

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143799 B

(21) Ansøgning nr. 869/71	(51) Int.Cl. ³ C 07 D 233/56
(22) Indleveringsdag 25. feb. 1971	C 07 D 249/08
(24) Løbedag 25. feb. 1971	C 07 D 401/02
(41) Alm. tilgængelig 27. aug. 1971	C 07 D 405/02
(44) Fremlagt 12. okt. 1981	C 07 D 409/02
(86) International ansøgning nr. -	C 07 D 413/06
(86) International indleveringsdag -	
(85) Videreførelsesdag -	
(62) Stamansøgning nr. -	
(30) Prioritet 26. feb. 1970, 2009020, DE	

(71) Ansøger BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT, 509 Leverkusen, DE.

(72) Opfinder Wilfried Draber, DE: Erik Regel, DE.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af
N-1,1,1-trisubstituerede methyl-
azoler.

Den foreliggende opfindelse angår en kemisk egenartet fremgangsmåde til fremstilling af kendte og hidtil ukendte N-1,1,1-trisubstituerede methylazoler.

Sådanne forbindelser og deres salte besidder gode antimykotiske egenskaber over for humanpatogene svampe og gærarter (jfr. de belgiske patentskrifter nr. 736 314 og 720 801) samt også fungicide egenskaber over for fytopathogene svampe (jfr. de belgiske patentskrifter nr. 721 378, 727 488 og 727 489). Endvidere udviser nogle af disse forbindelser herbicide eller plantevækstregulerende egenskaber.

Det er allerede kendt (H. Giesemann og G. Hälschke, Chem. Ber. 92, 92 - 98 (1959)), at man får N-tritylimidazoler, når man omsætter sølvsalte af imidazoler med triphenylchlormethan i kogende benzen, eller

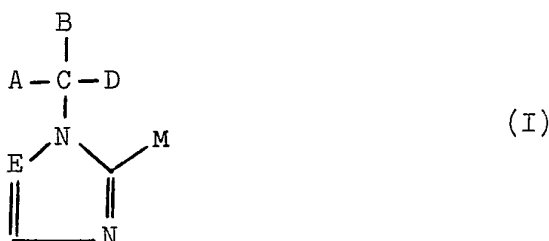
UK 143/99B

ifølge USA patentskrift nr. 3 321 366, når man omsætter natrium- eller sølvsalte af imidazoler med triarylmethylchlorider eller -bromider i egnede organiske opløsningsmidler ved 20-100°C. Endvidere kan N-tritylimidazoler, ifølge det belgiske patentskrift nr. 720 801, fremstilles ved omsætning af triphenylmethylhalogenider med sølv- eller natriumsalte af imidazoler eller ved omsætning af imidazoler med triphenylmethylcarbinoler.

De kendte fremgangsmåder udviser imidlertid en række ulemper. De anvendte sølvsalte af imidazoler må fremstilles særskilt og er kostbare udgangsprodukter.

Desuden fås, ifølge Giesemann og Hälschke's angivelser de ved den af dem beskrevne reaktion fremstillelige N-tritylimidazoler kun i udbytter mellem 11,5 og 49,7% af det teoretiske.

Det har nu vist sig, at man kan fremstille N-1,1,1-trisubstituerede methylozoler med den almene formel (I)

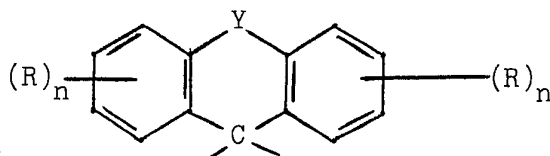


hvor

A betyder en aromatisk gruppe med 6-10 carbonatomer, der kan være substitueret med 1-2 alkyl, alkoxy-, eller alkylmercaptogrupper med 1-4 carbonatomer, en phenoxygruppe, en alkylsulfonylgruppe med 1-4 carbonatomer, en aminogruppe, en mono- eller dialkylaminogruppe med 1-4 carbonatomer pr. alkylgruppe, en carboxylgruppe, en carbalkoxygruppe med 1-4 carbonatomer i alkyl delen, en nitrogruppe, en cyanogruppe, en trifluormethylgruppe, halogenatomer eller en hydroxylgruppe, eller betyder en pyridylgruppe,

B har den samme betydning som A og desuden også betyder en ligekædet eller forgrenet alkylgruppe med 1-5 carbonatomer, der kan indeholde en dobbelt- eller tredobbelt binding, en cycloalkylgruppe med 3-10

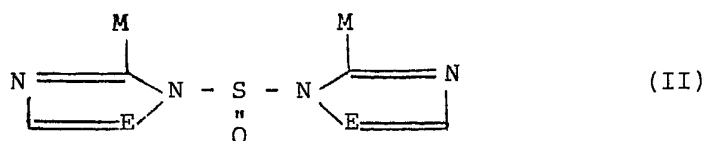
carbonatomer eller en eventuelt med methylgrupper substitueret thienyl-, isoxazolyl-, imidazolyl- eller furylgruppe, og D har den samme betydning som B og desuden også betyder en alkoxy-carbonylgruppe med 1-4 carbonatomer i alkoxydelen eller en alkoxy-carbonylalkylgruppe med 1-4 carbonatomer i alkoxydelen og 1-2 carbonatomer i alkyl delen, eller hvori A og B sammen med det carbonatom, hvortil de er bundet, danner et i de aromatiske ringe eventuelt substitueret ringsystem med den almene formel



hvor Y betyder en direkte binding, O eller S eller en alkylengruppe med 1-2 carbonatomer, der eventuelt indeholder en dobbeltbinding, og R betyder en af de for de aromatiske grupper A og B nævnte substituerer eller hydrogen, og n betyder 1 eller 2 og D har den for gruppen A nævnte betydning,

E betyder et nitrogenatom eller gruppen CH, og

M betyder et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved, at man omsætter thionylazolider med den almene formel (II)



hvor E og M har den ovenfor angivne betydning, med carbinoler med den almene formel (III)

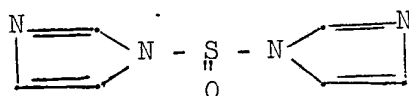


hvor A, B og D har den ovenfor angivne betydning, i tørre inerte organiske opløsningsmidler ved temperaturer mellem ca. -20° og ca. 150°C .

Som allerede nævnt besidder forbindelserne, der kan fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, gode antimykotiske virkninger over for menneske- og dyrepatogene svampe- og gærarter (se de belgiske patentskrifter nr. 736 314, 720 801, 741 310, 742 389, 746 301, 746 983 og 750 724), fungicide virkning over for plantepatogene svampe (se belgiske patenskrifter nr. 721 373, 727 488 727 489, 738 095 og USA patentskrift nr. 3 321 366) samt plantevækstregulerende egenskaber (se belgisk patentskrift nr. 753 150).

Fremstilling af de som udgangsstoffer fornødne thionylazolider foregår på kendt måde ved omsætning af azolider med thionylchlorid og en base til opfangelse af det opstående hydrogenchlorid (H.A. Staab, K. Wendel Ang. Chrm. 73, 26 (1961) H.A. Staab, Ang. Chem. 74, 407 (1962)).

Således fås f.eks. thionylimidazol



ved at føre 1 molækvivalent thionylchlorid ind i en opløsning eller suspension af 4 molækvivalenter imidazol i acetonitril. Hensigtsmæssigt anvendes et opløsningsmiddel, i hvilket hydrochloridet af den til opfangelsen af det frit blivende hydrogenchlorid anvendte base er ikke- eller lidtopløseligt, f.eks. tetrahydrofuran eller acetonitril.

På analog måde fås thionyl-1,2,4-triazol.

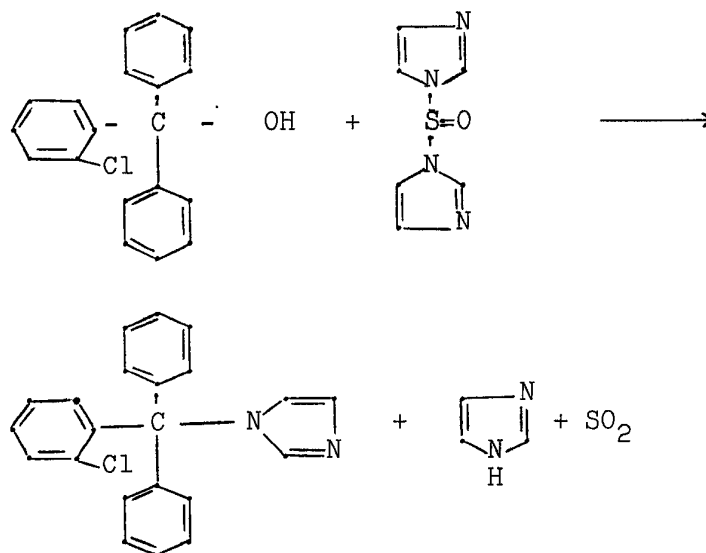
Thionylazoliderne med den almene formel (II) er meget fugtighedsfølsomme, derfor er det hensigtsmæssigt at omsætte dem med en carbinol med den almene formel (III) uden isolering i opløsning, efter at basehydrochloridet er fraskilt.

De som udgangsstoffer anvendte carbinoler (III) er kendte eller kan fremstilles på kendt måde, f.eks. ud fra ketoner og metalorganiske forbindelser ved Grignard-reaktionen, eller ud fra ketoner og α -halogenfedtsyreestere ved Reformatzki-reaktionen, samt ud fra ketoner og pyridincarboxylsyrer ved Hammick-reaktionen.

Som fortyndingsmiddel anvendes godt tørrede, organiske opløsningsmidler, der er indifferente over for reaktionen ifølge opfindelsen. Egnede er f.eks. aliphatiske eller aromatiske carbonhydrider med kogepunkter på ca. 60 til ca. 120°C, f.eks. petroleumsether, benzen, toluen, men også nitriler, f.eks. acetonitril, lavere aliphatiske ketoner, f.eks. acetone, og dialkylethere, f.eks. diethylethere. Endvidere skal nævnes f.eks. nitromethan, dimethylformamid og tetrahydrofuran. Et særligt foretrukket opløsningsmiddel er acetonitril.

Reaktionstemperaturerne kan variere inden for et større område og ligger mellem ca. -20°C og ca. 150°C. Det er fordelagtigt at arbejde mellem ca. 0°C og ca. 80°C, især mellem ca. 0°C og ca. 50°C. Ved gennemføringen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes udgangsstofferne fortrinsvis i molforhold 1:1. Den rækkefølge, i hvilken reaktionskomponenterne sammenbringes, er uden betydning for gennemførligheden af reaktionen. Reaktionstiderne ligger mellem ca. 3 og ca. 25 timer. Alt efter valget af opløsningsmiddel udfælder reaktionsproduktet, når omsætningen er forbi, og kan frasuges eller isoleres efter de sædvanlige metoder.

Anvendes f.eks. o-chlortritylcarbinol og thionyl-bisimidazol som udgangsstoffer, kan reaktionsforløbet videregives ved følgende formelskema:



Fremgangsmåden ifølge opfindelsen må betragtes som kemisk egenartet, da den ubesværede og med gode udbytter forløbende dannelse af *N*-1,1,1-trisubstituerede methylazoler var overraskende og ikke til at forudse.

Det er kendt (H.A. Staab und K. Wendel, Ann. 694, 86 (1966)), at omsætningen af thionylimidazol med organiske hydroxyforbindelser, f.eks. menthol (2-isopropyl-5-methyl-cyclohexanol) eller α -naphthol med gode udbytter (f.eks. ved 20°C i tetrahydrofuran) fører til de pågældende hydroxyforbindelsers svovlsyringdiestere. Det må derfor betegnes som udpræget overraskende, at de trisubstituerede carbinoler med formlen (III)



med thionylazolider med formlen (II) giver de N-1,1,1-trisubstituerede methylazoler med formel (I).

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen tilbyder sig især, når carbinolerne (III) eller deres chlorider med den almene formel (V)



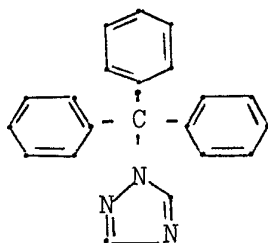
hvor A, B og D har den ovenfor angivne betydning, danner olefiner med azoler efter de allerede kendte metoder, når chloriderne (V) kun er svært tilgængelige, samt i tilfælde hvor carbinolen (III) under de allerede kendte metoders betingelser hverken lader sig overføre til det tilsvarende chlorid eller til den tilsvarende azol (I).

Endvidere fås de N-1,1,1-trisubstituerede methylazoler ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen i væsentligt højere udbytter end ved de kendte fremgangsmåder. Desuden udviser fremgangsmåden ifølge opfindelsen den fordel, at sidereaktioner undertrykkes på grund af den lave reaktionstemperatur, at misfarvninger af slutproduktet udebliver, at slutprodukterne fremkommer i stor renhed, og at også omsætninger med temperaturfølsomme substituent er let gennemførligt.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal belyses ved hjælp af følgende eksempler:

Eksempel 1N-(1,1,1-triphenyl)-methyl-1,2,4-triazol

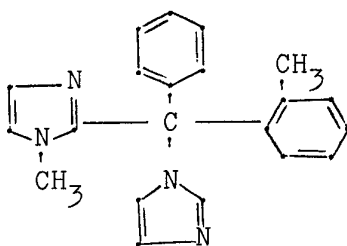
27,6 g (0,4 mol) 1,2,4-triazol suspenderes i 300 ml acetonitril, og hertil sættes dråbevis 11,9 g (0,1 mol) thionylchlorid. Det udskilte triazol-hydrochlorid fjernes ved filtrering. Til filtratet sættes en opløsning af 25 g (0,1 mol) tritylcarbinol i 200 ml acetonitril, og reaktionsblandingen opvarmes under tilbagesvaling indtil SO_2 -udviklingen er slut. Ved indrøring af den til 20°C afkølede opløsning i vand fås 28,7 g (92% af det teoretiske) N-(1,1,1-triphenyl)-methyl-1,2,4-triazol med formlen



med smeltepunkt $208-211^\circ\text{C}$.

Eksempel 2
N-[1-(2'-N'-methylimidazolyl)-1-(2''-methylphenyl)-1-phenyl]-methylimidazol

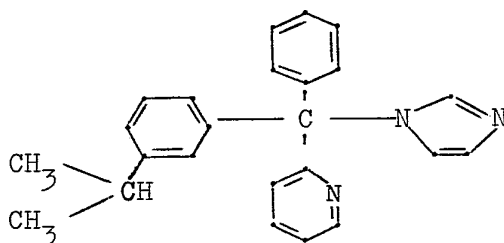
27,2 g (0,4 mol) imidazol opløses i 300 ml acetonitril, og hertil sættes dråbevis 11,9 g (0,1 mol) thionylchlorid. Det udskilte imidazolhydrochlorid fjernes ved filtrering. Til filtratet sættes en opløsning af 1-(2'-N-methylimidazolyl)-1-(2''-methylphenyl)-benzylalkohol i 300 ml acetonitril, og reaktionsblandingen opvarmes under tilbagesvaling, indtil SO_2 -udviklingen er slut. Ved inddampning af opløsningen til ca. 1/10 af det oprindelige volumen fås 15,2 g (50% af det teoretiske) N-[1-(2'-N'-methylimidazolyl)-1-(2''-methylphenyl)-1-phenyl]-methylimidazol med formlen



med smeltepunkt 186°C .

Eksempel 3Phenyl-2-isopropylphenyl-2-pyridyl-imidazol-1-yl-methan

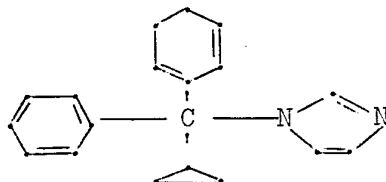
Til 15,0 g (0,05 mol) phenyl-2-isopropylphenyl-2-pyridyl-carbinol (smeltepunkt 128°C) sættes en opløsning af 0,06 mol thionyl-diimidazol i 100 ml acetonitril, og der opvarmes i 2 timer under tilbagesvaling. Derpå indampes, reanensen tages op med methylenchlorid, der rystes flere gange med vand, den organiske fase tørres, og derpå indampes methylenchloridopløsningen. Reanensen krystalliserer efter udrivning med ether. På denne måde fås 14,5 g (82% af det teoretiske) phenyl-2-isopropylphenyl-2-pyridyl-imidazol-1-yl-methan med formelen



med smeltepunkt $162-165^{\circ}\text{C}$.

Eksempel 4Cyclopropyl-diphenyl-imidazol-1-yl-methan

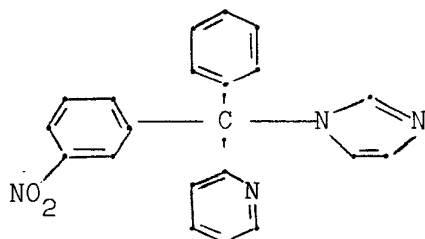
Til 22,4 g (0,1 mol) cyclopropyl-diphenyl-carbinol sættes en opløsning af 0,15 mol frisk fremstillet thionyl-diimidazol i 200 ml absolut acetonitril, og der opvarmes i 2 timer under tilbagesvaling. Herpå indampes, reanensen tages op med methylenchlorid, udrystes flere gange med vand, derefter tørres den organiske fase med natrium-sulfat, og methylenchloridopløsningen indampes. Reanensen udrives med ether og krystalliseres. På denne måde fås 19,4 g (71% af det teoretiske) cyclopropyl-diphenyl-imidazol-1-yl-methan med formelen



med smeltepunkt $107-109^{\circ}\text{C}$.

Eksempel 5Phenyl-3-nitrophenyl-2-pyridyl-imidazol-1-yl-methan

Ud fra 32,5 g (0,48 mol) imidazol, 14,3 g (0,12 mol) thionylchlorid i 150 ml absolut tetrahydrofuran fremstilles ved -5°C en opløsning af 0,12 mol thionyl-diimidazol. Det udfældede imidazolhydrochlorid frasuges, og til filtratet sættes 30,6 g (0,1 mol) phenyl-3-nitrophenyl-2-pyridyl-carbinol. Denne opløsning opvarmes i 3-4 timer under tilbagesvaling, derpå indampes den, og til sidst sættes vand til remanensen, og der frasuges. Der fås 35,1 g (98% af det teoretiske) phenyl-3-nitrophenyl-2-pyridyl-imidazol-1-yl-methan med formlen



med smeltepunkt $145-150^{\circ}\text{C}$. Ved omkrystallisation af acetonitril fås 30,8 g rent produkt med smeltepunkt 166°C .

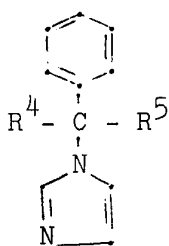
På analog måde fremstilles følgende forbindelser:

	<u>Smeltepunkt $^{\circ}\text{C}$:</u>
1-(trisphenyl-methyl)-2-methyl-imidazol	225
1-(p-chlorphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	140
1-(p-fluorphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	145
1-(p-tolyl-diphenyl-methyl)-imidazol	128
1-(o-chlorphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	147-149
1-(m-chlorphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	114
1-(p-bromphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	152
1-(o-fluorphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	185
1-(m-fluorphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	174
1-(p-nitrophenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	160-170
1-(m-trifluormethylphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	156
1-(p-cyanphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	164
1-(o-methoxyphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	130
1-(p-methylthiophenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	142
1-(p-fluorphenyl-diphenyl-methyl)-2-methyl-imidazol	199
1-(p-fluorphenyl-p-chlorphenyl-phenyl-methyl)-imidazol	144

	<u>Smeltepunkt °C:</u>
1-(p-chlorphenyl-m-fluorphenyl-phenyl-methyl)-imidazol	116
1-(p-chlor-m-nitrophenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	150
1-(p-bromphenyl-p-chlorphenyl-phenyl-methyl)-imidazol	140
1-(m-cyanphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	119
1-(m-nitrophenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	163
1-(m-aminophenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	187
1-(p-fluorphenyl-p-dimethylaminophenyl-phenyl-methyl)- -imidazol	129-134
1-(p-dimethylaminophenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	155-162
1-(p-chlorphenyl-p-nitrophenyl-phenyl-methyl)-imidazol	139-140
1-(trisphenyl-methyl)-1,2,4-triazol	219
1-(o-chlorphenyl-diphenyl-methyl)-1,2,4-triazol	154
1-[4'-methylthiophenyl-5"-(3"-methyl)-isoxazolyl- -phenyl-methyl]-1,2,4-triazol	94-97
1-[4'-methylthiophenyl-3"-(5"-methyl)-isoxazolyl- -phenyl-methyl]-1,2,4-triazol	116-117
1-[4'-chlorphenyl-3"-(5"-methyl)-isoxazolyl- -phenyl-methyl]-1,2,4-triazol	104-106
1-[4'-fluorphenyl-5"-(3"-methyl)-isoxazolyl- -phenyl-methyl]-1,2,4-triazol	127-128
1-[4'-tert.butylphenyl-2"-(1"-methyl)-imidazolyl- -phenyl-methyl]-imidazol	130
1-[3'-methylphenyl-2"-(1"-methyl)-imidazolyl- -phenyl-methyl]-imidazol	120
1-(m-tolyl-diphenyl-methyl)-imidazol	olie
1-(o-tolyl-diphenyl-methyl)-imidazol	128-129
1-(4-carbomethoxyphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	164
1-(2-ethylphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	137-140
1-(2-isopropylphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	olie
1-(2,6-dichlorphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	168-169
1-(3-carbomethoxyphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	90 (hydro- chlorid)
1-(3-carboxyphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	
1-(4-carboxyphenyl-diphenyl-methyl)-imidazol	87-96
1-(bis-4-methoxyphenyl-carbomethoxy-methyl)-imidazol	130-131
1-(diphenyl-carbomethoxy-methyl)-imidazol	35
3-(3-phenyl-4-carbethoxy)pent-3-yl-imidazol	olie

	Smeltepunkt °C:
1-(2'-thienyl-diphenyl-methyl)-imidazol	178-179
1-[diphenyl-3'-(5'-methyl)-isoxazolyl-methyl]- -imidazol	149-150
1-[diphenyl-2'-(1'-methyl)-imidazolyl-methyl]- -imidazol	200

På analog måde kan man også fremstille følgende forbindelser med den almene formel

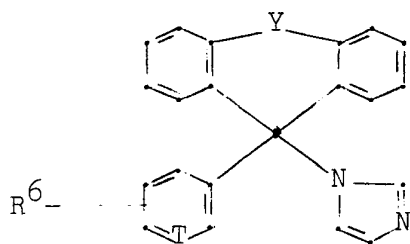


R ⁴	R ⁵	Smp.: °C
phenyl	2-pyridyl	222-224
phenyl	3-pyridyl	208-210
phenyl	4-pyridyl	217-218
4-fluorphenyl	4-pyridyl	145-146
4-chlorphenyl	4-pyridyl	157-158
4-bromphenyl	4-pyridyl	136-139
4-fluorphenyl	2-pyridyl	162-164
2-chlorphenyl	2-pyridyl	145-149
1-methylimidazol-2-yl	3-methylisoxazol-5-yl	100
1-methylimidazol-2-yl	2-methylphenyl	186
4-cyanphenyl	4-fluorphenyl	116
1-naphthyl	4-chlorphenyl	110
1-naphthyl	phenyl	170
1-naphthyl	2-fluorphenyl	100
4-methoxyphenyl	phenyl	154
2-hydroxyphenyl	phenyl	240
4-hydroxyphenyl	phenyl	179
4-methylsulfonylphenyl	phenyl	220
pent-3-yl	ethoxycarbonylmethyl	olie

R ⁴	R ⁵	Smp.: °C
isopropyl	ethoxycarbonylmethyl	olie
isopropyl	ethoxycarbonyl	olie
adamant-1-yl	phenyl	188-191
fur-2-yl	phenyl	120
4-chlorophenyl	2-pyridyl	138-140
4-bromophenyl	2-pyridyl	130
3-trifluor-methylphenyl	2-pyridyl	94-96
4-methylmercaptophenyl	2-pyridyl	150-152
2-chlorophenyl	3-pyridyl	116-118
2-fluorophenyl	3-pyridyl	172-173
2-fluorophenyl	2-pyridyl	193-194
2-chlorophenyl	4-pyridyl	72-75
3-chlorophenyl	4-pyridyl	130
3-trifluormethylphenyl	4-pyridyl	110-112
4-methylmercaptophenyl	4-pyridyl	161
2-fluorophenyl	4-pyridyl	197
3-nitrophenyl	2-pyridyl	166
4-nitrophenyl	2-pyridyl	125
4-nitrophenyl	2-pyridyl	123-125
4-phenoxyphenyl	2-pyridyl	137-139
4-methylphenyl	2-pyridyl	144-145
2-methylphenyl	2-pyridyl	162-165
2-methoxyphenyl	2-pyridyl	118-120
3-methylphenyl	2-pyridyl	108-110
3-isopropylphenyl	2-pyridyl	162
2-ethoxyphenyl	2-pyridyl	123-125
4-phenoxyphenyl	4-pyridyl	163-167
4-methylphenyl	4-pyridyl	139-141
2-methoxyphenyl	4-pyridyl	125
3-methylphenyl	4-pyridyl	92-96
2-ethylphenyl	4-pyridyl	159-161
2-isopropylphenyl	4-pyridyl	136
phenyl	methyl hydrochlorid	194
p-chlorophenyl	t-butyl	137
p-fluorophenyl	t-butyl	117
m-chlorophenyl	t-butyl	90
phenyl	t-butyl hydrochlorid	170

R ⁴	R ⁵		Smp.: °C
p-chlorphenyl	t-butyl	hydrochlorid	181
p-methylmercaptophenyl	t-butyl	hydrochlorid	140
p-tolyl	t-butyl		139
p-phenoxyphenyl	t-butyl	olie n _D ²⁴	1,5683
m-tolyl	t-butyl		87
samt	1- $\overline{\text{diphenyl-pyridyl-(4)-7}}$ -1,2-dimethyl-imidazol		
		smeltepunkt:	178°C
	1- $\overline{\text{4'-chlorphenyl-4'-fluorphenyl-2'-pyridyl-7}}$ -		
	-methyl-imidazol		smeltepunkt: 138°C

Endvidere kan man efter fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstille de 1-substituerede imidazoler med den almene formel

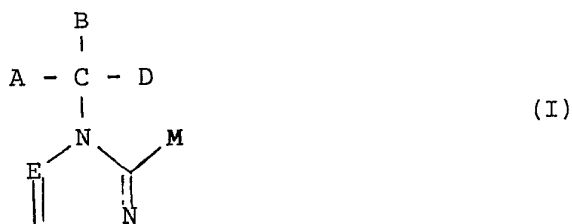


R ⁶	T	Y	Smp.: °C
H	CH	-	197-199
4-F	CH	-	156-159
4-Cl	CH	-	176-180
4-Br	CH	-	181-184
4-SCH ₃	CH	-	164-165
3-CF ₃	CH	-	134-138
3-Cl	CH	-	116-119
2-Cl	CH	-	156-158
H	CH	(CH ₂) ₂	186-187
4-Cl	CH	(CH ₂) ₂	216-218
4-F	CH	(CH ₂) ₂	178-180
H	CH	O	160-162
H	CH	S	179-181
H	CH	CH=CH	208-211

R ⁶	T	Y	Smp.: °C
4-F	CH	CH=CH	230-231
4-Cl	CH	CH=CH	231
2-Cl	CH	CH=CH	210-215
3-CF ₃	CH	CH=CH	118-120
3-Cl	CH	CH=CH	199-201
3-CF ₃	CH	CH ₂ -CH ₂	115-118
4-SCH ₃	CH	CH ₂ -CH ₂	180-183
3-CF ₃	CH	CH ₂ -CH ₂	115-118
H	3-N	-	80-85
H	3-N	CH ₂ -CH ₂	147-149
2-CH ₃	CH	-	161-169

P a t e n t k r a v.

Fremgangsmåde til fremstilling af N-1,1,1-trisubstituerede methylazoler med den almene formel (I)

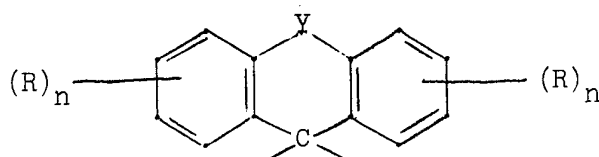


hvori

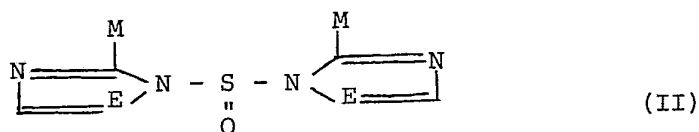
A betyder en aromatisk gruppe med 6-10 carbonatomer, der kan være substitueret med 1-2 alkyl-, alkoxy- eller alkylmercaptogrupper med 1-4 carbonatomer, en phenoxygruppe, en alkylsulfonylgruppe med 1-4 carbonatomer, en aminogruppe, en mono- eller dialkylaminogruppe med 1-4 carbonatomer pr. alkylgruppe, en carboxylgruppe, en carbalkoxygruppe med 1-4 carbonatomer i alkyldelen, en nitrogruppe, en cyanogruppe, en trifluormethylgruppe, halogenatomer eller en hydroxylgruppe, eller betyder en pyridylgruppe,

B har den samme betydning som A og desuden også betyder en lige-kædet eller forgrenet alkylgruppe med 1-5 carbonatomer, der kan indeholde en dobbelt- eller tredobbelt binding, en cycloalkylgruppe med 3-10 carbonatomer eller en eventuelt med methylgrupper substitueret thienyl-, isoxazolyl-, imidazolyl- eller furylgruppe, og D har den samme betydning som B og desuden også betyder en alkoxy-carbonylgruppe med 1-4 carbonatomer i alkoxydelen eller en alkoxy-carbonylalkylgruppe med 1-4 carbonatomer i alkoxydelen og 1-2 carbonatomer i alkyldelen,

eller hvori A og B sammen med det carbonatom, hvortil de er bundet, danner et i de aromatiske ringe eventuelt substitueret ringsystem med den almene formel



hvor Y betyder en direkte binding, O eller S eller en alkylengruppe med 1-2 carbonatomer, der eventuelt indeholder en dobbeltbinding, og R betyder en af de for de aromatiske grupper A og B nævnte substituentter eller hydrogen, og n betyder 1 eller 2 og D har den for gruppen A nævnte betydning, E betyder et nitrogenatom eller gruppen CH, og M betyder et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, k e n d e t e g n e t ved, at thionylazolider med den almene formel (II)



hvor E og M har den ovenfor angivne betydning, omsættes med carbinoler med den almene formel (III)



hvor A, B og D har den ovenfor angivne betydning, i tørre inerte organiske opløsningsmidler ved temperaturer mellem ca. -20° og ca. 150°C .

Fremdragne publikationer:
