyomáson bepároljuk. A maradékként kapott nyers terméket szilikagél oszlopon kromatografálva tisztítjuk, eluálószerként 12,5 térfogat% etil-acetátot tartalmazó n-hexánt használunk, 1,6 g 4-bróm-benzil-metil-éert kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 3,44 (3H, s), 4,46 (2H, s), kb. 7,3 (4H, AB-q) ppm.

41. példa

4-Bróm-2-fluor-fenetol előállítása

1. lépés: 4-Bróm-2-fluor-fenol előállítása

39,56 g 2-fluor-fenol 150 ml szén-diszulfiddal készített oldatához keverés közben, 3 óra alatt 140,6 g brom 50 ml szén-diszulfiddal készített oldatát adjuk. A reagens beadagolása közben az elegyet külső hűtéssel körülbelül 10 °C-on tartjuk. A reakcióelegyet 18 órán át szobahőmérsékleten (körülbelül 20 °C-on) állni hagyjuk, majd 100 ml vizes nátrium-meta-biszulfít oldatba öntjük. A szerves fázist elválasztjuk, kétszer 100 ml vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mossuk, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A kapott maradékot csökkentett nyomáson desztilláljuk. Két frakciót kapunk, amelyek gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint egyaránt 97% 4-bróm-2-fluor-fenolt tartalmaznak. A 89,3 g tömegű 1. frakció forráspontja 85–86 °C/kb. 15 Hgmm; a 47,5 g tömegű 2. frakció forráspontja 86–87 °C/kb 15 Hgmm. A két frakció gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint 1%, illetve 1,5% dibrom-vegyületet tartalmaz.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 5,3 (1H, széles s), 6,9 (1H, t), 7,1–7,3 (2H, m) ppm.

2. lépés: 4-Bróm-2-fluor-fenetol előállítása

19,1 g 2-fluor-4-bróm-fenol, 6 g nátrium-hidroxid, 46,8 g etil-jodid, 3,2 g tetra-n-butil-ammonium-bromid, 250 ml diklór-metán és 250 ml víz elegyét 5,5 órán át szobahőmérsékleten erősen keverjük, majd 68 órán át állni hagyjuk. A szerves fázist elválasztjuk, és a vizes fázist diklór-metánnal mossuk. A szerves oldatokat egyesítjük, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, majd az oldószert 40 °C-nál alacsonyabb hőmérsékletű fürdőből csökkentett nyomáson lepároljuk. Az olajos maradékot szilikagél oszlopon kromatografálva tisztítjuk, eluálószerként kezdetben n-hexánt, majd diklór-metán használunk. A kívánt terméket tartalmazó frakciókat egyesítjük, vizes nátrium-meta-biszulfít oldattal mossuk, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, és csökkentett nyomáson bepároljuk. 15,2 g olajos 4-bróm-2-fluor-fenetolt kapunk. A termék gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint 93%-os tisztaságú. A terméket további tisztítás nélkül használjuk fel.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 1,45 (3H, t), 4,07 (2H, q), 6,7–7,3 (3H, m) ppm.

¹⁹F NMR-spektrum jellemző vonala (CDCl₃, CFCl₃-ra vonatkoztatva): -131,8 (1F, m) ppm.

42. példa

3-Benzil-4-fluor-benzaldehid előállítása

1. lépés: 3-Bróm-4-fluor-benzaldehid előállítása

90,4 g porított alumínium-triklorid 100 ml vízmentes diklór-metánnal készített, 0 °C-os szuszpenziójához 49,6 g 4-fluor-benzaldehid 20 ml vízmentes diklór-metánnal készített oldatát adjuk. Az elegyhez 70,4 g bromot adunk, és az elegyet 16 órán át visszafolyatás közben forraljuk. Ezután a reakcióelegyet lehűtjük, óvatosan jégre öntjük, és diklór-metánnal extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, telített vizes nátrium-meta-biszulfít oldattal, vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A kapott sötétvörös, olajos anyagot 10 cm hosszú Vigreux oszlopon kereszttűl csökkentett nyomáson desztilláljuk. 45,7 g olajos 3-bróm-4-fluor-benzaldehidet kapunk; 85–108 °C/8 Hgmm.

2. lépés: 2-(3-Bróm-4-fluor-fenil)-1,3-dioxolán előállítása

45,7 g 3-bróm-4-fluor-benzaldehid, 27,93 g etilén-glikol, 0,225 g p-toluol-szulfonsav és 110 ml vízmentes toluol elegyét Dean-Stark vízelválasztó feltétellel ellátott lombikban visszafolyatás közben forraljuk, 4,5 óra elteltével a feltétben körülbelül 12 ml víz gyűlik össze, és a reakcióelegy gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint kiindulási aldehidet már nem tartalmaz. Az elegyet lehűtjük, dietil-éterbe öntjük, telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal és telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A sárga, olajos maradékot csökkentett nyomáson desztilláljuk, 43,56 g 2-(3-bróm-4-fluor-fenil)-1,3-dioxolánt kapunk; fp.: 68–106 °C/0,004 Hgmm.

NMR-spektrum vonalai (90 MHz, CDCl₃): 4,1 (4H, m), 5,8 (1H, s), 7,0–7,7 (3H, m) ppm.

3. lépés: 2-(3-Benzil-4-fluor-fenil)-1,3-dioxolán előállítása

Ezt a vegyületet a Tetrahedron Letters 21, 845 (1980) közleményben leírtakhoz hasonlóan állítjuk elő.

2,1 g aktivált cinkpor 20 ml vízmentes tetrahydrofuránnal készített szuszpenziójához nitrogén atmoszférában, egyetlen részletben 2,77 g benzil-bromidot adunk. A reakcióelegyet 2 órán át besugározzuk, majd 30 percig állni hagyjuk, ezután nitrogén atmoszférában gondosan szűrjük. A szűrletet nitrogén atmoszférában 2-(3-bróm-4-fluor-fenil)-1,3-dioxolán (1 g), 0,05 g palládium-tetrakisz-trifenil-foszfín és 10 ml vízmentes tetrahydrofurán elegyéhez adjuk. A reakcióelegyet 48 órán át keverés és visszafolyatás közben forraljuk. Ekkor az elegy gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint kiindulási anyagot már nyomokban sem tartalmaz. A reakcióelegyet lehűtjük és dietil-éterbe öntjük. A szerves fázist elválasztjuk, vizes ammónium-klorid oldattal, vízzel és telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A sárga, olajos maradékot szilikagél oszlopon kromatografálva tisztítjuk, eluálószerként 10-től 20 térfogat%-ig növekvő meny-

nyiségű dietil-étert tartalmazó petrolétert (fp.: 40–60 °C) használunk. 0,7 g 2-(3-benzil-4-fluor-fenil)-1,3-dioxolánt kapunk, amit további tisztítás nélkül használunk fel.

NMR-spektrum vonalai (60 MHz, CDCl₃): 4,0 (6H, m), 5,7 (1H, s), 6,8–7,5 (8H, m) ppm.

4. lépés: 3-Benzil-4-fluor-benzaldehid előállítása
0,7 g 2-(3-benzil-4-fluor-fenil)-1,3-dioxolán, 10 ml acetont, 1 ml víz és 5 csepp tömény kénsav elegyét éjszakán át keverjük. A reakcióelegyet dietil-éterbe öntjük. A szerves fázist vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, vízzel és telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. 0,59 g 3-benzil-4-fluor-benzaldehidet kapunk, amit további tisztítás nélkül használunk fel.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): 4,10 (2H, s), 7,20 (6H, m), 7,75 (2H, m), 9,90 (1H, s) ppm.

Infravörös spektrum jellemző sávja (folyadék-film): 1700 cm⁻¹.

43. példa

A vegyületek inszekticid hatásának vizsgálata

A vegyületek inszekticid hatását a II. táblázatban felsorolt rovarfajtákon vizsgáltuk. A vizsgálatokhoz 100–500 ppm hatóanyagtartalmú folyékony készítményeket használtunk fel, amelyek előállítása során

a hatóanyagot acetonban oldottuk, és az oldatot 0,1 tömeg% Synperonic NX nedvesítőszerrel tartalmazó vízzel a kívánt végső koncentrációra hígítottuk.

A vizsgálatok során a rovarkátevőket hordozóközegre (rendszerint a gazdanövényre vagy a kártevő táplálékára) helyeztük, és a rovarokat és/vagy a hordozóközegre a vizsgálandó készítménnyel kezeltük. A rovarok pusztulását rendszerint a kezelést követő 1–7. napon értékeltük.

Házilegyek (*Musca domestica*) esetén a készítmények taglózó hatását is vizsgáltuk. A vizsgálatok körülményeit a II. táblázatban foglaltuk össze.

A vizsgálatok eredményeit a III. táblázatban közöljük. A táblázatokban használt A, B és C betűjelzések jelentése a következő:

A: 80–100%-os (*Meloidogyne incognita* esetén 70–100%-os) pusztulás vagy taglózás;

B: 50–79%-os (*Meloidogyne incognita* esetén 50–69%-os) pusztulás vagy taglózás;

C: 50%-osnál kisebb pusztulás vagy taglózás.

A II. táblázatban a „kontakt megjelölésen azt értjük, hogy a kártevőt és a hordozót egyaránt kezeltük a készítménnyel, míg a „maradék megjelölés azt jelenti, hogy csak a hordozót kezeltük a készítménnyel a kártevő felvitele előtt.

A III. táblázat fejlécében szereplő betűjelzések a II. táblázatban felsorolt kísérletek jelei.

II. táblázat

A kísérlet jele	A vizsgált kártevő neve	Hordozóanyag/táplálék	A vizsgálat típusa	A vizsgálat időtartama (nap)
TÜa	<i>Tetranychus urticae</i> (szövőatka, kifejlett példányok)	zöldbab-levél	kontakt	3
TÜe	<i>Tetranychus urticae</i> (szövőatka, peték)	zöldbab-levél	kontakt	6
MP	<i>Myzus persicae</i> (tetvek)	kínai kel-levél	kontakt	3
NL	<i>Nilaparvata lugens</i> (barna szöcske, bábok)	rizsnövény	kontakt	3
HV	<i>Heliothis virescens</i> (dohány-fűróbogár, lárvák)	gyapotlevél	maradék	3
DB	<i>Diabrotica balteata</i> (györkékféreg, lárvák)	szűrőpapír/kukoricaszem	maradék	3
BG	<i>Blattella germanica</i> (csótány, bábok)	nyilvános tál	maradék	3
MD	<i>Musca domestica</i> (házipéca, kifejlett példányok)	vatta/cukor	kontakt	1
MD/KD	<i>Musca domestica</i> (házipéca, kifejlett példányok)	vatta/cukor	taglózó	4 óra
SP	<i>Spodoptera exigua</i> (sereghernyő, lárvák)	gyapotlevél	maradék	3
MI	<i>Meloidogyne incognita</i> (paradicsom-gyökérkéreg, lárvák)	szemi-in vitro	maradék	7
CP	<i>Chilo partellus</i> (kukorica-fűróbogár, lárvák)	olajrepce	maradék	3

III. táblázat

A hatóanyag sor- száma	koncentrá- ciója, ppm	TUa	TÜe	MP	NL	MD KD	MD	BG	HV	SP	DB	MI*	CP
1.	500	-	-	A	A	A	A	A	A	-	A	B	A
2.	500	-	-	A	A	A	A	A	A	-	A	C	A
3.	500	B	C	A	C	A	A	A	A	-	A	C	A
4.	500	C	C	C	C	C	C	C	A	-	A	C	A
5.	250	A	B	A	A	A	A	A	A	-	A	C	A
6.	250	C	C	C	C	C	C	A	C	-	A	C	A
7.	250	A	A	A	A	C	B	A	A	-	A	C	A
8.	250	C	C	C	C	C	C	A	A	-	A	C	A
9.	250	A	A	A	A	A	A	A	C	-	A	C	A
10.	250	C	C	C	C	C	C	B	C	-	A	C	C
11.	250	C	C	C	C	A	C	C	C	-	C	C	C
12.	500	C	C	C	A	A	A	A	A	-	A	C	A
13.	250	B	C	C	C	C	C	A	A	-	A	C	A
14.	250	B	-	A	A	A	A	A	A	-	A	C	A
15.	100	B	A	A	A	A	A	A	A	-	A	C	A
16.	500	A	-	A	A	A	A	A	A	A	B	-	-
17.	500	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A
18.	250	C	C	A	A	A	A	A	A	-	A	C	A
19.	250	B	C	A	A	A	A	A	A	-	A	C	A
20.	500	C	C	C	C	C	C	B	-	-	A	C	A
21.	250	C	C	A	C	C	C	C	C	-	A	C	A
22.	250	A	C	A	A	A	A	A	A	-	A	C	A
23.	250	C	C	A	A	A	A	A	A	-	A	C	B
24.	250	C	C	C	C	C	C	B	C	-	A	C	A
25.	500	A	C	C	A	B	B	B	-	-	A	-	A
26.	500	-	C	C	C	C	C	B	-	-	A	-	A
27.	500	C	C	A	C	A	A	B	A	A	A	-	-
28.	500	C	C	C	C	A	A	C	B	B	A	-	-
29.	500	C	C	C	C	C	C	C	C	C	A	C	-
30.	500	C	C	C	C	B	B	C	C	A	A	C	-
31.	500	A	C	C	C	C	C	C	C	B	A	C	-
32.	500	C	C	C	A	A	A	C	A	A	A	C	-
33.	500	C	C	C	C	C	C	C	A	C	A	C	-
34.	250	C	C	C	C	C	C	B	C	C	B	B	-
35.	250	C	C	C	C	C	C	B	C	C	B	C	-
36.	500	C	C	A	A	A	A	C	A	A	C	C	-
37.	450	C	C	A	C	A	A	A	A	A	A	C	-
38.	500	C	C	A	C	A	A	A	A	A	A	C	-
39.	250	A	C	B	A	C	B	A	A	A	A	C	-
40.	250	A	C	A	A	C	A	A	A	A	A	C	-
41.	500	C	C	A	A	A	A	C	A	A	A	C	-
42.	500	C	C	A	A	A	A	A	A	A	A	B	-
43.	500	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	-
44.	500	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	-
45.	500	C	A	B	A	A	A	A	C	B	A	C	-
46.	500	A	C	C	A	C	C	C	C	C	A	C	-
47.	250	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	-
48.	500	C	C	A	A	A	A	A	A	A	A	C	-
49.	250	C	C	C	C	C	C	C	C	C	A	C	-
50.	500	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	-
51.	500	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	-
52.	500	C	C	C	C	C	C	C	C	C	A	C	-
53.	500	C	C	A	A	C	A	A	A	A	A	C	-
54.	500	C	C	A	A	C	C	C	A	A	A	C	-
55.	500	A	A	C	A	C	C	A	C	B	A	C	-
56.	500	C	C	A	A	C	C	A	C	A	A	C	-
57.	500	C	C	C	C	C	C	C	C	A	A	C	-
58.	500	C	C	A	B	C	C	C	A	A	A	B	-
59.	500	B	C	A	B	C	C	A	A	A	A	C	-

III. táblázat folytatása

A hatóanyag sor- száma	koncentrá- ciója, ppm	TUa	TÜe	MP	NI	MD KD	MD	BG	HV	SP	DB	MI*	CP
60.	250	A	–	A	A	A	A	A	A	A	A	–	–
61.	500	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	–
62.	500	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	–
63.	500	C	C	C	A	C	C	C	C	C	C	C	–
64.	500	C	C	A	A	C	C	C	A	A	A	B	–
65.	500	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	–
67.	500	A	C	A	C	A	A	A	A	A	A	A	–
68.	500	C	C	B	C	A	A	C	A	B	C	C	–
69.	500	C	C	C	B	B	C	C	C	C	C	C	–
70.	500	A	A	A	A	C	C	A	C	A	A	–	–
71.	500	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	–	–
72.	500	C	C	A	B	C	C	C	C	A	A	–	–
73.	500	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	–	–

*Meloidogyne incognita kezeléséhez a sor elején feltüntetett mennyiség felét használtuk fel.

**Szöcskefajtaként Nilaparvata lugens (barna szöcske) helyett Nephrotetrix concticeps-t (zöld szöcske) használtunk; a vizsgálatot a II. táblázatban a Nilaparvata lugens-nél megadott körülmények között végeztük.

A következő példákban a találmány szerinti kompozíciók összetételét és előállítását ismertetjük. A példákban kereskedelmi névvel vagy védjegynévvel megjelölt komponensek kémiai összetétele a következő:

Synperonic NP8, Synperonic NP13, Synperonic OP10: nonil-fenol etilén-oxiddal képezett kondenzátuma

Aromasol H: alkil-benzolok elegye (oldószer)
Solvesso 200: közömbös szerves hígítószer
Keltrol: poliszaccharid

44. példa

Emulgálható koncentrátum előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű emulgálható koncentrátumot:

2. sz. vegyület 25,5 tömeg%

Synperonic NP13 2,5 tömeg%

Kalcium-dodecil-benzol-szulfonát 2,5 tömeg%

Aromasol H 70 tömeg%

A koncentrátum vízzel könnyen hígítható, és vizes hígítás után permetléként használható.

45. példa

Emulgálható koncentrátum előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű emulgálható koncentrátumot:

5. sz. vegyület 50,0 tömeg%

Synperonic NP13 6,0 tömeg%

Kalcium-dodecil-benzol-szulfonát 4,0 tömeg%

Aromasol H 40,0 tömeg%

A koncentrátum vízzel könnyen hígítható, és vizes hígítás után permetléként használható.

46. példa

Emulgálható koncentrátum előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű emulgálható koncentrátumot:

66. sz. vegyület 1,0 tömeg%

25 Synperonic OP10 3,0 tömeg%
Kalcium-dodecil-benzol-szulfonát 2,0 tömeg%
Aromasol H 94,0 tömeg%

A koncentrátum vízzel könnyen hígítható, és vízzel hígítva permetléként használható.

30

47. példa

Nedvesíthető porkészítmény előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű nedvesíthető porkészítményt:

9. sz. vegyület 25,0 tömeg%

Szilícium-dioxid 25,0 tömeg%

Nátrium-ligninszulfonát 5,0 tömeg%

Nátrium-lauril-szulfát 2,0 tömeg%

Kaolinit 43,0 tömeg%

A készítmény vízben könnyen diszpergálható, és a vizes diszperzió permetléként használható.

35

48. példa

Nedvesíthető porkészítmény előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű nedvesíthető porkészítményt:

11. sz. vegyület 1,0 tömeg%

Nátrium-ligninszulfonát 5,0 tömeg%

Nátrium-lauril-szulfát 2,0 tömeg%

kaolinit 92,0 tömeg%

A készítmény vízben könnyen diszpergálható, és a vizes diszperzió permetléként használható.

40

49. példa

Nedvesíthető porkészítmény előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű nedvesíthető porkészítményt:

14. sz. vegyület 40,0 tömeg%

Szilícium-dioxid 40,0 tömeg%

Kalcium-ligninszulfonát 5,0 tömeg%

Nátrium-lauril-szulfát 2,0 tömeg%

Kaolinit 13,0 tömeg%

A készítmény vízben könnyen diszpergálható, és a vizes diszperzió permetléként használható.

45

60

65

50. példa**Porozószer előállítás**

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, növényekre vagy más felületekre közvetlenül felvihető porozószer:

16. sz. vegyület 1,0 tömeg%

Talkum 99,0 tömeg%

51. példa**Folyékony koncentrátum előállítás**

A komponens összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű folyékony koncentrátumot:

15. sz. vegyület 90,0 tömeg%

Solvesso 200 10,0 tömeg%

A koncentrátumot paraffin-típusú hígítószerrel összekeverve igen kis térfogatban juttathatjuk ki a kezelendő területre.

52. példa**Folyékony koncentrátum előállítás**

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű folyékony koncentrátumot:

17. sz. vegyület 25,0 tömeg%

Solvesso 200 75,0 tömeg%

A koncentrátumot paraffin-típusú hígítószerrel összekeverve igen kis térfogatban juttathatjuk ki a kezelendő területre.

53. példa**Folyékony koncentrátum előállítás**

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű folyékony koncentrátumot:

27. sz. vegyület 10,0 tömeg%

Solvesso 200 90,0 tömeg%

A koncentrátumot paraffin-típusú hígítószerrel összekeverve igen kis térfogatban juttathatjuk ki a kezelendő területre.

54. példa**Folyékony koncentrátum előállítás**

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, a kezelendő területre közvetlenül (előzetes hígítás nélkül) igen kis térfogatban kijuttatható folyékony koncentrátumot:

32. sz. vegyület 15 tömeg%

Gyapottag-olaj 50 tömeg%

Solvesso 200 35 tömeg%

55. példa**Mikrokapszula szuszpenziós koncentrátum előállítás**

A komponenseket a következő arányokban összekeverve állítunk elő mikrokapszulás szuszpenziós koncentrátumot:

41. sz. vegyület 10,0 tömeg%

Aromasol H 5,0 tömeg%

Toluol-di-izocianát 3,0 tömeg%

Etilén-diamin 2,0 tömeg%

Poli(vinil-alkohol) 2,0 tömeg%

Bentonit 1,5 tömeg%

Keltrol 0,1 tömeg%

Víz 76,4 tömeg%

A készítmény vízzel könnyen hígítható, és vizes hígítás után permetléként használható.

56. példa**Mikrokapszulás szuszpenziós koncentrátum előállítás**

A komponenseket a következő arányokban összekeverve állítunk elő mikrokapszulás szuszpenziós koncentrátumot:

44. sz. vegyület 1,0 tömeg%

Aromasol H 10,0 tömeg%

Toluol-di-izocianát 3,0 tömeg%

Etilén-diamin 2,0 tömeg%

Poli(vinil-alkohol) 2,0 tömeg%

Bentonit 1,5 tömeg%

Keltrol 0,1 tömeg%

Víz 80,4 tömeg%

A készítmény vízzel könnyen hígítható, és vizes hígítás után permetléként használható.

57. példa**Granulátum előállítás**

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, közvetlenül felhasználható granulátumot:

51. sz. vegyület 0,5 tömeg%

Solvesso 2000 2 tömeg%

Synperonic NP 80 1 tömeg%

0,3–0,7 mm átmérőjű kalcium-karbonát granulák 99,2 tömeg%

58. példa**Szuszpenziós koncentrátum előállítás**

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű szuszpenziós koncentrátumot:

60. sz. vegyület 5,0 tömeg%

Kaolinit 15,0 tömeg%

Nátrium-ligninszulfonát 3,0 tömeg%

Synperonic NP 81 5 tömeg%

Bentonit 2,0 tömeg%

Propilén-glikol 10,0 tömeg%

Keltrol 0,1 tömeg%

Baktericid hatóanyag 0,1 tömeg%

Víz 63,3 tömeg%

59. példa**Porkoncentrátum előállítás**

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű porkoncentrátumot:

67. sz. vegyület 10 tömeg%

Szilícium-dioxid 20 tömeg%

Magnézium-karbonát 70 tömeg%

Ez a koncentrátum talkummal 1:9 tömegarányban hígítva porozószerként használható.

60. példa**Granulátum előállítás**

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, közvetlenül felhasználható granulátumot:

9. sz. vegyület 5 tömeg%

Synperonic NP 82 tömeg%

Horzsákó granulátum 93 tömeg%

61. példa**Vízben diszpergálható granulátum előállítás**

A következő összetételű vízben diszpergálható granulátumot állítjuk elő:

15. sz. vegyület 5 tömeg%
 Szilícium-dioxid 5 tömeg%
 Nátrium-ligninszulfonát 10 tömeg%
 Nátrium-dioktil-szulfó-szukcinát 5 tömeg%
 Nátrium-acetát 10 tömeg%
 Montmorillonit por 65 tömeg%

A komponenseket víz jelenlétében összegyűrjük, a téstaszertől masszát granuláljuk, és a granulátumot szárítjuk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Inszekticid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,01–95 tömeg% (I) általános képletű vegyületet vagy annak bármely izomerjét tartalmazza – a képletben

W a benzolgyűrűhöz kapcsolódó egy, kettő, három vagy négy szubsztituens, és pedig halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxi-csoportot, 1–4 szénatomos alkoxi-(1–4 szénatomos alkil)-csoportot, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-csoportot és/vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkoxi-csoportot, vagy a benzolgyűrű két szomszédos szénatomjához kapcsolódó $-(CH_2)_3-$ vagy 1–4 szénatomos alkilén-dioxi-csoportot jelent,

$Y - C(R^1)(X)-CH_2-CH(R^2)-$, $-C(R^1)(X)-CH_2-CH=C(R^2)-$, $-C(X)=CH-CH_2-CH(R^2)-$ vagy $-C(X)=CH-CH=C(R^2)-$ általános képletű csoportot jelent, és a felsorolt képletekben

X $-(CF_2)_nR^3$ általános képletű csoportot jelent, amelyben R³ hidrogénatomot, klóratomot vagy fluoratomot jelent, és n értéke 1 vagy 2,

R¹ hidrogénatomot, klóratomot, fluoratomot vagy hidroxilcsoportot jelent, és

R² metilcsoportot, cianocsoportot vagy hidrogénatomot képvisel,

Q =CH- csoportot vagy nitrogénatomot jelent, és Z 1–5 fluoroatomot jelent vagy egy fenoxi-, benzil- vagy halogén-fenoxi-szubsztituens képviselő adott esetben egy fluor-szubsztituenssel együtt–,

szilárd vagy folyékony, szervesen vagy szerves hígító- vagy hordozóanyaggal, előnyösen kaolinnal, benzonittal, szilícium-dioxiddal, talkummal, horzskóval, kalcium-karbonáttal, magnézium-karbonáttal, nátrium-acetáttal, montmorillonittal, vízzel, alifás vagy aromás szénhidrogénnel, növényi olajokkal és/vagy glikolokkal, továbbá adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyagokkal, előnyösen alkálifém-ligninszulfonáttal, szulfonált alifás vagy aromás vegyületek alkálifém- vagy alkáliföldfém-sóival és/vagy alkil-fenolok etilén-oxiddal képezett kondenzátumával együtt.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (II) általános képletű vegyületet vagy annak bármely izomerjét tartalmazza – a képletben Y jelentése az 1. igénypontban megadott, W¹ halogénatomot, 1–4 szénatomos alkil-csoportot, 1–4 szénatomos alkoxi-csoportot vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkoxi-csoportot jelent, Z¹ hidrogénatomot vagy fluoratomot jelent, és Z² hidrogénatomot vagy klóratomot jelent.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként az (I) általános képletű

vegyületek szűkebb körét képező (III) általános képletű vegyületet vagy annak bármely izomerjét tartalmazza – a képletben W¹ 1–2 szénatomos alkoxi-csoportot, fluorozott 1–2 szénatomos alkoxi-csoportot vagy fluorozott 1–2 szénatomos alkilcsoportot jelent, Z¹ hidrogénatomot vagy fluoratomot jelent, és Z² hidrogénatomot vagy klóratomot jelent.

4. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek – a képletben

W a benzolgyűrűhöz kapcsolódó egy, kettő, három vagy négy szubsztituens, és pedig halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxi-csoportot, 1–4 szénatomos alkoxi-(1–4 szénatomos alkil)-csoportot, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-csoportot és/vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkoxi-csoportot, vagy a benzolgyűrű két szomszédos szénatomjához kapcsolódó $-(CH_2)_3-$ vagy 1–4 szénatomos alkilén-dioxi-csoportot jelent,

$Y - C(R^1)(X)-CH_2-CH(R^2)-$, $-C(R^1)(X)-CH_2-CH=C(R^2)-$, $-C(X)=CH-CH_2-CH(R^2)-$ vagy $-C(X)=CH-CH=C(R^2)-$ általános képletű csoportot jelent, és a felsorolt képletekben

X $-(CF_2)_nR^2$ általános képletű csoportot jelent, amelyben R² hidrogénatomot, klóratomot vagy fluoratomot jelent, és n értéke 1 vagy 2,

R¹ hidrogénatomot, klóratomot, fluoratomot vagy hidroxilcsoportot jelent, és

R² metilcsoportot, cianocsoportot vagy hidrogénatomot képvisel,

Q =CH- csoportot vagy nitrogénatomot jelent, és Z 1–5 fluoratomot jelent, vagy egy fenoxi-, benzil- vagy halogén-fenoxi-szubsztituens képviselő adott esetben egy fluor-szubsztituenssel együtt –,

azzal jellemezve, hogy

a) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (IB) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R² hidrogénatomot jelent és W, X, Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – P(R)₃ általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben R alkil- vagy arilcsoportot jelent –, és az így kapott (VIII) általános képletű foszfóniumsókat – a képletben Q és Z jelentése a tárgyi körben, Hal és R jelentése pedig az a) pontban megadott – erős bázis jelenlétében (IX) általános képletű ketonokkal reagáltatjuk – a képletben W és X jelentése a tárgyi kör szerinti –, vagy

b) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (IB) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R² hidrogénatomot jelent és W, X, Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – a (X) általános képletű foszfónátokat – a képletben R alkil- vagy arilcsoportot jelent és Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – erős bázis jelenlétében (IX) általános képletű ketonokkal reagáltatjuk – a képletben W és X jelentése a tárgyi kör szerinti –, vagy

c) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (IC) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben W, X, R², Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – a (XII) általános képletű vegyületeket – a képletben W és X jelentése a tárgyi kör szerinti – erős bázis jelenlétében (XIII) általános képletű foszfónium-sókkal vagy (XV) általános képletű foszfónátokkal reagáltatjuk – a képletekben Hal¹ halogénid-iont jelent, R alkil- vagy arilcsoportot jelent és R², Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti –, vagy

d) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (ID) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben W, X, R², Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – a (XIV) általános képletű vegyületeket – a képletben W és X jelentése a tárgyi kör szerinti – erős bázis jelenlétében (XIII) általános képletű foszfóniumsókkal vagy (XV) általános képletű foszfonátokkal reagáltatjuk – a képletekben Hal⁻ halogénid-iont jelent, R alkil- vagy arilcsoportot jelent és R², Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti –;

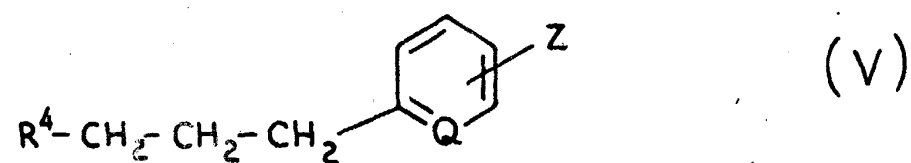
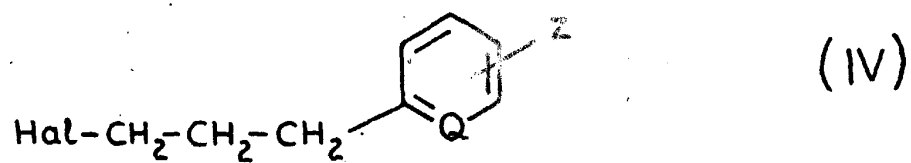
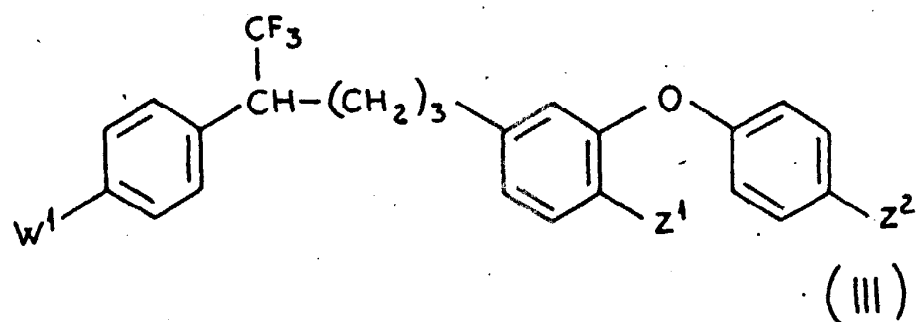
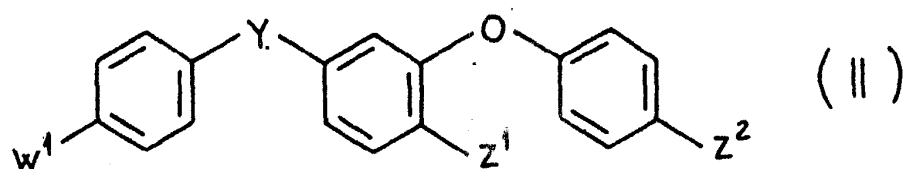
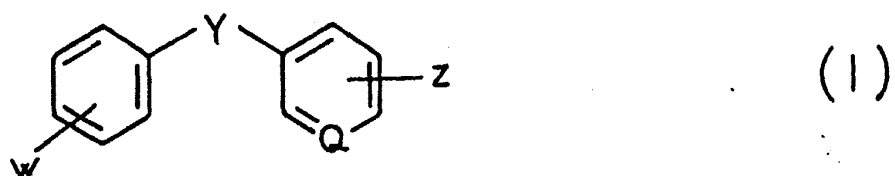
és kívánt esetben az a) – d) eljárások bármelyikével kapott vegyületet redukálással az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét alkotó (IA) általános képletű vegyületté alakítjuk – a képletben R¹ hidrogénatomot jelent és W, X, R², Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti –; vagy

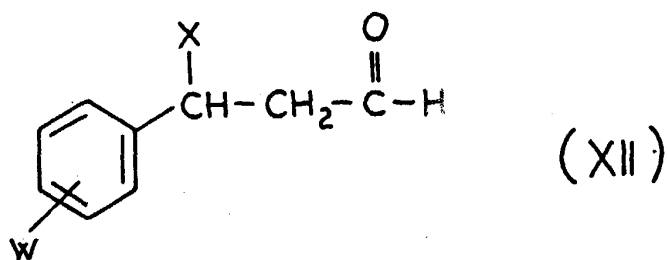
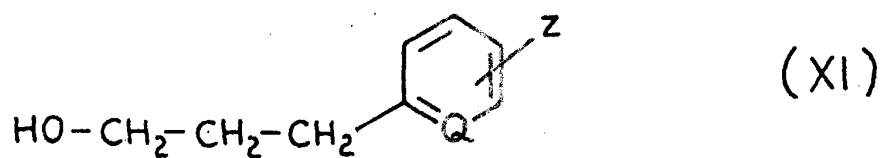
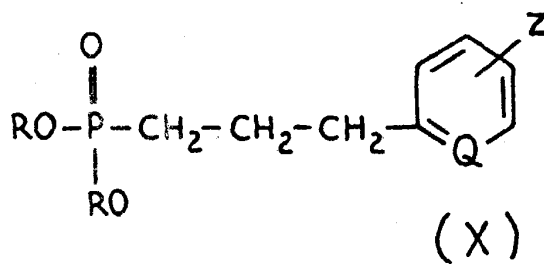
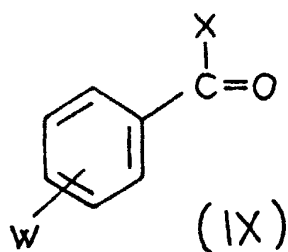
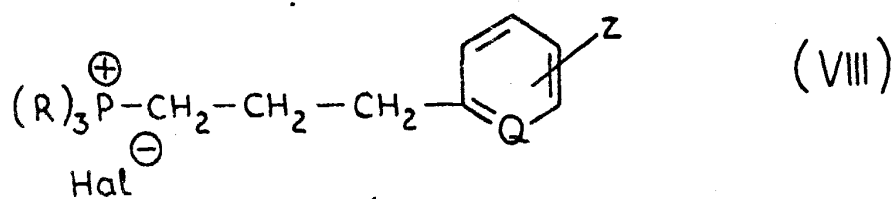
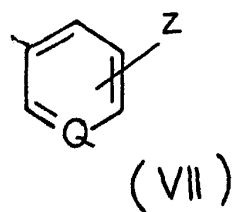
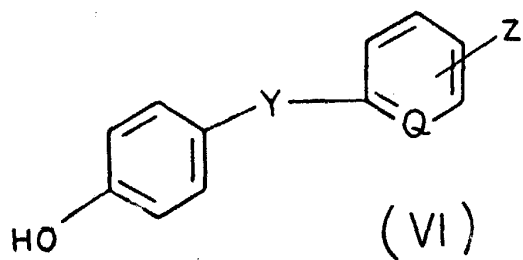
e) az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (IA) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R¹ fluóratomot, klóratomot vagy hidroxilcsoportot jelent, R² hidrogénatomot jelent és W, X, Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – a (IV) általános képletű vegyületeket – a képletben Hal

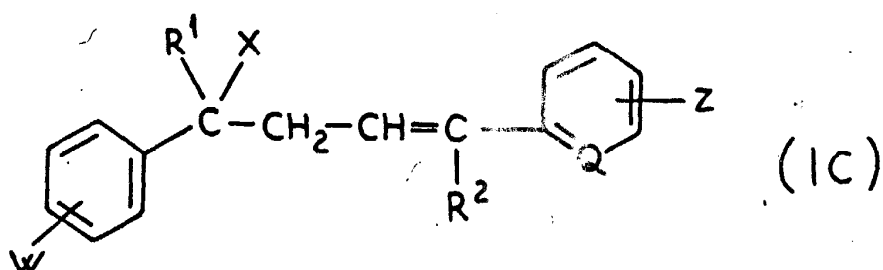
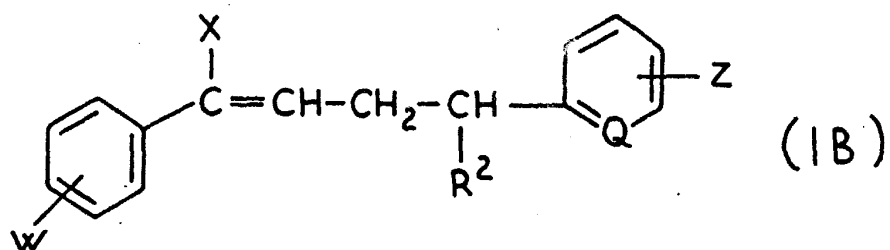
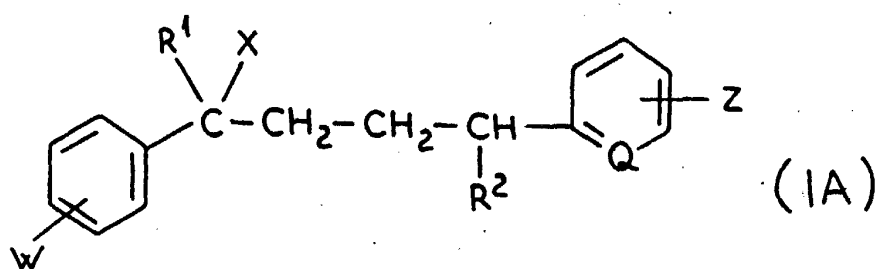
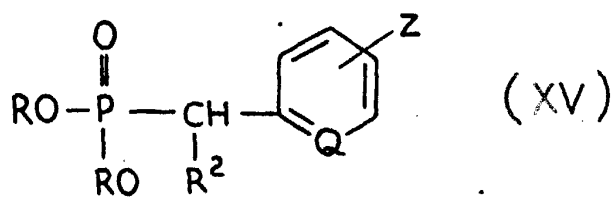
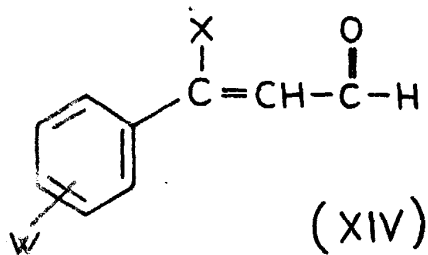
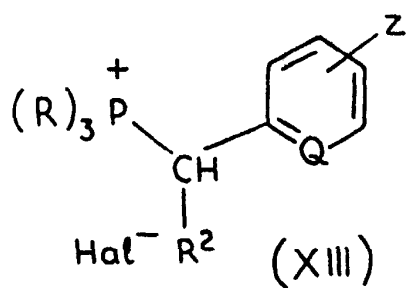
bróm-, klór vagy jódatomot jelent és Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – fémes reagens jelenlétében (IX) általános képletű ketonokkal reagáltatjuk – a képletben W és X jelentése a tárgyi kör szerinti –, és kívánt esetben az így kapott, R¹ helyén hidroxilcsoportot tartalmazó (IA) általános képletű vegyületeket fluoro-ozzuk vagy kéérozunk; vagy

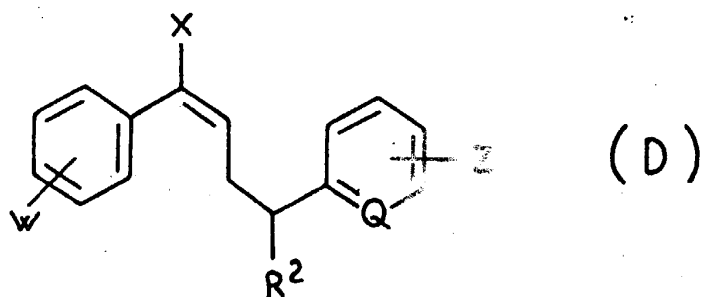
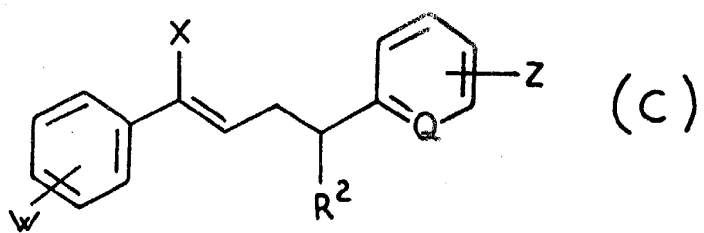
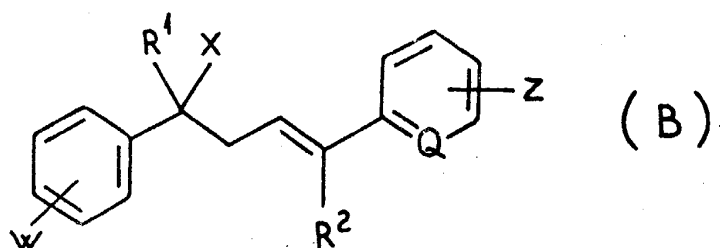
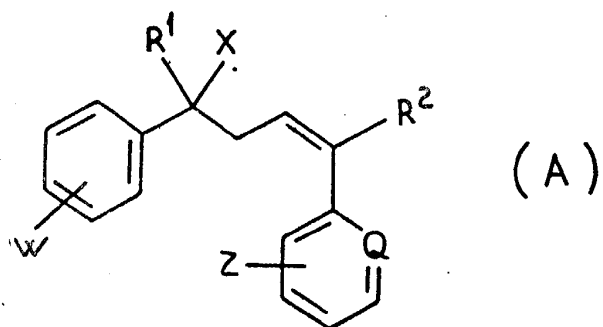
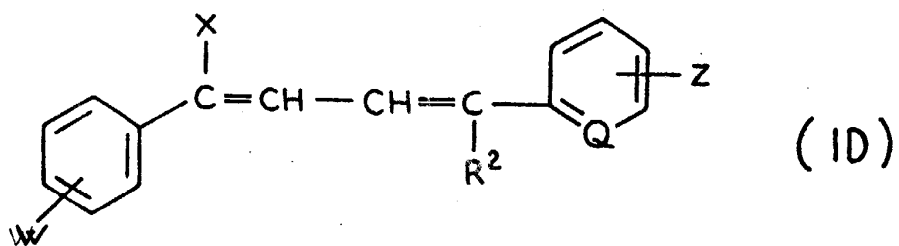
f) W helyén a 4-es helyzetben kapcsolódó halogénezett 1–4 szénatomos alkoxicsoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Y, Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – a (VI) általános képletű vegyületeket – a képletben Y, Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – halogénezett 1–4 szénatomos alkil-halogeniddel vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkil-halogeniddel vagy halogénezett diazzo-1–4 szénatomos alkánnal reagáltatjuk;

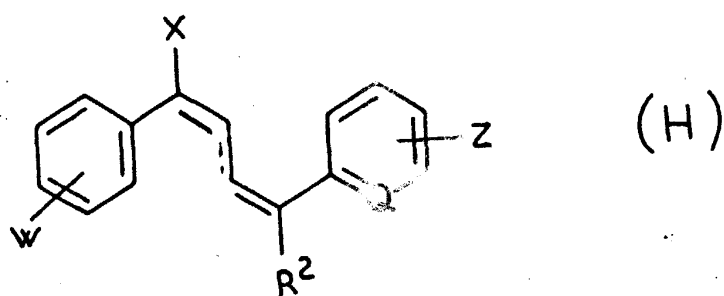
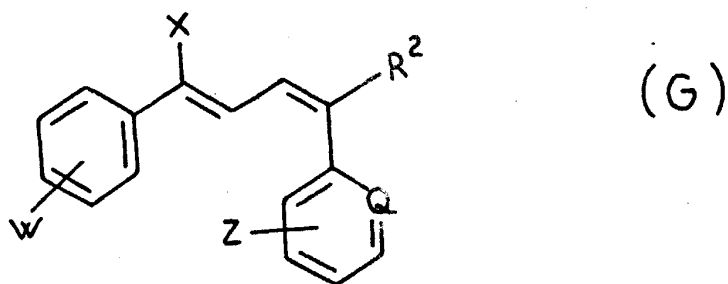
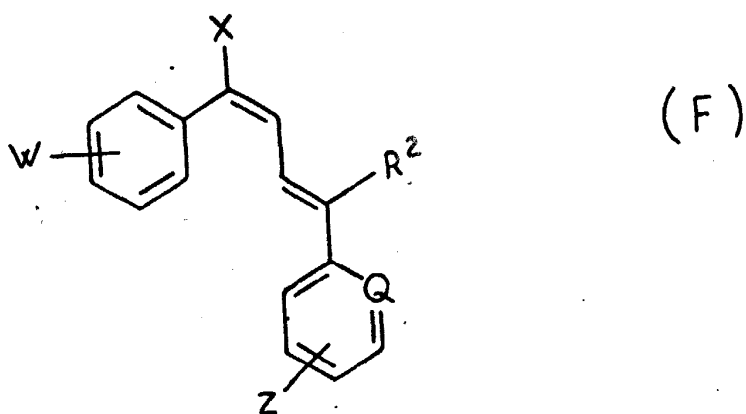
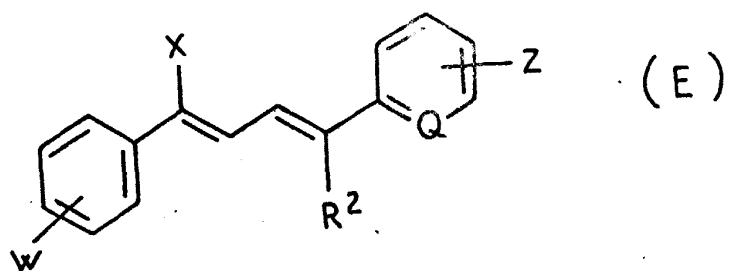
és kívánt esetben az Y csoportban szerelőd X szubsztituens helyén -CF₂Cl csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket redukcióval a megfelelő, X helyén -CF₂H csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületekké alakítjuk.



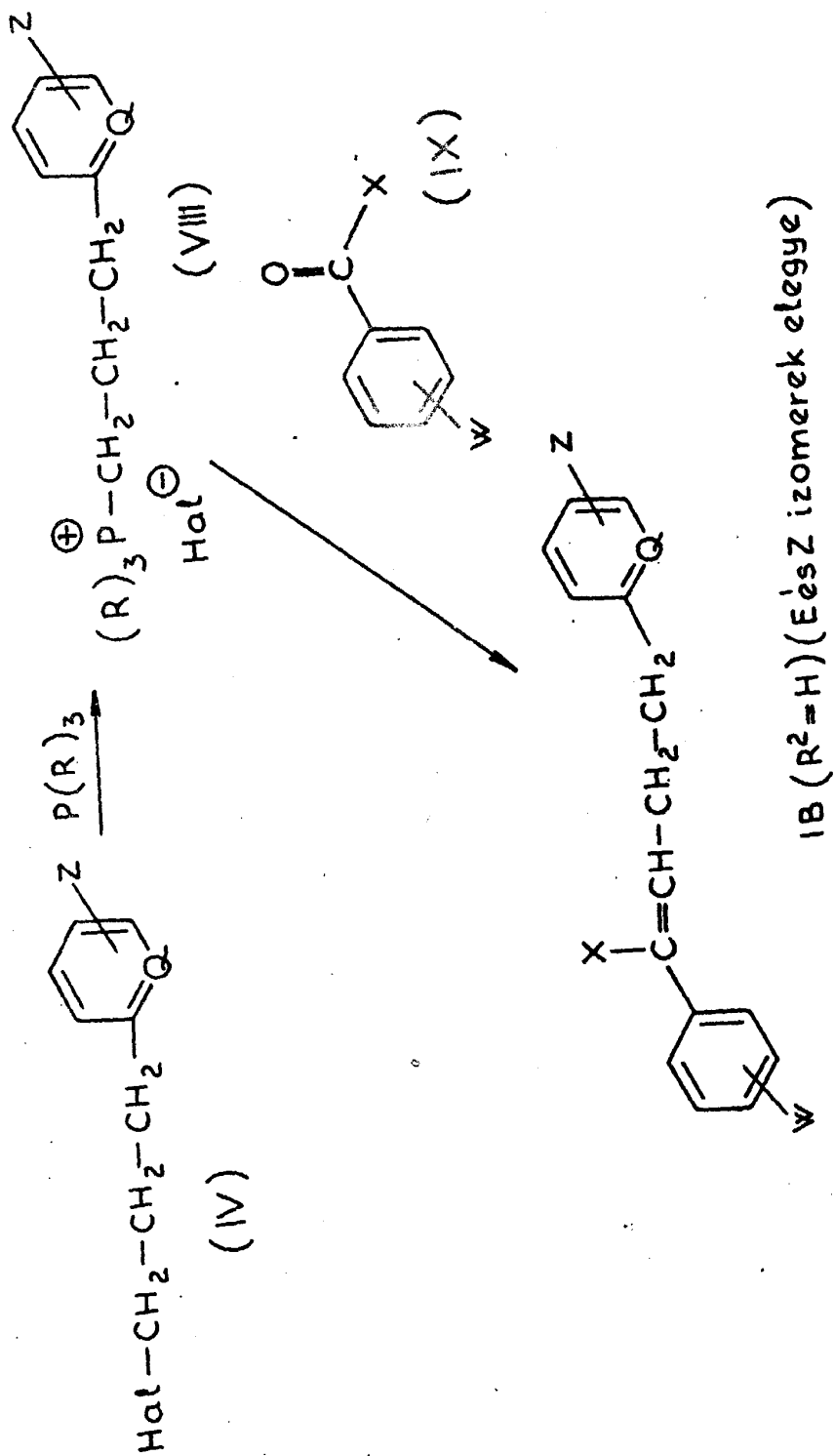




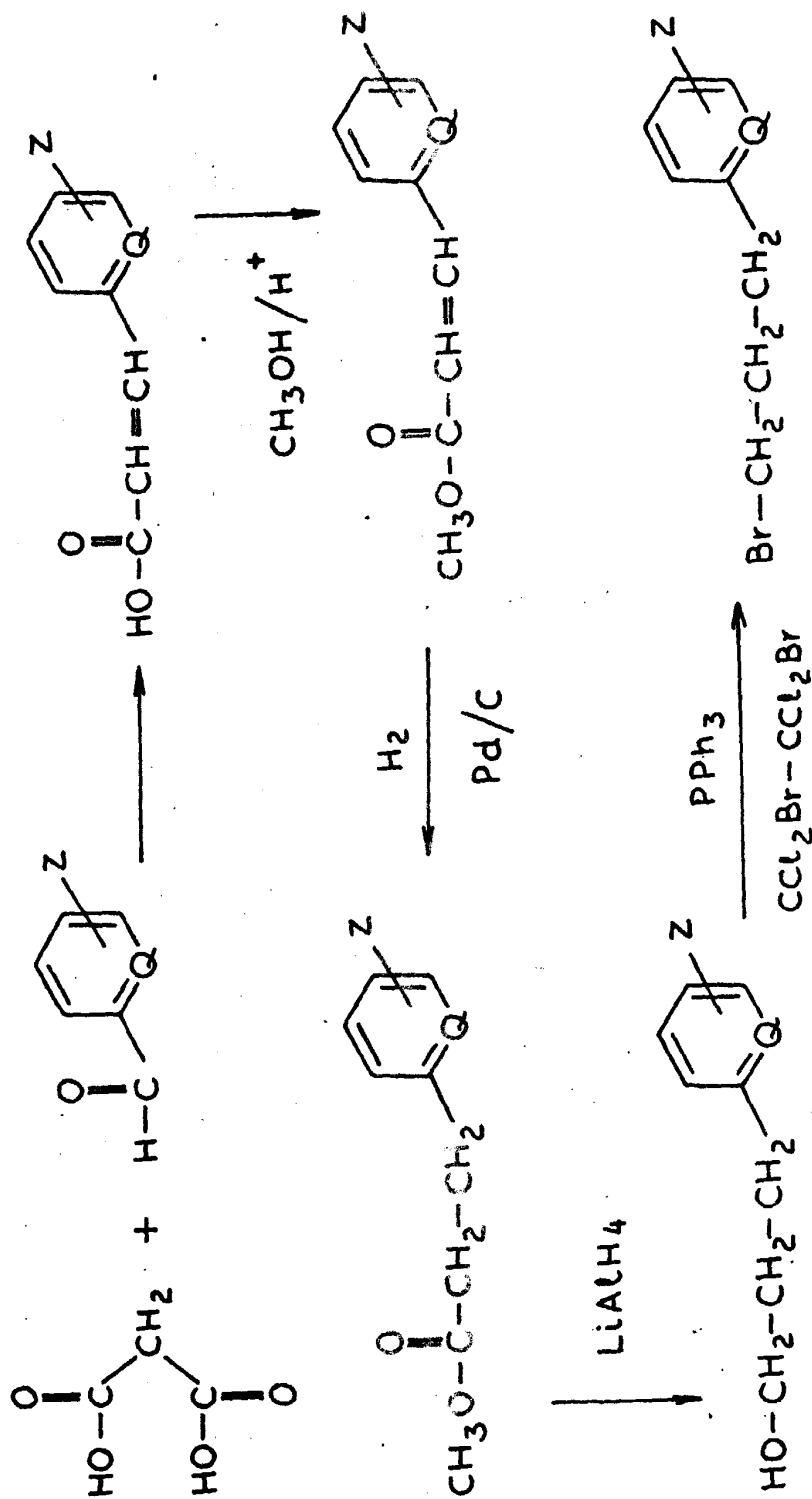




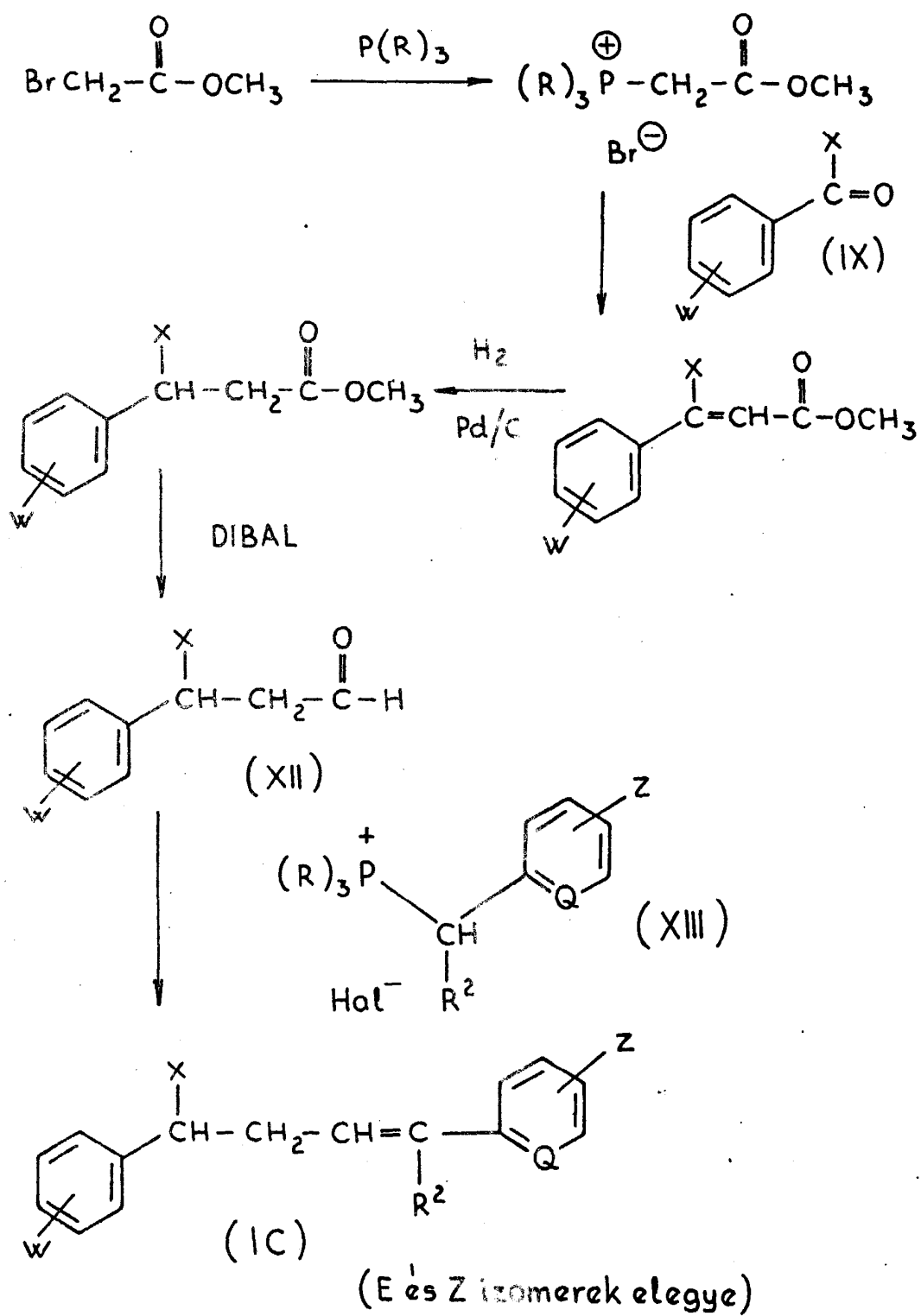
(A) reakcióvázlat


$$1B(R^2=H)(E^1\text{ és }Z\text{ izomerek elegye})$$

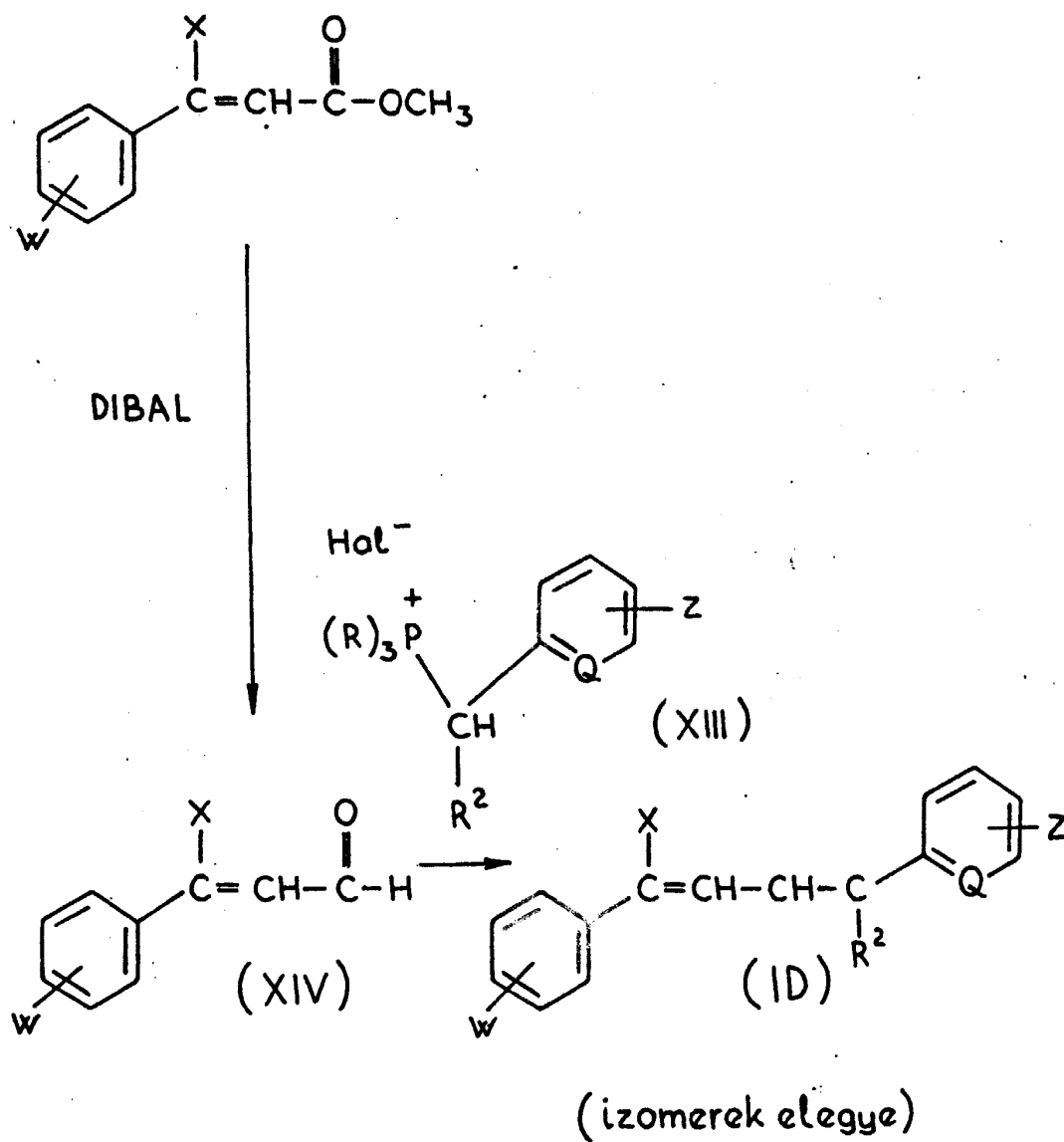
(B) reakcióvázlát



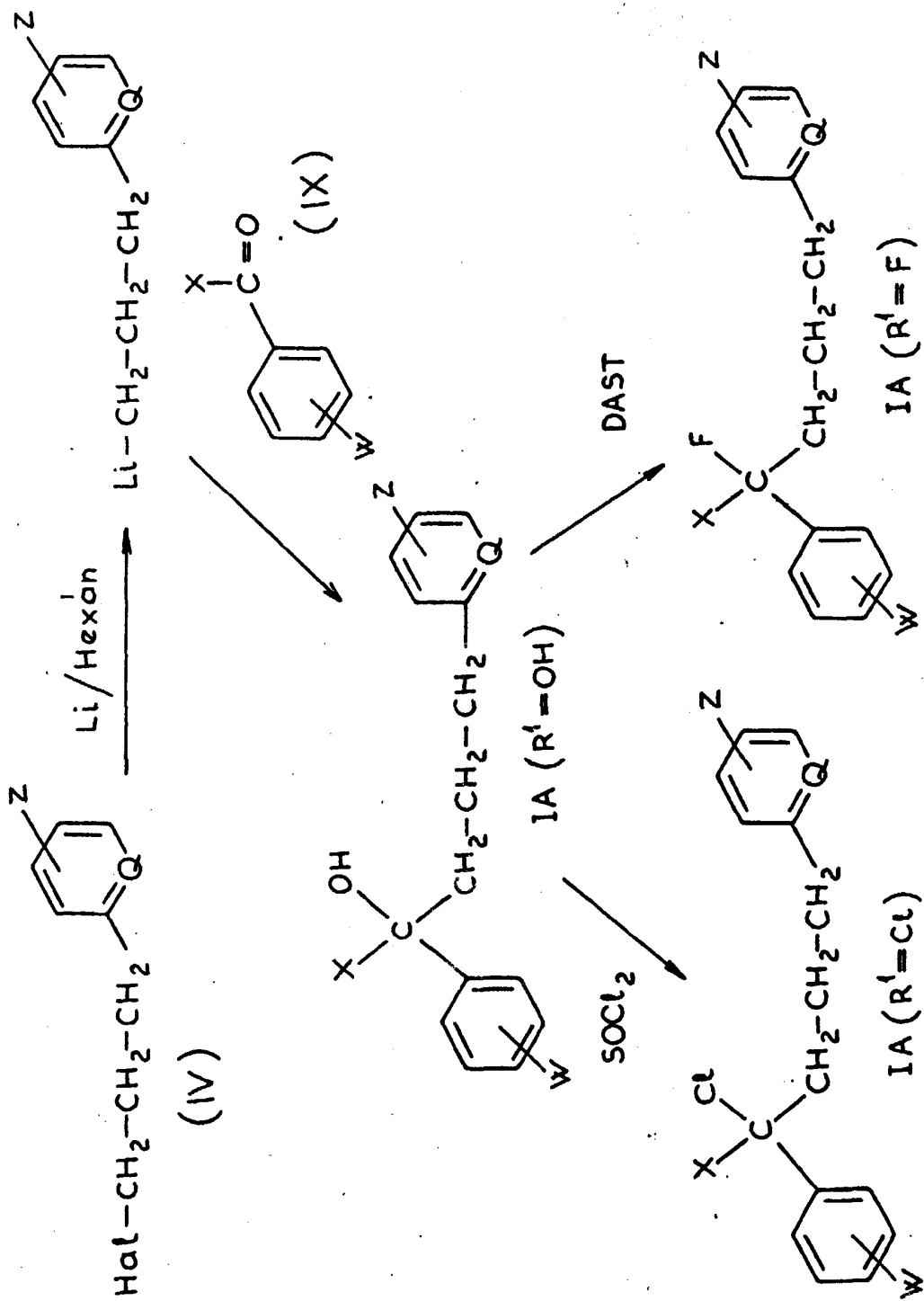
(C) reakcióvázlat



(D) reakcióvázlat



(E) reakcióvázlat



(F) reakcióvázlat

