



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

Bejelentés napja: 1978. IX. 6.

(E1 809)

Unió elsőbbsége: 1977. IX. 8. (831455).
Amerikai Egyesült Államok.

Közzététel napja: 1981. II. 28.

Megjelent: 1982. X. 31.

Nemzetközi osztályozás:
C 07 C 87/29

Feltaláló:
Abdulla Riaz Fazal vegyész, Greenfield,
Indiana, Amerikai Egyesült Államok.

Szabadalmas:
Eli Lilly and Company,
Indianapolis,
Amerikai Egyesült Államok

Eljárás α -(helyettesített acetyl)- β -amino-sztirol-származékok előállítására

1

2

A találmány tárgya eljárás új α -(helyettesített acetyl)- β -amino-sztirol-származékok előállítására.

Az új α -(helyettesített acetyl)- β -amino-sztirol-származékokat valamely α -(bróm-acetyl)- β -amino-sztirol és valamely anion reakciójával állítjuk elő. Az új vegyületek kiindulási anyagként szolgálnak az ismert 3-fenil-5-helyettesített-4(1 H)-piridon-származékok előállításához, melyek herbicid készítmények értékes hatóanyagai.

A 832702 számú belga szabadalom a 3-fenil-5-helyettesített-4(1 H)-piridon-származékok egy csoportját írja le, beleértve számos olyan vegyületet, melyet a találmány szerinti intermedierekből állít elő. A belga szabadalom a piridon-származékok előállítási eljárásait írja le.

Garcia és munkatársai, J. Heterocyclic Chem., reakcióját írják le, mely reakcióval a következőkben megadott II általános képletű kiindulási vegyületek képződnek. Garcia és munkatársainak célja helyettesített indolszármazékok előállítása o-nitro-benzil-ketonok útján.

A jelen találmány eljárás az (I) általános képletű α -(helyettesített acetyl)- β -amino-sztirol-származékok, mely képletben

R¹ mindegyikének jelentése egymástól függetlenül halogénatom, 1-4 szénatomszámú alkilcsoport, vagy halogénatommal helyettesített 1-4 szénatomszámú alkilcsoport,

R² mindegyikének jelentése egymástól függetlenül 1-4 szénatomszámú alkilcsoport, vagy mind a két R¹ csoport a hozzájuk kapcsolódó nitrogénatommal együtt pirrolidino-, piperidino- vagy morfolinocsoportot képez.

R⁴ jelentése 1-6 szénatomszámú alkilcsoport, halogénatommal szubsztituált 1-6 szénatomszámú alkilcsoport, hidroxilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált 1-6 szénatomszámú alkilcsoport, vagy -CH₂R⁵ általános képletű csoport, melyben

R⁵ jelentése 2-5 szénatomszámú alkenilcsoport, vagy halogénatommal szubsztituált 2-5 szénatomszámú alkenilcsoport,

X jelentése oxigén- vagy kénatom, és m jelentése 0, 1 vagy 2.

előállítására, oly módon, hogy valamely (II) általános képletű α -(bróm-acetyl)- β -amino-sztirolt valamely

E⁺ XR⁴

általános képletű vegyülettel, mely képletben E jelentése kálium-, nátrium-, lítium- vagy rézatom, és X és R⁴ jelentése az előbbieken megadott,

valamely inert oldószerben, 0-100 °C hőmérsékleten reagáltatunk.

Az előbbi leírásban alkalmazott kémiai kifejezések értelme a szokásos. Így például a különböző alkil és alkenil kifejezés egyaránt vonatkozik egyenes- és elágazólánec csoportokra, mint amilyen például a metil-, etil-, izopropil-, vinil-, allil-, izobutil-, hexil-, pentil- és a 2-butenilcsoport.

A halogénatom fluor-, klór-, bróm- és jódatomot jelent.

A jelen találmány szerinti eljárást legelőnyösebben olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására alkalmazzuk,

melyekben:

R¹ jelentése 3-trifluorometil-csoport,

X jelentése kénatom, és

R⁺ jelentése rövidszénláncú alkilcsoport, különösen etilcsoport.

A találmány szerinti eljárás kiindulási anyagait a (III) általános képletű enaminkból állítjuk elő, melyek szokásos módon Mannich és munkatársai módszere szerint, Chem. Ber. 69, 2106 (1936), fenil-acetaldehidből és dialkilaminokból kaphatók.

Az enamint bróm-acetil-bromiddal, a reakcióban keletkező hidrogén-bromid semlegesítése céljából, valamely sav-kötőszer jelenlétében reagáltatjuk. A savkötőszer alkalmazása az ilyen reakciókban jól ismert. A savkötőszer olyan bázikus vegyületek, melyek a hidrogén-bromidot semlegesítik. A találmány szerinti eljárásban leginkább alkalmazható savkötőszer a tercier aminok, mint a piridin vagy a trietil-amin, de vízmentes kálium-karbonát szintén használható.

Az enamink reakcióját bróm-acetil-bromiddal - 25 C és +25 C, előnyösen -10 C és +10 C közötti hőmérsékleten valamely inert oldószerben folytatjuk le. A reakcióhoz oldószerként különösen az éterek alkalmazhatók. Megfelelő éterek például a dietil-éter, etilenglikol-dimetil-éter, tetrahidrofuran, és a hőmérséklettartomány felső határánál, a dioxán.

A (II) általános képletű vegyületek előállítását az 1. reakcióvázlat szemlélteti.

A (II) általános képletű α -(bróm-acetil)- β -amino-sztírolt inert oldószerben valamely anionnal reagáltatjuk mintegy 0 C és 100 C közötti hőmérsékleten, így (I) általános képletű α -(helyettesített acetyl)- β -amino-sztírolt kapunk. Az NR^+ általános képletű anion, meglepően az enamint bomlása nélkül, az α -(bróm-acetyl)- β -amino-sztírolt brómatomjával cserélődik ki. A reakcióelegybe az aniont az előbbiekben megadott fém só formájában visszük be.

Az NR^+ általános képletű anionok előállítása a szakember előtt jól ismert. Az ilyen anionokat szokásos módon mint fém sókat, előnyösen mint kálium-, nátrium-, lítium- vagy rézsókat állítjuk elő. A nátrium- vagy káliumsók fémekből, vagy néhány esetben alkoholátokból állíthatók elő. A lítiumsók rendszerint a HXR⁺ általános képletű vegyület alkil-lítiummal, mint n-butil-lítiummal történő kezelésével állíthatók elő.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott oldószernek olyannak kell lennie, mely a brómatom anionnal történő kicserélését nem befolyásolja. Ilyen oldószer példaként az éterek, mint a dietil-éter és a tetrahidrofuran, vagy a szénhidrogének, mint a benzol és a toluol. Rövidszénláncú alkanolok szintén alkalmazhatók különösen olyan esetekben, amikor az anion a megfelelő alkoholát-ion. Ezt a reakciót 0 C és 100 C közötti hőmérsékleten folytatjuk le. Előnyös hőmérséklettartomány a szobahőmérséklet és mintegy 75 C közötti hőmérséklet, bár előnyös a reakcióelegy visszafolytatási hőmérséklete is. A reakció mintegy 1 óra és 24 óra közötti idő alatt végbemegy.

A 832702 számú belga szabadalom ismerteti, hogy az (I) általános képletnek megfelelő intermediereket hogyan alkalmazza a herbicid hatású piridonok előállítására. Ez a szabadalom megmagyarázza, hogy az α -(helyettesített acetyl)- β -amino-sztírol formilezhető és valamely RNH₂ általános képletű aminnal reagáltatható, bár nem szükségképpen ebben a sorrendben. Az aminnal történő reakció megelőzheti a formilezést. Nem lényeges, hogy vajon a formilezés vagy az aminnal történő reakció jön-e előbb, az ered-

mény ugyanis a (IV) általános képletű piridonná történő ciklizáció, mely képletben

R jelentése 1-3 szénatomszámú alkilcsoport, halogénatommal, ciano-, karboxi-, vagy metoxi-karbonil-csoporttal szubsztituált 1-3 szénatomszámú alkilcsoport, 2-3 szénatomszámú alkenilcsoport, 2-3 szénatomszámú alkinilcsoport, 1-3 szénatomszámú alkoxycsoport, azzal a feltétellel, hogy az R 3 szénatomnál többet nem tartalmaz, és

10 R⁺, X és R⁺ jelentése az előzőekben megadott.

A találmányt a következő példákkal és előállításokkal szemléltetjük, melyek az eljárás oltalmi körét nem korlátozzák. Általában, az (I) általános képletű vegyületek olajos anyagok, melyeket IR- és NMR-spektrumokkal jellemzünk. Az 1. és 2. előállítások enamint és bróm-acetyl-bromid reakciójával, a (II) általános képletű α -(bróm-acetyl)- β -amino-sztírolt intermedier előállítását szemlélteti.

20 A 3-25. előállítások a találmány szerint előállított intermedierek felhasználását szemléltetik.

1. Előállítás

α -(Bróm-acetyl)- β -(diethyl-amino)-sztírol

25 17,5 g dietil-sztírol-amin és 200 ml éter oldatához 8,5 g piridint adunk. A reakcióelegyet ezután leszűrjük, és a szűrőn a maradékot 300 ml éterrel mossuk. Az egyesített éteres szűrletet 1 N sósavval, 0,1 N nátrium-hidroxiddal és telített, vizes nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd magnézium-szulfáton és aktív szénrel szárítjuk. Az elegyet ezután leszűrjük és az étert ledesztilláljuk. Az α -(bróm-acetyl)- β -(diethyl-amino)-sztírolt kvantitatív kitermeléssel kapjuk. A termék NMR-spektruma a cisz- és transz-izomerek elegyét mutatja.

35

2. Előállítás

α -(bróm-acetyl)- β -(diethyl-amino)-3-trifluorometil-sztírol

40 12,1 g N,N-dietil-3-trifluorometil-sztírol-amin, 4,5 g piridin és 200 ml éter oldatához 2 óra alatt 200 ml éterben oldott 10,0 g bróm-acetyl-bromidot adagolunk. A reakcióelegyet ezután leszűrjük, és a szűrletet 1 N sósavval, 0,1 N nátrium-hidroxiddal és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd magnézium-szulfáton szárítjuk. Az elegyet ismét szűrve, és az étert bepárolva, az α -(bróm-acetyl)- β -(diethyl-amino)-3-trifluorometil-sztírolt kvantitatív kitermeléssel kapjuk. Elemzési eredmény C₁₇H₂₁NOBrF₃ képletre:

Számított: C = 49,45%; H = 4,67%; N = 3,85%;
Mért: C = 49,33%; H = 4,07%; N = 3,69%.

50

1. Példa

α -[(Etil-tio)-acetyl]- β -(diethyl-amino)-3-trifluorometil-sztírol

55 10 ml vízmentes tetrahidrofuranba 20 C hőmérsékleten, 1,3 g etantiolt és 13 ml 1,6 N n-butil-lítium-oldatot adunk, és a reakcióelegyet nitrogénatmoszférában 15 percig keverjük. Az oldatot szobahőmérsékletre hagyjuk felmelegedni, melyhez 10 ml tetrahidrofuranban oldott 7,24 g α -(bróm-acetyl)- β -(diethyl-amino)-3-trifluorometil-sztírolt adunk. A reakcióelegyet keverjük és egy éjjelen át visszafolytatás hőmérsékletén melegítjük. A tetrahidrofuránt ezután ledesztilláljuk, a maradék olajos anyagot kloroformban oldjuk, és az oldatot 1 N sósavval, 0,1 N nátrium-hidroxiddal és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk. A klo-

65

reform eltávolításával olajos anyagot kapunk, mely α -[(etil-tio)-acetil]- β -(dietil-amino)-3-trifluorometil-sztirol; tömegspektrum-molekulaion 277.

3. Előállítás

3-(Etil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridon

Az 1. példa eljárása szerint előállított termékből 1 g-ot elveszünk, és 5,4 g-ot három napon át 25 ml N,N-dimetil-formamid-dimetil-acetállal melegítjük. A reakció befejezése után a felesleges dimetil-formamid-acetált ledesztilláljuk, majd 50 ml etanolban oldott 5,0 g metil-amin-hidrokloridot adunk hozzá. Az oldatot 24 óra hosszat visszafolytatás közben melegítjük. A reakcióelegyet ezután metilén-kloridra öntjük, majd a kapott oldatot 1 N sósavval, 1 N nátrium-hidroxiddal és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, ezután magnézium-szulfáton szárítjuk, szűrjük és az oldószer ledesztilláljuk. A maradékot diizopropil-éterrel eldörzsölve kristályos 3-(etil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 84–85 °C. Az összes kitermelés 2,5 g (40%).

2. Példa

α -[(Trifluorometil-tio)-acetil]- β -(dietil-amino)-3-trifluorometil-sztirol

7,28 g α -(bróm-acetil)- β -(dietil-amino)-3-trifluorometil-sztirolt és 5,64 g trifluorometil-merkaptán részóját 100 ml vízmentes acetonitrilben egy éjjelen át nitrogénatmoszférában 60–70 °C hőmérsékleten keverjük. A reakcióelegyet ezután lehűtjük, szűrjük és vákuumban bepároljuk. A maradékot metilén-kloridban oldjuk, az oldatot szűrjük, vízzel mossuk és magnézium-szulfáton szárítjuk. A metilén-kloridot vákuumban ledesztillálva olajos anyagként

α -[(trifluorometil-tio)-acetil]- β -(dietil-amino)-3-trifluorometil-sztirolt kapunk, melyet további tisztítás nélkül használunk fel. NMR-spektrum: (CDCl₃): δ 7,78 (s, 1 H), 7,50 (mc, 4 H); 3,72 (s, 2 H); 3,03 (q, 4 H); 2,67 (t, 6 H) ppm.

4. Előállítás

1-Metil-3-(3-trifluorometil-fenil)-5-(trifluorometil-tio)-4(1 H)-piridon

A 2. példa eljárása szerint előállított termékhez 50 ml dimetil-formamid-dietil-acetált adunk és az elegyet egy éjjelen át visszafolytatás közben melegítjük. A felesleges acetált vákuumban ledesztillálva olajos maradékot kapunk, melyet denaturált etanolban oldunk. Az oldathoz 10,0 g metil-amin-hidrokloridot adunk és az elegyet egy éjjelen át visszafolytatás közben melegítjük. Az oldatot ezután lehűtjük, szűrjük és vákuumban bepároljuk. A sötét maradékot metilén-kloridban oldjuk, majd az oldatot vízzel és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk és magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldószer bepárlása után sötét olajos anyag marad vissza, melyet szilikagélen kromatografálunk előbb benzol, majd 10% etil-acetátot tartalmazó benzol és végül 20% etil-acetátot tartalmazó benzol-eluálóelegy alkalmazásával. A kívánt termék az oszlopról 20% etil-acetátot tartalmazó oldószerrel távozik el. Az oldatot ezután bepároljuk és a maradék olajos anyagot hexánban elkeverve kristályosítjuk. Az anyagot hexán és metilén-klorid elegyből átkristályosítva 1,5 g (21%) 1-metil-3-(3-trifluorometil-

-fenil)-5-(trifluorometil-tio)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 122–124 °C.

Analízis: C₁₆H₁₇F₃NOS-re:

számított: C: 47,60; H: 2,57; N: 3,96%
mért: C: 47,83; H: 2,43; N: 4,00%
NMR-spektrum (CDCl₃): δ 7,22–7,95 (m, 6 H); 3,77 (s, 3 H) ppm.

3. példa

α -[(Terc-butil-tio)-acetil]- β -(dietil-amino)-4-klor-3-trifluorometil-sztirol

4,6 ml terc-butyl-merkaptán és 250 ml metanol oldathoz keverés közben 2,16 g nátrium-metilátot, majd 15 perc alatt 50 ml metanolban oldott 16,0 g α -(bróm-acetil)-4-klor- β -(dietil-amino)-3-trifluorometil-sztirolt adunk. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 6 óra hosszat visszafolytatás közben melegítjük, majd lehűlni hagyjuk, és az oldószer ledesztilláljuk. A maradékot 250 ml metilén-kloridban oldjuk, és az oldatot 1 N sósavval, 1 N nátrium-hidroxiddal, és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk. Az oldatot ezután magnézium-szulfáton szárítjuk, szűrjük, és az oldószer ledesztilláljuk. A kapott sötét olajos α -[1-terc-butil-tio)-acetil]- β -(dietil-amino)-4-klor-3-trifluorometil-sztirolt további tisztítás nélkül használjuk fel. NMR-spektrum (CDCl₃): δ 7,3–7,95 (m, 4 H), 3,17 (s, 2 H); 2,97 (q, 6 H); 1,0–1,7 (m, 15 H) ppm.

5. Előállítás

3-(Terc-butil-tio)-5-(4-klor-3-trifluorometil-fenil)-1-metil-4(1 H)-piridon

A 3. példa eljárása szerint előállított olajos anyagot 200 ml tetrahydrofuranban oldjuk, és az oldathoz keverés közben 35 ml 40%-os vizes metil-amin-oldatot adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 3,5 óra hosszat keverjük, majd az oldószer ledesztilláljuk. A maradékot metilén-kloridban oldjuk és az oldatot 1 N sósavval és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk és ezután magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldatot szűrjük és az oldószer ledesztilláljuk, majd a sötét, olajos maradékot 50 ml toluolban oldjuk és 9 ml dimetil-formamid-dimetil-acetált adunk hozzá. A reakcióelegyet egy éjjelen át visszafolytatás közben melegítjük, majd lehűtjük, és az oldószer ledesztilláljuk. A maradékot 200 ml diizopropil-éterben oldjuk. Ha kristályok nem képződnek, akkor az anyagot szilikagéllal töltött oszlopra öntjük és eluálószerként metilén-dikloridot használunk. Amennyiben metilén-diklorid használatával terméket nem kapunk, akkor eluálószerként 10% etil-acetátot tartalmazó metilén-dikloridot használunk. A metilén-diklorid/etil-acetát elegy bepárlásával kapott maradék vékonyréteg kromatográfiával egy foltot mutat. Ezt a maradékot diizopropil-éterben felkeverjük, így világosbarna szilárd anyag válik ki. Az eljárással 4,0 g (26,7%) 3-(terc-butil-tio)-5-(4-klor-3-trifluorometil-fenil)-1-metil-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 138–142 °C.

Analízis: C₁₆H₁₇ClF₃NOS-re:

számított: C: 54,33; H: 4,56; N: 3,73;
mért: C: 54,44; H: 4,35; N: 3,46%

NMR-spektrum (CDCl₃): δ 7,3–8,2 (m, 5 H); 3,73 (s, 3 H); 1,33 (s, 9 H) ppm.

4. példa

 α -(Metoxi-acetil)- β -(dietyl-amino)-sztirol

1,5 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-sztirol és 10 ml vízmentes metanol oldatához keverés közben 50 °C hőmérsékleten, 3 perc alatt 10 ml vízmentes metanolban oldott 0,26 g nátrium-metilátot csepegtetünk. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 4 óra hosszat 70 °C hőmérsékleten keverjük. A reakció befejezése után az oldószer ledesztilláljuk, a maradékot metilén-kloridban oldjuk és 1 N sósavval, 1 N nátrium-hidroxiddal és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk. A metilén-kloridos oldatot szárítjuk és bepároljuk. Így olajos anyag marad vissza, mely β -(dietyl-amino)- α -(metoxi-acetil)-sztirol. NMR-spektrum (CDCl₃): δ 7,25 (s, széles, 5 H); 3,82 (s, 2 H); 3,1 (s, 3 H), 2,8–3,0 (m, 4 H); 0,75–1,3 (m, 6 H).

6. Előállítás

3-Metoxi-1-metil-5-fenil-4(1 H)-piridon

A 4. példa eljárása szerint előállított 5 g termékhez 50 ml szárított tetrahydrofuranban 0 °C hőmérsékleten 3,2 g nátrium-metilátot adunk, melyhez ezután 4,4 g etil-formiátot csepegtetünk. A reakcióelegyet 3 óra hosszat keverjük, és ezután 25 ml 40%-os vizes metil-amin-oldatot, majd 5 g metil-amin hidrokloridot adunk hozzá. A reakcióelegyet egy éjjelen át szobahőmérsékleten keverjük és ezután az oldószeret vákuumban ledesztilláljuk. A maradékot metilén-kloridban oldjuk, az oldatot vízzel és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk és szárítjuk. Az oldatról az oldószeret vákuumban ledesztilláljuk és a maradékot dietyl-éterrel elkeverjük. A szilárd anyagot diizopropil-éter és metilén-klorid elegyből átkristályosítva 1 g 3-metoxi-1-metil-5-fenil-4(1H)-piridont kapunk, olvadáspont: 153–155 °C.

Analízis: C₁₃H₁₃NO₂-re:
számított: C: 72,54; H: 6,09; N: 6,51;
mért: C: 72,35; H: 5,93; N: 6,34%
NMR-spektrum (CDCl₃): δ 6,9–7,7 (m, 7 H), 3,6 (s, 3 H), 3,7 (s, 3 H).

5. példa

 α -[(n-Pentil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol

2,6 ml 1-pentán-tiol és 50 ml vízmentes metanol oldatához keverés közben 1,08 g nátrium-metilátot adunk. A reakcióelegyet 15 percig keverjük, majd 50 ml vízmentes metanolban oldott 7,24 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt adunk hozzá. A reakcióelegyet 4 óra hosszat visszafolytatás közben melegítjük.

7. Előállítás

1-Metil-3-(n-pentil-tio)-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridon

25 ml 40%-os metil-amin és 25 ml metanol 30 °C hőmérsékletre hűtött oldatát az 5. példa eljárása szerint előállított termékhez adjuk, és az elegyet egy éjjelen át szobahőmérsékleten keverjük. Az oldószeret másnap ledesztilláljuk, a maradékot éterben oldjuk, és az oldatot egymást követően 1 N sósavval, 1 N nátrium-hidroxiddal és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk. Az oldatot magnézium-szulfáton szárítjuk, szűrjük, és az oldószeret ledesztilláljuk. A maradékot 25 ml vízmentes toluolban oldjuk. 4,5 ml di-

metil-formamid-dimetil-acetált adunk hozzá és az elegyet egy éjjelen át enyhe visszafolytatás közben melegítjük. A reakcióelegyet ezután bepároljuk, és a maradékot 200 ml diizopropil-éterben elkeverjük. A kivált világosbarna szilárd anyagot leszűrve, 2,2 g 1-metil-3-(n-pentil-tio)-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 89–92 °C. Analízis: C₁₈H₂₀F₃NOS-re:
számított C: 60,83; H: 5,67; N: 3,94;
mért: C: 60,73; H: 5,67; N: 3,72%
NMR-spektrum (CDCl₃): δ 7,35–7,93 (m, 6 H); 3,73 (s, 3 H), 2,85 t, J = 7,5 Hz, 2H; 0,7–1,8 (m, 9 H).

6. példa

 α -[(Szek-butyl-tio)-acetin]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol

25 ml vízmentes tetrahydrofuranban oldott 2,0 g 2-butan-tiolhoz 20 °C hőmérsékleten 8,0 ml 2,5 N n-butyl-litiumot adunk. Az adagolással exoterm reakció megy végbe, és az oldat hőmérséklete emelkedik. A reakcióelegyhez 5 perc után 15 ml vízmentes tetrahydrofuranban oldott 7,24 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt adunk, és az elegyet 16 óra hosszat visszafolytatás közben melegítjük. Az oldószeret ezután ledesztilláljuk, a maradékot kloroformban oldjuk és az oldatot egymás után 1 N sósavval, 1 N nátrium-hidroxiddal és vízzel mossuk. Szárítás után az oldószeret ledesztilláljuk.

8. Előállítás

3-(Szek-butyl-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 6. példa eljárása szerint kapott maradékot 30 ml N,N-dimetil-formamid-dimetil-acetáiban oldjuk, és az elegyet 3 napon át visszafolytatás közben melegítjük. A felesleges acetált ezután ledesztilláljuk, a kapott olajos maradékot 100 ml etanolban oldjuk, és az oldathoz 8,0 g metil-amin-hidrokloridot adunk. A reakcióelegyet nitrogénáramban 24 óra hosszat visszafolytatás közben melegítjük. Az elegyet feldolgozva 2,2 g 3-(szek-butyl-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, mely viszkózus olaj és nem szilárdul meg.

Analízis: C₁₇H₁₈F₃NOS-re:
számított: C: 59,82; H: 5,28; N: 4,11;
mért: C: 59,57; H: 5,46; N: 4,05%
NMR-spektrum (CDCl₃): δ 7,2–7,95 (m, 6 H); 3,67 (s, 3 H), 3,3–3,8 (m, 1 H), 0,8–1,9 (m, 8 H) ppm.

Az előző példákban részletesen leírt eljárásokat követve, a találmány szerinti eljárással további vegyületeket állítunk elő. Az eljárások lényegét az alábbiakban ismertetjük.

7. példa

 α [(Metil-allil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol

12,0 g 2-bróm-acetil- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt 1,9 g nátrium-metiláttól és 2,9 g metil-allil-merkaptánból képezett nátriumsóval metanolban, 16 óra hosszat visszafolytatás hőmérsékletén reagáltatunk, így α [(metil-allil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt kapunk; főbb NMR-sávok: 7,43; 6,83; 4,80 és 3,45–3,28 ppm-nél.

9. Előállítás

3-(Metil-allil-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1H)-piridon

A 7. példa eljárása szerint előállított terméket metil-aminnal reagáltatjuk, és az előzőekben leírt módon formilézéssel ciklizáljuk. Az eljárással 1,28 g 3-(metil-allil-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 86–88 °C.

Analízis: $C_{17}H_{16}F_3NOS$ -re:

számított: C: 60,18; H: 4,72; N: 4,13;
mért: C: 60,21; H: 4,77; N: 3,88%.

NMR-spektrum ($CDCl_3$): δ 7,3–8,0 (m, 6 H); 4,80 (s, 2:1); 3,67 (s, 3 H), 3,48 (s, 2 H), 1,80 (s, 3 H).

8. példa

 α -[(2-Hidroxi-1-propil-tio) acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol

12,0 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-3-trifluor-metil-sztirolt metanolban 3,05 g 1-merkaptó-2-propanolból és 1,9 g nátrium-metilátból képezett nátriúmsóval egy éjjelen át visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatunk. A terméket mint α -[(2-hidroxi-1-propil-tio) acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt azonosítottuk.

10. Előállítás

3-(2-Hidroxi-1-propil-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 8. példa eljárása szerint előállított terméket a 7. példa eljárása szerint ciklizálva 1,0 g 3-(2-hidroxi-1-propil-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 99–102 °C.

Analízis: $C_{16}H_{16}F_3NOS$ -re:

számított: C: 55,97; H: 4,70; N: 4,08;
mért: C: 56,08; H: 4,74; N: 4,20%.

NMR-spektrum ($CDCl_3$): δ 7,3–7,9 (m, 6 H); 5,0 (s, széles, 1 H); 3,70 (m, 4 H); 2,75 (m, 2 H); 1,17 (d, J = 5 Hz, 3 H) ppm.

9. példa

 α -[(1,1-Dimetil-propil-tio) acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol

7,24 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt 2,6 ml 2-metil-2-bután-tiolból és 1,08 g nátrium-metilátból képezett nátriúmsóval metanolban visszafolyatás hőmérsékletén 4 óra hosszat reagáltatunk. A terméket mint α -[(1,1-dimetil-propil-tio) acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt azonosítottuk.

Analízis: $C_{30}H_{38}F_3NOS$ -re:

számított: C: 61,99; H: 7,28; N: 3,61;
mért: C: 61,71; H: 7,38; N: 3,48%.

NMR-spektrum ($CDCl_3$): δ 7,75 (s, 1 H); 7,2–7,65 (m, 4 H); 3,17 (s, 2 H); 3,03 (q, 4 H); 0,8–1,6 (m, 17 H) ppm.

11. Előállítás

3-(1,1-Dimetil-propil-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 9. példa eljárása szerint előállított terméket metil-aminnal és dimetil-formamid-dimetil-acetállal reagáltat-

va 0,05 g 3-(1,1-dimetil-propil-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 88–90 °C.

Analízis: $C_{18}H_{20}F_3NOS$ -re:

számított: C: 60,83; H: 5,67; N: 3,94;
mért: C: 60,15; H: 5,55; N: 4,91%.

NMR-spektrum ($CDCl_3$): δ 7,27–8,0 (m, 6 H); 3,73 (s, 3 H); 0,81–1,65 (m, 11 H).

10. példa

 α -[(2-Hidroxi-etil-tio) acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol

24 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt metanolban 5,2 g 2-merkaptó-etanolból és 3,5 g nátrium-metilátból képezett nátriúmsóval reagáltatunk. A terméket mint α -[(2-hidroxi-etil-tio) acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt azonosítottuk. Fő NMR sávok: 7,73; 7,47; 3,45–2,60; 3,72; 3,13 és 1,00 ppm-nél.

20 12. Előállítás

3-(2-Hidroxi-etil-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 10. példa eljárása szerint előállított terméket metil-aminnal és dimetil-formamid-dietil-acetállal reagáltatva 4,25 g 3-(2-hidroxi-etil-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 116–118 °C.

Analízis: $C_{15}H_{14}F_3NO_2S$ -re:

számított: C: 54,70; H: 4,28; N: 4,25;
mért: C: 54,46; H: 4,39; N: 4,41%.

NMR-spektrum ($CDCl_3$): δ 7,35–8,0 (m, 6 H); 3,72 (3, 3 H); 3,63 (t, J = 7 Hz, 2 H); 2,85 (t, J = 7 Hz, 2 H) ppm.

35 11. példa

 α -[(3-Metil-2-butil-tio) acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol

7,24 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt 2,6 ml 3-metil-2-butil-merkaptánból és nátrium-metilátból képezett nátriúmsóval metanolban visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatva α -[(3-metil-2-butil-tio) acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt kapunk.

45 13. Előállítás

3-(3-Metil-2-butil-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 11. példa eljárása szerint előállított terméket metil-aminnal és dimetil-formamid-dimetil-acetállal reagáltatva 3,01 g 3-(3-metil-2-butil-tio)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk.

Analízis: $C_{18}H_{20}F_3NOS$ -re:

számított: C: 60,83; H: 5,67; N: 3,94;
mért: C: 61,05; H: 5,88; N: 3,77%.

NMR-spektrum ($CDCl_3$): δ 7,3–8,1 (m, 6 H); 3,70 (s, 3 H); 3,5 (m, 1 H); 0,95–2,1 (m, 10 H).

60 12. példa

 α -[(Allil-tio) acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol

7,24 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt metanolban 2,5 g allil-merkaptánból és 1,08 g nátrium-metilátból képezett nátriúmsóval 14 óra hosszat vizs-

szafolyatás hőmérsékletén reagáltatunk. A terméket mint α -[(allil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt azonosítottuk, tömegspektrum-molekulatión 325.

14. Előállítás

3-(Allil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 12. példa eljárása szerint előállított terméket metil-aminnal, majd etil-formiáttal és nátrium-metiláttal reagáltatva 0,6 g 3-(allil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 74–75 C.

13. Példa

α -[(Allil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-sztirol

21,0 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-sztirolt 8,0 g 70% -os allil-merkaptánból és 3,8 g nátrium-metiláttól képezett nátriumsóval 200 ml metanolban 20 óra hosszat visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatunk. Az eljárással 20,5 g α -[(allil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-sztirolt kapunk, melyet NMR-spektrummal azonosítottunk: jellemző sávok: 7,63; 7,22; 5,2–4,75; 3,3–2,8 és 0,95 ppm-nél.

15. Előállítás

3-(Allil-tio)-1-metil-5-fenil-4(1 H)-piridon

A 13. példa eljárása szerint előállított 5,0 g terméket etil-formiáttal és nátrium-metiláttal, majd metil-aminnal reagáltatva 1,0 g 3-(allil-tio)-1-metil-5-fenil-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 136–138 C.

14. Példa

α -[(Izopropil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-4-klór-3-trifluorometil-sztirol

7,95 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-4-klór-3-trifluorometil-sztirolt 2,0 g 2-propán-tiolból és 8 ml 2,5 N n-butillítium-oldatból képezett nátriumsóval tetrahydrofuranban 18 óra hosszat visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatunk. A terméket NMR-spektrummal mint α -[(izopropil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-4-klór-3-trifluorometil-sztirolt azonosítottuk, mely jellemző sávokat 7,70; 7,63–7,50; 3,4–2,8 és 1,55–0,9 ppm-nél mutat.

16. Előállítás

3-(Izopropil-tio)-1-metil-5-(4-klór-3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 14. példa eljárása szerint előállított terméket dimetil-formamid-dimetil-acetállal és metil-aminnal reagáltatva 1,9 g 3-(izopropil-tio)-1-metil-5-(4-klór-3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 127–129 C.

15. Példa

α -[(n-Propil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-4-klór-3-trifluorometil-sztirol

7,95 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-4-klór-3-trifluorometil-sztirolt tetrahydrofuranban 2,0 g n-propán-tiolból és 8 ml 2,5 N n-butillítium-oldatból képezett nátriumsóval 24 óra hosszat visszafolyatás közben reagáltatva α -[(n-propil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-4-klór-3-trifluorometil-

-sztirolt kapunk, melyet NMR-spektrummal azonosítottunk és jellemző sávokat 7,73; 7,7–7,4; 3,3–2,4 és 1,95–0,85 ppm-nél mutat.

5 17. Előállítás

3-(n-Propil-tio)-1-metil-5-(4-klór-3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 15. példa eljárása szerint előállított terméket dimetil-formamid-dimetil-acetállal és metil-amin-hidrokloriddal reagáltatva 1,65 g 3-(n-propil-tio)-1-metil-5-(4-klór-3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 128–130 C.

Analízis: $C_{16}H_{15}ClF_3NOS$ -re:

számított: C: 53,11; H: 4,15; N: 3,87;
mért: C: 53,27; H: 4,07; N: 3,87%

NMR-spektrum ($CDCl_3$): δ 7,3–8,1 (m, 5 H); 3,77 (s, H); 2,83 (t, J = 7 Hz, 2 H); 1,65 (m, 2 H); 1,00 (t, J = 3 Hz, 3 H) ppm.

16. példa

α -[(Izobutil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirol

7,24 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt 2,0 g 2-metil-1-propán-tiolból és 8,0 ml 2,5 N n-butillítium-oldatból képezett sóval tetrahydrofuranban 16 óra hosszat visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatunk.

18. Előállítás

3-(Izobutil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 16. példa eljárása szerint előállított terméket dimetil-formamid-dietil-acetállal, majd metil-aminnal reagáltatva 3-(izobutil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, op.: 106–107 C.

Analízis: $C_{17}H_{18}F_3NOS$ -re:

számított: C: 59,82; H: 5,28; N: 4,11;
mért: C: 59,99; H: 5,55; N: 4,27%

NMR-spektrum ($CDCl_3$): δ 7,3–8,0 (m, 6 H); 3,72 (s, 3 H); 2,73 (d, J = 7 Hz, 2 H); 1,83 (m, 1 H); 1,00 (d, J = 7 Hz, 6 H) ppm.

45 17. példa

α -[(terc-Butil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirol

7,24 g α -(bróm-acetil)- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt 2,0 g 2-metil-2-propán-tiolból és 8 ml 2,5 N n-butillítium-oldatból képezett sóval tetrahydrofuranban 14,5 óra hosszat visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatunk. A terméket NMR-spektrummal mint 2-[(terc-butil-tio)-acetil]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt azonosítottuk, mely fő sávokat 7,77; 7,65–7,50; 3,22; 3,00; 1,2 és 1,0 ppm-nél mutat.

19. Előállítás

3-(terc-Butil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 17. példa eljárása szerint előállított terméket dimetil-formamid-dimetil-acetállal, majd metil-aminnal reagáltatva 2,0 g 3-(terc-butil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 124–125 C.

18. Példa

α -[(Etil-tio)-acetyl]- β -(dietyl-amino)-4-klór-3-trifluorometil-sztirol

7,95 g α -(bróm-acetyl)- β -(dietyl-amino)-4-klór-3-trifluorometil-sztirolt 1,5 g etán-tiolból és 8,8 ml 2,5 N n-butyl-lítium-oldatból képezett sóval tetrahydrofuranban, 16 óra hosszat visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatunk. A terméket NMR-spektrummal mint α -[(etyl-tio)-acetyl]- β -(dietyl-amino)-4-klór-3-trifluorometil-sztirolt azonosítottuk, mely fő sávokat 7,73; 7,65–7,40; 3,4–2,35 és 1,45–0,9 ppm-nél mutat.

20. előállítás

3-(Etil-tio)-1-metil-5-(4-klór-3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 18. példa eljárása szerint előállított terméket dimetil-formamid-dimetil-acetállal majd metil-aminnal reagáltatva 0,75 g 3-(etyl-tio)-1-metil-5-(4-klór-3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 115–116 °C.

Analízis: C₁₆H₁₆ClF₃NO₂S-re:

számított: C: 51,80; H: 3,77; N: 4,03;
mért: C: 51,53; H: 3,95; N: 4,23%

NMR-spektrum (CDCl₃): δ 7,3–8,1 (m, 5 H); 3,75 (s, 3 H); 2,85 (g, J = 6 Hz, 2 H); 1,25 (t, J = 6 Hz, 3 H) ppm.

19. példa

α -[(2,3-Dihydroxi-1-propil-tio)-acetyl]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirol

7,24 g α -(bróm-acetyl)- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt 2,6 g 2,3-dihydroxi-1-propán-tiolból és nátrium-metiláttól képezett sóval metanolban, visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatva α -[(2,3-dihydroxi-1-propil-tio)-acetyl]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt kapunk.

12. Előállítás

3-(2,3-Dihydroxi-1-propil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 19. példa eljárása szerint előállított terméket dimetil-formamid-dimetil-acetállal, majd metil-aminnal reagáltatva 0,43 g 3-(2,3-dihydroxi-1-propil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk.

Analízis: C₁₆H₁₆F₃NO₂S-re:

számított: C: 53,48; H: 4,49; N: 3,90;
mért: C: 53,63; H: 4,59; N: 3,64%

NMR-spektrum (CDCl₃): δ 7,4–8,0 (m, 6 H); 3,77 (s, 3 H); 2,6–4,5 (multiplexek + széles OH-jel, 7 H).

20. példa

α -[(Metil-tio)-acetyl]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirol

7,4 g α -(bróm-acetyl)- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt 13 ml 1,6 N n-butyl-lítium-oldatból és feleslegben alkalmazott metán-tiol-gázból képezett sóval tetrahydrofuranban, 26 óra hosszat visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatunk. A terméket NMR-spektrummal azonosítottuk, mely fő sávokat 7,70; 7,47; 3,2–2,7; 2,07 és 0,97 ppm-nél mutat.

22. Előállítás

3-Metil-tio-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 20. példa eljárása szerint előállított terméket dimetil-formamid-dimetil-acetállal, majd metil-aminnal reagáltatva 2,15 g 3-(metil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 121–122 °C.

21. Példa

α -[(n-Propil-tio)-acetyl]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirol

7,24 g α -(Bróm-acetyl)- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt 1,6 g 1-propán-tiolból és 13 ml 1,6 N n-butyl-lítium-oldatból képezett sóval tetrahydrofuranban, 16 óra hosszat visszafolyatás közben reagáltatunk. A terméket NMR-spektrummal mint α -[(n-propil-tio)-acetyl]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt azonosítottuk, mely fő sávokat 7,72; 7,48; 3,3–2,35 és 1,75–0,8 ppm-nél mutat.

23. Előállítás

3-(n-Propil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 21. példa eljárása szerint előállított terméket dimetil-formamid-dimetil-acetállal, majd metil-aminnal reagáltatva 2,55 g 3-(n-propil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 101–102 °C.

22. Példa

α -[(Izopropil-tio)-acetyl]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirol

7,24 g α -(Bróm-acetyl)- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt 1,6 g 2-propán-tiolból és 8,8 ml 2,5 N n-butyl-lítium-oldatból képezett sóval tetrahydrofuranban, 16 óra hosszat visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatunk. A terméket NMR-spektrummal mint α -[(izopropil-tio)-acetyl]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt azonosítottuk, mely fő sávokat 7,75; 7,6–7,3; 3,2–2,75 és 1,35–0,8 ppm-nél mutat.

24. Előállítás

3-(Izopropil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 22. példa eljárása szerint előállított terméket dimetil-formamid-dimetil-acetállal és metil-aminnal reagáltatva 2,1 g 3-(izopropil-tio)-1-metil-5-(3-trifluorometil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk, olvadáspont: 93–94 °C.

23. Példa

α -[(n-Butil-tio)-acetyl]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirol 7,24 g α -(bróm-acetyl)- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt 2,0 g 1-bután-tiolból és 13 ml 1,6 N n-butyl-lítium-oldatból képezett sóval tetrahydrofuranban, 16 óra hosszat visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatunk. A terméket NMR-spektrummal mint α -[(n-butil-tio)-acetyl]- β -(dietyl-amino)-3-trifluorometil-sztirolt azonosítottuk, mely fő sávokat 7,71; 7,46; 3,03; 3,45; 2,40 és 1,75–0,8 ppm-nél mutat.

25. Előállítás

3-(n-Butil-tio)-1-metil-5-(3'-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridon

A 23. példa eljárása szerint előállított terméket dimetil-formamid-dimetil-acetáttal, majd metil-aminnal reagáltatva 2,43 g 3-(n-butil-tio)-1-metil-5-(3'-trifluormetil-fenil)-4(1 H)-piridont kapunk. olvadáspont: 109–110 C.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (I) általános képletű α -(helyettesített acetyl)- β -amino-sztirol-származékok, mely képletben

R^1 mindegyikének jelentése egymástól függetlenül halogénatom, 1–4 szénatomszámú alkilcsoport vagy halogénatommal helyettesített 1–4 szénatomszámú alkilcsoport,

R^2 mindegyikének jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomszámú alkilcsoport vagy mind a két R^2 csoport a hozzájuk kapcsolódó nitrogénatommal együtt pirrolidino-, piperidino- vagy morfolinocsoportot képez,

R^3 jelentése 1–6 szénatomszámú alkilcsoport, halogénatommal szubsztituált 1–6 szénatomszámú alkilcsoport, hidroxilcsoporttal mono- vagy diszubsztituált 1–6 szénatomszámú alkilcsoport, vagy $-\text{CH}_2\text{R}^5$ általános képletű csoport, melyben

R^4 jelentése 2–5 szénatomszámú alkenilcsoport, vagy halogénatommal szubsztituált 2–5 szénatomszámú alkenilcsoport,

X jelentése oxigén- vagy kénatom, és

m jelentése 0,1 vagy 2,

azzal jellemezve, hogy valamely (II) általános képletű vegyület, mely képletben R^1 , R^2 és m jelentése az előzőekben megadott, valamely $E^+ - \text{XR}^4$ általános képletű vegyülettel, mely képletben

E jelentése kálium-, nátrium-, lítium- vagy rézatom, inert oldószerben, 0–100 C hőmérsékleten reagáltatunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy inert oldószerként valamely étert vagy valamely rövidszénláncú alkanolt használunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy valamely (II) általános ké-

letű vegyületet valamely EXR^4 általános képletű vegyülettel, mely képletben

E jelentése nátrium- vagy lítiumatom, reagáltatunk.

5 4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja (I) általános képletű vegyületek, mely képletben

X jelentése kénatom,

10 előállítására, azzal jellemezve, hogy valamely (II) általános képletű vegyületet valamely EXR^4 általános képletű vegyülettel, mely képletben

X jelentése kénatom,

reagáltatunk.

15 5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja (I) általános képletű vegyületek, mely képletben

R^1 jelentése 3-trifluormetil-csoport,

előállítására, azzal jellemezve, hogy valamely (II) általános képletű vegyületet, mely képletben

20 R^1 jelentése 3-trifluormetil-csoport.

valamely $E^+ - \text{XR}^4$ általános képletű vegyülettel reagáltatunk.

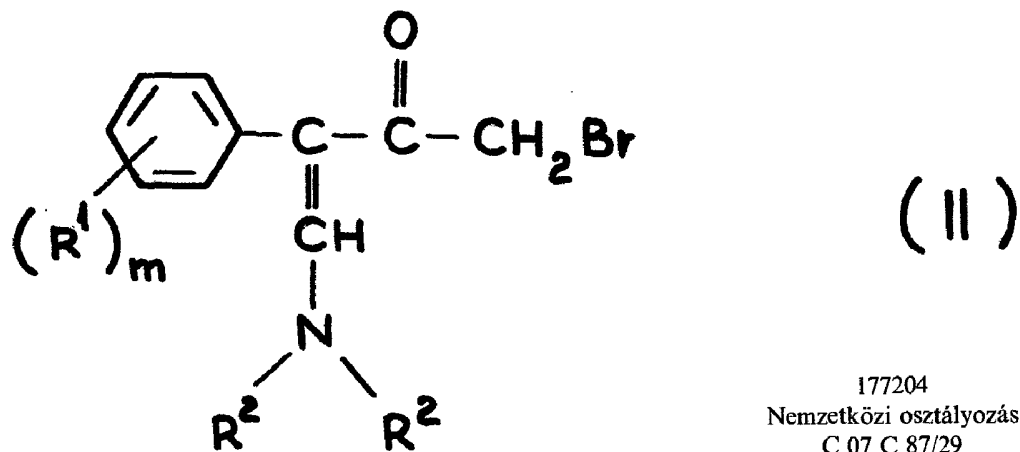
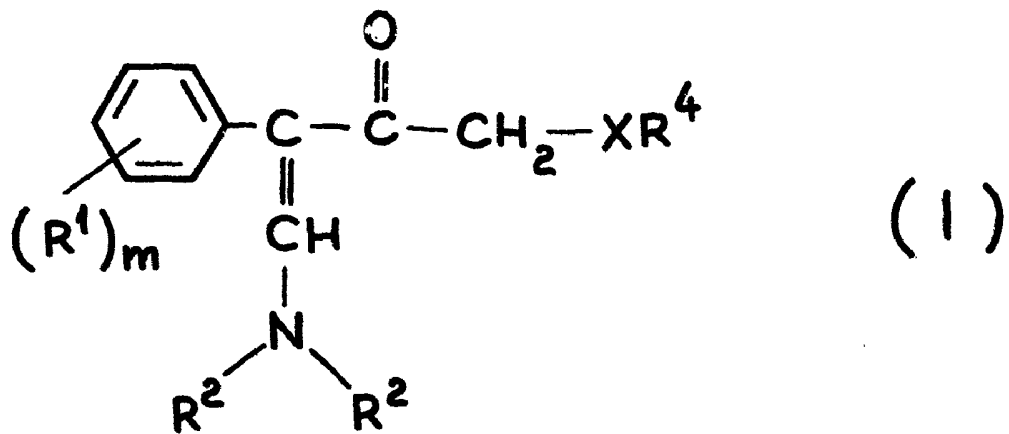
25 6. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja α -{etil-tio}-acetyl- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol előállítására, azzal jellemezve, hogy α -(bróm-acetyl)- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt etán-tiol litiumsójával reagáltatunk.

30 7. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja α -{(trifluormetil-tio)-acetyl}- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol előállítására, azzal jellemezve, hogy α -(bróm-acetyl)- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt trifluormetil-merkaptán rézsójával reagáltatunk.

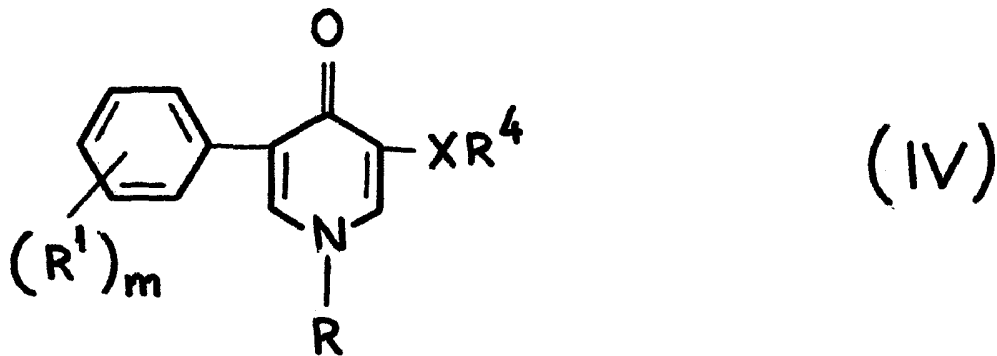
35 8. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja α -{(n-propil-tio)-acetyl}- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol előállítására, azzal jellemezve, hogy α -(bróm-acetyl)- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt 1-propán-tiol litiumsójával reagáltatunk.

40 9. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja α -{(izopropil-tio)-acetyl}- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirol előállítására, azzal jellemezve, hogy α -(bróm-acetyl)- β -(dietyl-amino)-3-trifluormetil-sztirolt 2-propán-tiol litiumsójával reagáltatunk.

1 rajz



177204
Nemzetközi osztályozás
C 07 C 87/29



1. reakcióvázlat

