

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

208 677 B

(21) A bejelentés száma: 459/91
(22) A bejelentés napja: 1991. 02. 12.
(30) Elsőbbségi adatok:
90/03548 1990. 02. 16. GB
90/03549 1990. 02. 16. GB
90/16979 1990. 08. 02. GB
90/23984 1990. 11. 05. GB
90/26810 1990. 12. 10. GB

(51) Int. Cl.⁵

C 07 D 235/04

C 07 D 231/56
C 07 D 213/04
A 01 N 43/52
A 01 N 43/56
A 01 N 43/40

(40) A közzététel napja: 1991. 10. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 12. 28. SZKV 93/12

(72) Feltalálók:

dr. Barton, John Edward Duncan, Bracknell,
Berkshire (GB)
Cartwright, David, Bracknell, Berkshire (GB)
McCormack, Derek, Bracknell, Berkshire (GB)

(73) Szabadalmaz:

Imperial Chemical Industries Plc.,
London (GB)

(74) Képviselő:

dr. Jalsovszky Györgyné és dr. Tóth-Urbán
László, Budapest

(54) Hatóanyagként benzimidazol- és indazolszármazékokat tartalmazó herbicid készítmények, eljárás azok alkalmazására és a hatóanyagok előállítására

(57) KIVONAT

A találmány szerinti herbicidkészítmények hatóanyagként 0,01–90 tömeg% mennyiségben tartalmaznak (I) általános képletű vegyületeket vagy azok kvaternerezett származékait – a képletben

a szaggatott vonal két kettős kötést jelent olyan elrendezésben, hogy a második gyűrű a benzolgyűrűvel kondenzált heteroaromás gyűrűrendszert alkot,

Ar jelentése halogénatommal, nitrocsopottal és/vagy cianocsoporttal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített trifluor-metil-fenil-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített trifluor-metil-piridil-csoport, és

A, B és D jelentése egymástól függetlenül nitrogénatom vagy NR², N–E, CF⁶ vagy C–E általános képletű csoport, azzal a feltétellel, hogy A, B és D közül kettő nitrogénatomot vagy NR² vagy N–E általános képletű csoportot jelent, és A, B és D közül legalább az egyik E csoportot hordoz,

és az utóbbi képletekben

R² jelentése hidrogénatom vagy alkilcsoport,

R⁶ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy trifluor-metil-, ciano- vagy alkilcsoport, és

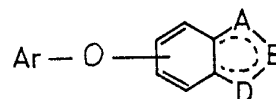
E (h) általános képletű csoportot jelent, amelyben

R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy alkilcsoport, és

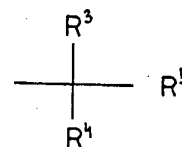
R⁵ jelentése –COOR¹¹, –CONHSO₂R¹¹,
–CONR¹³R¹⁴, –CONHNR¹³R¹⁴,
–CONHN⁺R¹³R¹⁴R¹⁵ Y[–], –COO[–]M⁺ vagy
–COON=CR¹³R¹⁴ általános képletű csoport, amelyekben

M⁺ mezőgazdaságilag alkalmazható kationt jelent,

Y[–] mezőgazdaságilag alkalmazható aniont jelent,



(I)



(h)

A leírás terjedelme: 46 oldal (ezen belül 16 lap ábra)

HU 208 677 B

R¹¹ jelentése hidrogénatom, nitro-fenil-csoport vagy adott esetben alkoxicsoporthal egyszerűen helyettesített alkilcsoport,

R¹³ és R¹⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy alkilcsoport, és

R¹⁵ jelentése alkilcsoport –,

A találmány hatóanyagokként új szubsztituált benzimidazol- és indazol-származékokat tartalmazó herbicidkészítményekre vonatkozik. A találmány tárgya továbbá eljárás a készítmények alkalmazására, valamint eljárás a hatóanyagok előállítására.

A 178 708 sz. európai szabadalmi leírás herbicid hatással rendelkező benzo-heterociklusos fenil-étereket ismertet. Az 59-98 060 sz. japán szabadalmi leírás indazol-származékokat ismertet.

A találmány szerinti herbicidkészítmények hatóanyagokként (I) általános képletű vegyületeket vagy azok kvaterner származékait tartalmazza – a képletben

a szaggatott vonal két kettős kötést jelent olyan elrendezésben, hogy a második gyűrű a benzolgyűrűvel kondenzált heteroaromás gyűrűrendszert alkot,

Ar jelentése halogénatommal, nitrocsoporthal és/vagy cianocsoporthal egyszerűen vagy kétszeresen helyettesített trifluor-metil-fenil-csoport vagy halogénatommal egyszerűen helyettesített trifluor-metil-piridil-csoport, és

A, B és D jelentése egymástól függetlenül nitrogénatom vagy NR², N-E, CR⁶ vagy C-E általános képletű csoport, azzal a feltétellel, hogy A, B és D közül kettő nitrogénatomot, NR² vagy N-E általános képletű csoportot jelent, és A, B és D közül legalább az egyik E csoportot hordoz,

és az utóbbi képletekben

R² jelentése hidrogénatom vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport,

R⁶ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy trifluor-metil-, ciano- vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, és

E (h) általános képletű csoportot jelent, amelyben R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport, és

R⁵ jelentése –COOR¹¹, –CONHSO₂R¹¹, –CONR¹³R¹⁴, –CONHNR¹³R¹⁴, –CONHN⁺R¹³R¹⁴R¹⁵ Y⁻, –COO⁻M⁺ vagy –COON=CR¹³R¹⁴ általános képletű csoport, amelyekben

M⁺ mezőgazdaságilag alkalmazható kationt jelent,

Y⁻ mezőgazdaságilag alkalmazható aniont jelent,

R¹¹ jelentése hidrogénatom, nitro-fenil-csoport vagy adott esetben 1-6 szénatomos alkoxicsoporthal egyszerűen helyettesített 1-10 szénatomos alkilcsoport,

R¹³ és R¹⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport, és

R¹⁵ jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport.

szokásos mezőgazdaságilag alkalmazható hígítóanyagokkal, hordozóanyagokkal és/vagy egyéb segédanyagokkal együtt.

A találmány tárgya továbbá eljárás a fenti készítmények alkalmazására, valamint eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására.

Az (I) általános képletű vegyületek kvaterner származékait úgy állíthatjuk elő, hogy az (I) általános képletű vegyületeket kvaternerező reagenssel, például alkil-halogeniddal vagy trialkil-oxónium-vegyületekkel reagáltatjuk. Feltételezésünk szerint a kvaterner származékok csak az egyik nitrogénatomon hordoznak pozitív töltést, és ez a pozitív töltés preferenciálisan az –NR² csoport nitrogénatomján jelenik meg. Így például az A helyén NR², B helyén CR⁶ és D helyén NCR³R⁴R⁵ általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek kvaterner származékai az (IG) általános képletnek felelnek meg – a képletben Ar, R², R³, R⁴, R⁵ és R⁶ jelentése a fenti, és Y⁻ a kvaternerező reagens anionját jelenti. Y⁻ például halogenid-, tetrafluor-borát-, mezilát- vagy tozilátion lehet.

A leírásban az alkilcsoportokkal kapcsolatban használt „rövid szénláncú” megjelölésen azt értjük, hogy az adott csoport legfőbb 6, előnyösen legfőbb 3 szénatomot tartalmaz.

Az (I) általános képletű vegyületekben Ar helyén lévő szubsztituált fenilcsoportok a szubsztituenseket előnyösen a 2-es, 4-es és 6-os helyzetben hordozhatják. Különösen előnyösek a 4-es helyzetben trifluor-metilcsoportot hordozó 2,4,6-trisubsztituált fenilcsoportok.

Y⁻ mezőgazdaságilag alkalmazható anionként például halogenid-, tetrafluor-borát-, mezilát- vagy tozilátiont jelenthet.

M⁺ például a következő mezőgazdaságilag alkalmazható kationokat jelentheti: nátrium-, kálium- és kalciumion; szulfónium- és szulfoxóniumionok, így –S⁺(O)_qR⁹R¹⁰R¹³ általános képletű ionok, ahol q értéke 0 vagy 1, R¹³ jelentése a fenti és R⁹ és R¹⁰ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil- vagy arilcsoport, vagy R⁹ és R¹⁰ a közbezárt atommal együtt cikloalkilcsoportot vagy heterociklusos gyűrűt képezhet; vagy –N⁺R⁹R¹⁰R¹³R¹⁴ általános képletű ammóniumionok, ahol R⁹, R¹⁰, R¹³ és R¹⁴ jelentése a fenti. Ezekben a kationokban az alkil-, alkenil- és alkinilcsoportokhoz adott esetben szubsztituensként például hidroxilcsoport vagy fenilcsoport kapcsolódhat. Amennyiben a kationokban szereplő R⁹ vagy R¹⁰ csoport szubsztituált alkilcsoportot jelent, az alkilcsoport előnyösen 1-4 szénatomot tartalmazhat. A kationokban szereplő R⁹ és R¹⁰ csoport például hidrogénatomot vagy etil-, izopropil-, benzil- vagy 2-hidroxi-etil-csoportot jelenthet. Amennyiben R⁹ és R¹⁰ a közbezárt atommal együtt gyűrűt alkot, ez a gyűrű például pirrolidin-, piperidin- vagy morfolin-gyűrű lehet.

R⁶ halogénatomként például fluor-, klór- vagy brómatomot jelenthet.

Az (I) általános képletű vegyületekben szereplő (i) általános képletű csoport például (a), (b), (c), (d), (e), (f) vagy (g) általános képletű csoport, különösen előnyösen (a) vagy (f) általános képletű csoport lehet.

R³ előnyösen hidrogénatomot jelenthet.

R⁴ jelentése előnyösen hidrogénatom vagy 1–3 szénatomos alkilcsoport, elsősorban metilcsoport lehet.

R⁵ előnyösen –COOR¹¹, –CONR¹³R¹⁴, –CONHSO₂R¹¹, –COON=CR¹³R¹⁴, –CONHNR¹³R¹⁴ vagy –CONHN⁺R¹³R¹⁴R¹⁵ Y[–] általános képletű csoportot, különösen előnyösen –COOR¹¹ általános képletű csoportot jelenthet.

R¹¹ jelentése előnyösen 1–6 szénatomos alkilcsoport vagy (1–6 szénatomos alkoxi)-1–6 szénatomos alkilcsoport, különösen előnyösen metil- vagy etilcsoport lehet.

Ar előnyösen (j) általános képletű csoportot jelenthet, amelyben R²¹ N, CH vagy CR²² csoportot jelent, és R²¹ és R²² azonos vagy eltérő halogénatomot, így klóratomot vagy fluoratomot képvisel. R²⁰ előnyösen CR²² képletű csoportot jelenthet. Kiemelkedően előnyösek azok a vegyületek, amelyekben R²¹ és R²² közül az egyik klóratomot, a másik fluoratomot képvisel.

Ha az (i) általános képletű csoport (a) általános képletű csoportot jelent, ebben R⁶ előnyösen hidrogénatomot vagy klóratomot jelenthet.

Ha az (i) általános képletű csoport helyén (f) általános képletű csoport áll, ebben R⁶ jelentése előnyösen hidrogénatom, metilcsoport, trifluor-metil-csoport vagy cianocsoport lehet.

Az (I) általános képletű vegyületek egyik csoportját alkotják az (IA) általános képletű származékok – a képletben a szaggatott vonal két kettős kötést jelent olyan elrendezésben, hogy a második gyűrű a benzolgyűrűvel kondenzált heteroaromás gyűrűrendszert alkot,

Ar, R³, R⁴ és R⁵ jelentése az (I) általános képletnél megadott, és

V hidrogénatomot, halogénatomot vagy trifluor-metil-, 1–6 szénatomos alkil- vagy cianocsoportot jelent, azzal a feltétellel, hogy ha V halogénatomot jelent, a V szubsztituens csak szénatomhoz kapcsolódhat.

Az (I) általános képletű vegyületek további csoportját alkotják az (IC) általános képletű származékok és azok kvaterner származékai – a képletben

Ar jelentése az (I) általános képletnél megadott,

A' N, NH vagy N-(1–6 szénatomos alkil)-csoportot jelent,

B' –C–R⁶ vagy –C–E csoportot jelent,

D' N–E, vagy N-(1–6 szénatomos alkil)-csoportot jelent, azzal a feltétellel, hogy ha B' –C–R⁶ csoportot jelent, D' csak N–E csoport lehet, és

E és R⁶ jelentése az (I) általános képletnél megadott.

Az (I) általános képletű vegyületek tautomer módosulatait és fizikailag megkülönböztethető módosulatait (például a kristályrács eltérő felépítéséből, a szabad rotáció gátlásából, geometriai izomériából vagy intramolekuláris vagy intermolekuláris hidrogén-hídköté-

sek kialakulásából származó módosulatait) is magában foglalja. Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői optikailag aktív izomerek, illetve izomer-elegyek formájában létezhetnek. Oltalmi igényünk ezeket az izomereket, illetve izomer-elegyeket tartalmazó kompozíciókra is kiterjed.

Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselőit az I–V. táblázatban soroljuk fel. A vegyületek NMR-spektrumának jellemző adatait a VI. táblázatban közöljük. A leírásban megadott összes NMR-spektrum esetén a kémiai eltolódás-értékeket delta skálán, ppm egységekben adtuk meg.

I. táblázat
(IH) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ^y	R ^z	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H
2.	F	Cl	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H
3.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ H	H
4.	F	Cl	H	CO ₂ H	H
5.	F	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H
6.	Cl	Cl	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H
7.	H	NO ₂	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H
8.	H	CN	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H
9.	H	Cl	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H
10.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ CH ₃	H
11.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ nPr	H
12.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ nBu	H
13.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
14.	CN	Cl	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H
15.	NO ₂	Cl	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
16.	CN	Br	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
17.	NO ₂	NO ₂	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
19.	F	Cl	CH ₃	CONH ₂	Cl
20.	F	Cl	CH ₃	CONHN ⁺ (CH ₃) ₃ I [–]	Cl
21.	H	Cl	H	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
22.	H	NO ₂	H	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
23.	H	CN	H	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
24.	H	Cl	H	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
25.	H	NO ₂	H	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
26.	H	CN	H	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
27.	F	Cl	H	CO ₂ H	Cl
28.	F	Cl	H	CO ₂ CH ₃	Cl
29.	F	Cl	H	CO ₂ nPr	Cl
30.	F	Cl	H	CO ₂ nBu	Cl
31.	F	Cl	H	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
32.	F	Cl	CH ₃	CONHN(CH ₃) ₂	H

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶
40.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ H	Cl
41.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ ⁻ Na ⁺	H
42.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ CH ₃	Cl
43.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ iPr	Cl
44.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ nBu	Cl
45.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ nPr	Cl
46.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ (CH ₂) ₂ OCH ₃	Cl
47.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ N=C(CH ₃) ₂	Cl
48.	Cl	Cl	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
49.	H	CN	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
50.	Cl	CN	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl
51.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ -(p-nitro-fenil)	H
52.	F	Cl	CH ₃	CO ₂ N=C(CH ₃) ₂	H
53.	Cl	Cl	CH ₃	CO ₂ H	Cl
54.	H	CN	CH ₃	CO ₂ H	Cl
55.	Cl	CN	CH ₃	CO ₂ H	Cl

II. táblázat
(II) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ⁴	R ¹¹	R ⁶
33.	F	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H
34.	F	Cl	H	C ₂ H ₅	H
35.	F	Cl	CH ₃	CH ₃	H
36.	F	Cl	CH ₃	H	H

III. táblázat
(IK) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ⁴	R ¹¹	R ⁶
37.	CH ₃	C ₂ H ₅	H
38.	H	C ₂ H ₅	H
39.	H	C ₂ H ₅	Cl

Az (I) általános képletű vegyületek közé tartoznak még a következő származékok:
a (4) képletű 94. sz. vegyület,
az (5) képletű 95. sz. vegyület,
a (6) képletű 96. sz. vegyület,
a (7) képletű 97. sz. vegyület,
a (8) képletű 98. sz. vegyület,
a (9) képletű 99. sz. vegyület,
az (1) képletű 56. sz. vegyület,
a (2) képletű 92. sz. vegyület, és
a (3) képletű 93. sz. vegyület.

IV. táblázat
(IM) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Z
61.	CH ₃	COOEt	CF ₃	2-Cl, 6-F
62.	CH ₃	COOEt	CH ₃	2-Cl, 6-F
63.	CH ₃	COOEt	CH ₃	2-Cl
64.	CH ₃	COOEt	H	2-NO ₂
65.	CH ₃	COOEt	H	2-CN
66.	CH ₃	COOEt	H	2-Cl
67.	CH ₃	COOEt	H	2-Cl, 6-F
68.	H	COOEt	H	2-Cl, 6-F
69.	H	COOEt	CF ₃	2-Cl, 6-F
70.	H	COOEt	CF ₃	2-CN
71.	H	COOEt	CF ₃	2-Cl
72.	H	COOH	CF ₃	2-Cl, 6-F
73.	H	CONH ₂	CF ₃	2-Cl, 6-F
74.	H	CONHEt	CF ₃	2-Cl, 6-F
100.	CH ₃	COOEt	CN	2-Cl, 6-F
102.	CH ₃	COOMe	CN	2-Cl, 6-F
103.	CH ₃	COOiPr	CN	2-Cl, 6-F
104.	H	COOMe	CN	2-Cl, 6-F
108.	H	COOEt	CF ₃	2-NO ₂

V. táblázat
(IN) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Z
75.	Me	COOEt	CF ₃	2-Cl, 6-F
76.	Me	COOH	CF ₃	2-Cl, 6-F
77.	Me	COOEt	Me	2-Cl, 6-F
78.	Me	COOEt	Me	2-Cl
79.	Me	COOEt	H	2-NO ₂
80.	Me	COOEt	H	2-CN
81.	Me	COOEt	H	2-Cl
82.	Me	COOEt	H	2-Cl, 6-Cl
83.	H	COOEt	H	2-Cl, 6-F
84.	H	COOEt	CF ₃	2-Cl, 6-F
85.	H	COOEt	CF ₃	2-CN
86.	H	COOEt	CF ₃	2-Cl
87.	H	COOH	CF ₃	2-Cl, 6-F
88.	H	CONH ₂	CF ₃	2-Cl, 6-F
89.	H	CONHEt	CF ₃	2-Cl, 6-F
90.	H	CONEt ₂	CF ₃	2-Cl, 6-F
91.	H	CONH	CF ₃	2-Cl, 6-F
101.	CH ₃	COOEt	CN	2-Cl, 6-F

A vegyület sorszáma	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Z
105.	CH ₃	COOMe	CN	2-Cl, 6-F
106.	CH ₃	COOiPr	CN	2-Cl, 6-F
107.	CH ₃	COOszekBu	CN	2-Cl, 6-F
109.	H	COOEt	CF ₃	2-Cl, 6-Cl

VI. táblázat

A vegyület sorszáma	NMR-spektrum adatai
1.	(CDCl ₃) 1,15 (t, 3H), 1,88 (d, 3H), 4,14 (q, 2H), 5,18 (q, 1H), 6,77 (s, 1H), 6,86 (dd, 1H), 7,41 (dd, 1H), 7,61 (s, 1H), 7,68 (d, 1H), 8,00 (s, 1H)
2.	(CDCl ₃) 1,22 (t, 3H), 4,19 (t, 2H), 5,04 (s, 2H), 6,70 (s, 1H), 6,86 (dd, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,61 (s, 1H), 7,69 (d, 1H), 8,01 (s, 1H)
3.	(DMSO) 1,51 (dd, 3H), 5,41 (q, 1H), 6,88 (dd, 1H), 7,14 (s, 1H), 7,73 (d, 1H), 8,02 (m, 3H)
4.	(DMSO) 5,11 (s, 2H), 6,91 (dd, 1H), 7,17 (s, 1H), 7,75 (d, 1H), 8,01 (m, 3H)
5.	(CDCl ₃) 3,73 (s, 3H), 5,07 (s, 2H), 6,71 (s, 1H), 6,86 (dd, 1H), 7,62 (s, 1H), 7,69 (d, 1H), 8,01 (s, 1H)
6.	(CDCl ₃) 1,11 (t, 3H), 1,88 (d, 3H), 4,13 (q, 2H), 5,15 (q, 1H), 6,65 (s, 1H), 6,80 (dd, 1H), 7,66 (d, 1H), 7,70 (s, 2H), 7,99 (s, 1H)
7.	(CDCl ₃) 1,17 (t, 3H), 1,91 (d, 3H), 4,17 (q, 2H), 5,24 (q, 1H), 6,94 (dd, 1H), 7,07 (d, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,70 (dd, 1H), 7,79 (d, 1H), 8,09 (s, 1H), 8,25 (s, 1H)
8.	(CDCl ₃) 1,18 (t, 3H), 1,91 (d, 3H), 4,16 (q, 2H), 5,26 (q, 1H), 6,92 (m, 2H), 7,17 (s, 1H), 7,68 (dd, 1H), 7,81 (d, 1H), 7,95 (s, 1H), 8,09 (s, 1H)
9.	(CDCl ₃) 1,16 (t, 3H), 1,89 (d, 3H), 4,15 (q, 2H), 5,21 (q, 1H), 6,89 (dd, 1H), 6,96 (d, 1H), 6,99 (s, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,73 (m, 2H), 8,04 (s, 1H)
10.	(CDCl ₃) 1,89 (d, 3H), 3,68 (s, 3H), 5,20 (q, 1H), 6,78 (s, 1H), 6,84 (dd, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,61 (s, 1H), 7,68 (d, 1H), 8,01 (s, 1H)
11.	(CDCl ₃) 0,74 (t, 3H), 1,50 (m, 2H), 1,89 (d, 3H), 4,02 (t, 2H), 5,18 (q, 1H), 6,78 (s, 1H), 6,84 (dd, 1H), 7,41 (dd, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,68 (d, 1H), 8,00 (s, 1H)
12.	(CDCl ₃) 0,80 (t, 3H), 1,15 (m, 3H), 1,45 (m, 2H), 1,89 (d, 3H), 4,06 (t, 2H), 5,16 (q, 1H), 6,78 (s, 1H), 6,84 (dd, 1H), 7,41 (dd, 1H), 7,61 (s, 1H), 7,67 (d, 1H), 8,00 (s, 1H)
13.	(CDCl ₃) 1,15 (t, 3H), 1,86 (d, 3H), 4,15 (q, 2H), 4,09 (q, 1H), 6,71 (s, 1H), 6,90 (dd, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,63 (m, 2H)

A vegyület sorszáma	NMR-spektrum adatai
5	14. (CDCl ₃) 1,15 (t, 3H), 1,89 (d, 3H), 4,15 (q, 2H), 5,20 (q, 1H), 6,81 (m, 2H), 7,70 (d, 1H), 7,90 (s, 1H), 8,01 (m, 2H)
	15. (CDCl ₃) 1,14 (t, 3H), 1,88 (d, 3H), 4,13 (q, 2H), 5,17 (q, 1H), 6,78 (m, 2H), 7,67 (d, 1H), 8,03 (m, 2H), 8,18 (s, 1H)
10	16. (CDCl ₃) 1,14 (t, 3H), 1,88 (d, 3H), 4,13 (q, 2H), 5,19 (q, 1H), 6,81 (m, 2H), 7,71 (d, 1H), 7,95 (s, 1H), 8,02 (s, 1H), 8,17 (s, 1H)
	17. (CDCl ₃) 1,14 (t, 3H), 1,87 (d, 3H), 4,14 (q, 2H), 5,19 (q, 1H), 6,78 (dd, 1H), 6,85 (s, 1H), 7,69 (d, 1H), 8,02 (s, 1H), 7,44 (s, 1H)
15	19. (CDCl ₃) 1,86 (d, 3H), 5,01 (q, 1H), 5,39 (szs, 1H), 6,34 (szs, 1H), 6,72 (s, 1H), 6,95 (dd, 1H), 7,45 (dd, 1H), 7,63 (s, 1H), 7,72 (d, 1H), 8,09 (s, 1H)
20	20. (DMSO-d ₆) 1,66 (d, 3H), 3,52 (s, 9H), 5,35 (q, 1H), 6,93 (dd, 1H), 7,14 (s, 1H), 7,80 (d, 1H), 8,10 (m, 3H)
	21. (CDCl ₃) 1,21 (t, 3H), 4,20 (q, 2H), 5,08 (s, 2H), 6,92 (m, 2H), 6,99 (d, 1H), 7,44 (dd, 1H), 7,75 (m, 2H), 8,06 (s, 1H)
25	22. (CDCl ₃) 1,26 (t, 3H), 4,22 (q, 2H), 5,10 (s, 2H), 6,95 (dd, 1H), 7,06 (m, 2H), 7,70 (dd, 1H), 7,80 (d, 1H), 8,08 (s, 1H), 8,25 (s, 1H)
	23. (CDCl ₃) 1,26 (t, 3H), 4,22 (q, 2H), 5,12 (s, 2H), 6,95 (m, 3H), 7,12 (s, 1H), 7,69 (dd, 1H), 7,82 (d, 1H), 7,94 (s, 1H), 8,09 (s, 1H)
30	24. (CDCl ₃) 1,24 (t, 3H), 4,20 (q, 2H), 4,99 (s, 2H), 6,85 (s, 1H), 6,95 (dd, 1H), 7,03 (d, 1H), 7,48 (dd, 1H), 7,69 (d, 1H), 7,78 (s, 1H)
35	25. (CDCl ₃) 1,27 (t, 3H), 4,12 (q, 2H), 5,04 (s, 2H), 7,00 (dd, 1H), 7,04 (s, 1H), 7,10 (d, 1H), 7,74 (d, 2H), 8,28 (s, 1H)
	26. (CDCl ₃) 1,27 (t, 3H), 4,13 (q, 2H), 5,04 (s, 2H), 6,93 (d, 1H), 7,02 (dd, 1H), 7,09 (s, 1H), 7,70 (dd, 1H), 7,76 (d, 1H), 7,95 (s, 1H)
40	27. (DMSO-d ₆) 5,12 (s, 2H), 7,00 (dd, 1H), 7,22 (s, 1H), 7,62 (d, 1H), 7,98 (m, 2H)
	28. (CDCl ₃) 3,74 (s, 3H), 4,99 (s, 2H), 6,66 (d, 1H), 6,91 (dd, 1H), 7,44 (dd, 1H), 7,64 (s + d, 2H)
45	29. (CDCl ₃) 0,82 (t, 3H), 1,58 (m, 2H), 4,09 (t, 2H), 4,97 (s, 2H), 6,65 (s, 1H), 6,99 (dd, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,63 (s + d, 2H)
50	30. (CDCl ₃) 0,86 (t, 3H), 1,25 (m, 3H), 1,54 (m, 3H), 4,12 (q, 2H), 4,98 (s, 2H), 6,66 (s, 1H), 6,91 (dd, 1H), 7,44 (dd, 1H), 7,64 (s + d, 2H)
	31. (CDCl ₃) 1,22 (t, 3H), 4,19 (q, 2H), 4,96 (s, 2H), 6,66 (s, 1H), 6,91 (dd, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,62 (s + d, 2H)
55	32. (CDCl ₃) 1,75 (d, 6H), 1,80 (d, 2,4H), 2,48 (s, 6H), 6,11 (s, 0,2H), 5,01 (q, 0,8H), 5,71 (q, 0,2H), 6,69 (s, 0,8H), 6,87 (dd, 0,2H), 6,97 (dd, 0,8H), 7,46 (dd, 1H), 7,62 (s, 1H), 7,66 (dd, 0,2H), 7,73 (d, 0,8H), 8,0 (s, 0,2H), 8,09 (s, 0,8H)
60	

A vegyület sorszáma	NMR-spektrum adatai
33.	(CDCl ₃) 1,24 (t, 3H), 1,89 (d, 3H), 4,19 (q, 2H), 5,27 (q, 1H), 6,78 (s, 1H), 7,01 (dd, 1H), 7,39 (dd, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,68 (d, 1H), 8,04 (s, 1H)
34.	(CDCl ₃) 1,28 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 5,11 (s, 2H), 6,78 (s, 1H), 7,0 (dd, 1H), 7,40 (dd, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,99 (s, 1H)
35.	(CDCl ₃) 1,90 (d, 3H), 3,73 (s, 3H), 5,29 (q, 1H), 7,01 (dd, 1H), 7,40 (dd, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,66 (d, 1H), 8,03 (s, 1H)
36.	(DMSO-d ₆) 1,69 (d, 3H), 5,28 (q, 1H), 6,77 (s, 1H), 6,91 (dd, 1H), 7,75 (d, 1H), 7,99 (s + d, 2H), 8,41 (s, 1H)
37.	(CDCl ₃) 1,16 (t, 3H), 1,80 (d, 3H), 4,16 (q, 2H), 6,98 (dd, 1H), 5,26 (q, 1H), 7,24 (s, 1H), 7,78 (d, 1H), 8,0 (s, 1H), 8,06 (s, 1H), 8,26 (s, 1H)
38.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 4,21 (q, 2H), 5,12 (s, 2H), 7,00 (dd, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,80 (d, 1H), 8,02 (s, 1H), 8,09 (s, 1H), 8,27 (s, 1H)
39.	(CDCl ₃) 1,24 (t, 3H), 4,21 (q, 2H), 5,04 (s, 2H), 7,05 (dd, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,74 (d, 1H), 8,0 (s, 1H), 8,25 (s, 1H)
40.	(DMSO-d ₆) 1,64 (d, 3H), 5,61 (q, 1H), 7,05 (dd, 1H), 7,28 (d, 1H), 7,66 (d, 1H), 8,04 (m, 2H)
41.	(D ₂ O) 1,52 (d, 1H), 4,80 (q, 1H), 6,60 (dd, 1H), 6,68 (s, 1H), 7,33 (d, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,84 (s, 1H)
42.	(CDCl ₃) 1,86 (d, 3H), 3,68 (s, 3H), 5,11 (q, 1H), 6,72 (s, 1H), 6,89 (dd, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,62 (m, 2H)
43.	(CDCl ₃) 1,10 (dd, 6H), 4,98 (m, 1H), 5,06 (d, 1H), 6,70 (d, 1H), 6,91 (dd, 1H), 7,42 (dd, 1H), 7,62 (m, 2H)
44.	(CDCl ₃) 0,80 (t, 3H), 1,15 (m, 2H), 1,46 (m, 2H), 1,87 (d, 3H), 4,06 (t, 2H), 5,09 (q, 1H), 6,72 (d, 1H), 6,89 (dd, 1H), 7,44 (dd, 1H), 7,62 (m, 2H)
45.	(CDCl ₃) 0,74 (t, 3H), 1,50 (m, 2H), 1,88 (d, 3H), 4,03 (t, 2H), 5,10 (q, 1H), 6,71 (d, 1H), 6,90 (dd, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,62 (m, 2H)
46.	(CDCl ₃) 1,88 (d, 3H), 3,25 (s, 3H), 3,48 (m, 2H), 4,24 (m, 2H), 5,15 (q, 1H), 6,75 (s, 1H), 6,89 (dd, 1H), 7,44 (d, 1H), 7,61 (m, 2H)
47.	(CDCl ₃) 1,56 (s, 3H), 1,96 (s + d, 6H), 5,23 (q, 1H), 6,76 (d, 1H), 6,92 (dd, 1H), 7,44 (dd, 1H), 7,63 (m, 2H)
48.	(CDCl ₃) 1,14 (t, 3H), 1,86 (d, 3H), 4,13 (q, 2H), 5,08 (q, 1H), 6,60 (d, 1H), 6,85 (dd, 1H), 7,63 (d, 1H), 7,72 (s, 2H)
49.	(CDCl ₃) 1,20 (t, 3H), 1,91 (d, 3H), 1,16 (q, 2H), 5,18 (q, 1H), 6,94 (d, 1H), 6,99 (dd, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,71 (dd, 1H), 7,76 (d, 1H), 7,96 (s, 1H)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

A vegyület sorszáma	NMR-spektrum adatai
50.	(CDCl ₃) 1,14 (t, 3H), 1,86 (d, 3H), 4,14 (q, 2H), 5,10 (q, 1H), 6,76 (d, 1H), 6,85 (dd, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,91 (s, 1H), 8,00 (d, 1H)
51.	(CDCl ₃) 2,01 (d, 3H), 5,45 (q, 1H), 6,88 (m, 2H), 7,43 (dd, 1H), 7,62 (s, 1H), 7,69 (q, 4H), 7,72 (d, 1H), 8,06 (s, 1H)
52.	(CDCl ₃) 1,50 (s, 3H), 1,92 (s, 3H), 1,98 (d, 3H), 5,30 (q, 1H), 6,80 (s, 1H), 6,86 (dd, 1H), 7,42 (dd, 1H), 7,61 (s, 1H), 7,68 (d, 1H), 8,01 (s, 1H)
53.	(CDCl ₃) 1,86 (d, 3H), 5,11 (q, 1H), 6,62 (d, 1H), 6,86 (dd, 1H), 7,62 (d, 1H), 7,72 (s, 2H)
54.	(CDCl ₃) 1,92 (d, 3H), 5,22 (q, 1H), 6,94 (d, 1H), 6,99 (dd, 1H), 7,13 (s, 1H), 7,72 (dd, 1H), 7,75 (d, 1H), 7,96 (d, 1H)
55.	(CDCl ₃) 1,89 (d, 3H), 5,14 (q, 1H), 6,76 (s, 1H), 6,86 (dd, 1H), 6,65 (d, 1H), 7,90 (s, 1H), 8,00 (s, 1H)
56.	(DMSO-d ₆) 1,54 (d, 3H), 3,14 (s, 3H), 5,39 (q, 1H), 6,86 (dd, 1H), 7,08 (s, 1H), 7,73 (d, 1H), 7,98 (m, 2H), 8,05 (s, 1H)
61.	(CDCl ₃) 1,18 (t, 3H), 1,82 (d, 3H), 4,20 (q, 2H), 5,35 (q, 1H), 7,19 (m, 2H), 7,39 (m, 2H), 7,60 (s, 1H)
62.	(CDCl ₃) 1,15 (t, 3H), 1,75 (d, 3H), 2,6 (s, 3H), 4,15 (q, 2H), 5,05 (q, 1H), 6,8 (dd, 1H), 6,9 (d, 1H), 7,4 (dd, 1H), 7,6 (d + s, 2H)
63.	(CDCl ₃) 1,2 (t, 3H), 1,85 (d, 3H), 2,65 (s, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,1 (q, 1H), 6,85 (d, 1H), 6,95 (dd, 1H), 7,3 (d, 1H), 7,4 (dd + d, 2H), 7,7 (s, 1H)
64.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 1,95 (d, 3H), 4,25 (q, 2H), 5,15 (q, 1H), 7,0 (d, 1H), 7,1 (dd, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,55 (d, 1H), 7,65 (dd, 1H), 8,15 (s, 1H), 8,25 (d, 1H)
65.	(CDCl ₃) 1,4 (t, 3H), 2,05 (d, 1H), 4,35 (q, 2H), 5,3 (1H), 7,0 (d, 1H), 7,2 (dd, 1H), 7,6 (d, 1H), 7,7 (d, 1H), 7,8 (dd, 1H), 8,05 (d, 1H), 8,3 (s, 1H)
66.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 1,9 (d, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,15 (q, 1H), 6,9 (d, 1H), 7,05 (dd, 1H), 7,4 (dd + d, 2H), 7,5 (d, 1H), 7,75 (d, 1H), 8,15 (s, 1H)
67.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 1,9 (d, 2H), 4,2 (q, 2H), 5,1 (q, 1H), 7,05 (dd + d, 2H), 7,3 (d, 1H), 7,7 (s, 2H), 8,05 (s, 1H)
68.	(CDCl ₃) 1,3 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 5,1 (s, 2H), 7,1 (dd, 1H), 7,2 (d, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,4 (dd, 1H), 7,6 (s, 1H), 7,9 (s, 1H)
69.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 5,0 (s, 2H), 7,25 (m, 2H), 7,325 (d, 1H), 7,4 (dd, 1H), 7,0 (s, 1H)
70.	(CDCl ₃) 1,3 (t, 3H), 4,3 (q, 2H), 5,05 (s, 2H), 6,9 (d, 1H), 7,275 (dd, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,7 (m, 2H), 7,95 (d, 1H)

A vegyület sorszáma	NMR-spektrum adatai
71.	(CDCl ₃) 1,3 (t, 3H), 4,275 (q, 2H), 5,05 (s, 2H), 6,925 (d, 1H), 7,225 (dd, 1H), 7,4 (m, 2H), 7,525 (d, 1H), 7,75 (d, 1H)
72.	(CDCl ₃) 3,4–4,2 (széles púp, 1H), 5,0 (s, 2H), 5,0 (s, 2H), 7,225 (m, 2H), 7,4 (m, 2H), 7,6 (s, 1H)
73.	op.: 250,2–252,2 °C; m ⁺ = 454
74.	(CDCl ₃) 1,1 (t, 3H), 3,3 (kvintett, 2H), 4,9 (s, 2H), 5,45 (d, 1H), 7,25 (m, 2H), 7,4 (m, 2H), 7,6 (s, 1H)
75.	(CDCl ₃) 1,13 (t, 3H), 1,80 (d, 3H), 4,18 (q, 2H), 5,30 (q, 1H), 6,95 (m, 2H), 7,40 (dd, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,81 (d, 1H)
76.	(DMSO) 1,60 (d, 3H), 5,38 (q, 1H), 7,04 (dd, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,80 (d, 1H), 8,01 (m, 2H)
77.	(CDCl ₃) 1,2 (t, 3H), 1,8 (d, 3H), 2,6 (s, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,01 (q, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,04 (dd, 1H), 7,6 (s, 1H)
78.	(CDCl ₃) 1,2 (t, 3H), 1,8 (d, 3H), 2,65 (t, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,1 (q, 1H), 6,85 (d, 1H), 6,95 (dd, 1H), 7,1 (d, 1H), 7,4 (dd, 1H), 7,7 (d + s, 2H)
79.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 1,9 (d, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,1 (q, 1H), 7,05 (dd + d, 2H), 7,2 (d, 1H), 7,7 (dd, 1H), 7,85 (dd, 1H), 8,15 (s, 1H), 8,25 (d, 1H)
80.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 1,9 (d, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,1 (q, 1H), 6,9 (d, 1H), 7,05 (dd, 1H), 7,2 (d, 1H), 7,7 (dd, 1H), 7,85 (d, 1H), 7,95 (d, 1H), 8,15 (s, 1H)
81.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 1,9 (d, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,05 (q, 1H), 6,9 (d, 1H), 7,0 (dd, 1H), 7,1 (d, 1H), 7,4 (dd, 1H), 7,75 (d, 1H), 7,85 (d, 1H), 8,1 (s, 1H)
82.	(CDCl ₃) 1,2 (t, 3H), 1,85 (d, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,0 (q, 1H), 6,8 (dd + d, 2H), 7,7 (m, 1H), 8,05 (s, 1H)
83.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 4,8 (s, 1H), 6,85 (d, 1H), 6,9 (dd, 1H), 7,4 (dd, 1H), 7,6 (s, 1H), 7,75 (d, 1H), 7,9 (s, 1H)
84.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 4,95 (s, 2H), 6,85 (d, 1H), 7,0 (dd, 1H), 7,425 (dd, 1H), 7,6 (s, 1H), 7,85 (d, 1H)
85.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 5,0 (s, 2H), 6,9 (d, 1H), 7,15 (m, 2H), 7,7 (dd, 1H), 7,95 (m, 2H)
86.	(CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 4,975 (s, 2H), 6,95 (d, 1H), 7,025 (d, 1H), 7,125 (dd, 1H), 7,45 (dd, 1H), 7,75 (d, 1H), 7,9 (d, 1H)
87.	(CDCl ₃) 4,8–5,2 (széles, 1H), 4,9 (s, 2H), 6,875 (d, 1H), 7,0 (dd, 1H), 7,425 (dd, 1H), 7,6 (s, 1H), 7,825 (d, 1H)
88.	M ⁺ = 455; MH ⁺ = 456; op.: 236,7–237,7 °C
89.	(CDCl ₃) 1,05 (t, 3H), 3,25 (q, 2H), 4,85 (s, 2H), 5,45 (t, 1H), 6,875 (d, 1H), 7,1 (dd, 1H), 7,42 (dd, 1H), 7,6 (s, 1H), 7,85 (d, 1H)

A vegyület sorszáma	NMR-spektrum adatai
5	90. (CDCl ₃) 1,1 (t, 3H), 1,25 (t, 3H), 3,4 (q, 4H), 5,0 (s, 2H), 6,85 (d, 1H), 6,92 (dd, 1H), 7,4 (dd, 1H), 7,55 (s, 1H), 7,8 (d, 1H)
	91. (CDCl ₃) 5,025 (s, 2H), 6,95 (m, 2H), 7,1 (t, 1H), 7,3 (m, 3H), 7,47 (d, 2H), 7,55 (s, 1H), 7,8 (d, 1H), 9,35 (s, 1H)
10	92. op.: 166,1–167,5 °C
	93. op.: 135–136,1 °C
	94. op.: 123,2–128,6 °C
15	95. (CDCl ₃) 1,1 (t, 3H), 1,5 (d, 3H), 3,95–4,2 (m, 3H), 6,9 (dd, 1H), 7,0 (d, 1H), 7,5 (d, 1H), 7,95 (d + s, 2H)
	96. (CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 1,9 (d, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,15 (q, 1H), 7,15 (dd, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,65 (d, 1H), 8,00 (d, 1H), 8,15 (s, 1H), 8,25 (d, 1H)
20	97. (CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 5,05 (s, 2H), 7,3 (dd, 1H), 7,425 (d, 1H), 7,725 (d, 1H), 8,0 (d, 1H), 8,25 (s, 1H)
	98. (CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 1,9 (d, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,1 (q, 1H), 7,1 (dd, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,85 (d, 1H), 8,0 (d, 1H), 8,15 (s, 1H), 8,25 (s, 1H)
25	99. (CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,0 (s, 2H), 7,2 (m, 2H), 7,95 (d, 1H), 8,0 (d, 1H), 8,25 (s, 1H)
30	100. (CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 1,95 (d, 3H), 4,25 (q, 2H), 5,4 (q, 1H), 7,15 (d, 1H), 7,27 (dd, 1H), 7,44 (dd×2, 2H), 7,62 (s, 1H)
	101. (CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 1,9 (d, 3H), 4,25 (q, 2H), 5,35 (q, 1H), 6,92 (d, 1H), 7,02 (dd, 1H), 7,62 (s, 1H), 7,45 (dd, 1H), 7,8 (d, 1H)
35	102. (CDCl ₃) 1,95 (d, 3H), 3,8 (s, 3H), 8,45 (q, 1H), 7,15 (d, 1H), 7,20 (dd, 1H), 7,45 (d, 2H), 7,63 (s, 1H)
	103. (CDCl ₃) 1,17 (d, 3H), 1,28 (d, 3H), 1,95 (d, 3H), 5,1 (q, 1H), 5,35 (q, 1H), 7,15 (d, 1H), 7,25 (dd, 1H), 7,42 (d, 2H), 7,63 (s, 1H)
40	104. (CDCl ₃) 3,85 (s, 3H), 5,1 (s, 2H), 7,18 (s, 1H), 7,3 (d, 2H), 7,45 (dd, 1H), 7,63 (s, 1H)
	105. (CDCl ₃) 1,93 (d, 3H), 3,8 (s, 3H), 5,35 (q, 1H), 6,93 (d, 1H), 7,02 (dd, 1H), 7,45 (dd, 1H), 7,63 (s, 1H), 7,8 (d, 1H)
45	106. (CDCl ₃) 1,15 (d, 3H), 1,25 (d, 3H), 1,9 (d, 3H), 5,06 (q, 1H), 5,3 (q, 1H), 6,9 (d, 1H), 7,03 (dd, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,63 (s, 1H), 7,8 (d, 1H)
50	107. (CDCl ₃) 0,85–0,65 (2×t, 3H), 1,1–1,2 (2×d, 3H), 1,4–1,6 (m, 2H), 1,9 (q, 3H), 4,9 (m, 1H), 5,3 (q, 1H), 6,9 (m, 1H), 7,02 (m, 1H), 7,45 (dd, 1H), 7,65 (s, 1H), 7,8 (d, 1H)
55	108. (CDCl ₃) 1,3 (t, 3H), 4,3 (q, 2H), 5,08 (s, 2H), 7,02 (d, 1H), 7,25 (dd, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,77 (dd, 1H), 8,35 (d, 1H)
60	109. (CDCl ₃) 1,25 (t, 3H), 4,2 (q, 2H), 4,9 (s, 2H), 6,8 (d, 1H), 6,95 (dd, 1H), 7,7 (s, 2H), 7,82 (d, 1H)

Az (I) általános képletű vegyületeket a következő módszerekkel állíthatjuk elő:

a) a (II') általános képletű vegyületeket – a képletben A, B és D jelentése az (I) általános képletnél megadott és J –OH csoportot jelent – adott esetben bázis jelenlétében (III) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben Ar jelentése az (I) általános képletnél megadott és Z kilépő csoportot jelent –; vagy

b) a (XLI) általános képletű vegyületeket – a képletben Ar jelentése az (I) általános képletnél megadott, és A'', B'' és D'' egymástól függetlenül N, NR², NH, CR⁶, CH vagy CHR⁶ csoportot jelent, azzal a feltétellel, hogy A'', B'' és D'' közül kettő N, NR² vagy NH csoportot jelent, és A'', B'' és D'' legalább egyike hidrogénatomot hordozó csoport – szerves oldószerben, bázis jelenlétében (VII) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben R³, R⁴ és R⁵ jelentése az (I) általános képletnél megadott és Z kilépő csoportot jelent –; vagy

c) a (XLII) általános képletű vegyületeket – a képletben Ar, R³, R⁴ és R⁵ jelentése az (I) általános képletnél megadott, és R³⁰ hidrogénatomot vagy rövid szénláncú alkilcsoportot jelent – vízelvonó szer jelenlétében ciklizáljuk.

A fenti módszereket a következőkben részletesebben ismertetjük.

Az (IA) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (II) általános képletű vegyületeket – a képletben V, R³, R⁴ és R⁵ jelentése az (IA) általános képletnél megadott – adott esetben bázis jelenlétében (III) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben Ar jelentése az (I) általános képletnél megadott és Z kilépő csoportot jelent.

Z kilépő csoportként például szulfonátcsoportot, így metán-szulfonát vagy p-toluol-szulfonát-csoportot, vagy halogénatomot, így fluor-, bróm- vagy klóratomot jelenthet.

A reakcióban bázisként például nátrium-hidridet, alkálifém-karbonátokat és alkálifém-hidroxidokat használhatunk.

A reakciót előnyösen szerves oldószer, így dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid, rövid szénláncú alkohol vagy rövid szénláncú keton jelenlétében végezzük. A reakció hőmérséklete közepes érték, például 20–120 °C, rendszerint 100–110 °C lehet.

A (II) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (IV) általános képletű vegyületeket – a képletben V, R³, R⁴, R⁵ jelentése az (IA) általános képletnél megadott – salétromsavval diazotáljuk, majd a diazóniumsót vizes savas hidrolízisnek vetjük alá. A reakciót például a J. Org. Chem. 42 (12), 2053 (1977) közleményben leírtak szerint végezhetjük.

Azokat a (II) általános képletű vegyületeket, amelyekben V cianocsoporttól eltérő csoportot jelent, úgy is előállíthatjuk, hogy a (IV) általános képletű vegyületeket 6,8–8,4 bar nyomáson, 150–170 °C-on vízzel és kénsavval reagáltatjuk. A reakciót például a J. Chem., Soc. 2412 (1955) közleményben leírtak szerint végezhetjük.

A (II) általános képletű vegyületek újak.

A (IV) általános képletű vegyületeket az (V) általá-

nos képletű nitrovegyületek – a képletben V, R³, R⁴ és R⁵ jelentése az (IA) általános képletnél megadott – redukálásával állíthatjuk elő.

Az (V) általános képletű vegyületeket ismert módon, szokásos redukálószerrel felhasználásával redukálhatjuk. Redukálószerként például sósav és nátrium-ditionit vagy ón elegyét, vas és sósav elegyét, izopropanol jelenlétében redukált vas és sósav elegyét, vagy csontszénre felvitt palládium katalizátor jelenlétében hidrogént használhatunk. A reakciót előnyösen szerves oldószer, például rövid szénláncú alkohol vagy vizes alkanol jelenlétében, rendszerint 20–90 °C-on végezzük.

A (IV) általános képletű vegyületek újak.

Az (V) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (VI) általános képletű vegyületeket – a képletben V jelentése az (IA) általános képletnél megadott – (VII) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben X, R³, R⁴ és R⁵ jelentése az (IA) általános képletnél megadott és Z kilépő csoportot (például a korábbiakban felsorolt kilépő csoportokat) jelent. A reakciót oldószer, például dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid vagy rövid szénláncú alkil-ketonok és bázis, így nátrium-hidrid, alkálifém-karbonátok vagy alkálifém-hidroxidok jelenlétében, 20–80 °C-on hajtjuk végre.

Az (V) általános képletű vegyületek újak.

A (III), (VI) és (VII) általános képletű vegyületek ismertek, vagy ismert módszerekkel állíthatók elő ismert kiindulási anyagokból.

Azokat az (IA) általános képletű vegyületeket, amelyekben az Ar–W-csoport a 6-ostól eltérő helyzetben kapcsolódik az indazolgyűrűhöz, a (VI) általános képletű vegyületek megfelelő nitro-analógjaiból kiindulva is előállíthatók. Ezeket az analógokat ismert módszerekkel állíthatjuk elő.

Azokat az (IA) általános képletű vegyületeket, amelyekben V az indazolgyűrű 3-as helyzetéhez kapcsolódó hidrogénatomot jelent, és az Ar–O-csoport az indazolgyűrű 6-os helyzetéhez kapcsolódik, úgy is előállíthatjuk, hogy a (IX) általános képletű vegyületeket – a képletben Ar jelentése az (IA) általános képletnél megadott – (VII) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk. A reakciót oldószerben, így dimetil-formamidban, dimetil-szulfoxidban, rövid szénláncú alkoholban vagy rövid szénláncú alkanonban, 60–100 °C-on, bázis, így nátrium-hidrid, alkálifém-karbonát vagy alkálifém-hidroxid jelenlétében hajtjuk végre.

A (IX) általános képletű vegyületeket az (X) általános képletű vegyületek – a képletben Ar jelentése az (IA) általános képletnél megadott és R²⁴ rövid szénláncú alkilcsoportot jelent – dezacilezésével állíthatjuk elő.

A (IX) általános képletű vegyületek újak.

A (X) általános képletű vegyületeket Jacobson-reakcióval [C. Ruchardt és V. Hassmann: Synthesis 375, 1972; F. Trondlin, R. Werner és C. Ruchardt: Ber. 111, 367 (1978)] állíthatjuk elő a (XI) általános képletű vegyületekből – a képletben Ar jelentése az (IA) általános képletnél megadott. A reakciót oldószer, így benzol vagy toluol jelenlétében, 80–110 °C-on végezzük.

A (X) általános képletű vegyületek újak.

A (XI) általános képletű vegyületeket a (XII) általános képletű vegyületek – a képletben Ar jelentése az (IA) általános képletnél megadott – redukálásával állíthatjuk elő.

A redukálást szakember számára ismert körülmények között, hagyományos redukálószerrel felhasználásával végezhetjük. Redukálószerként például sósav és nátrium-ditionit vagy ón elegyét, vas és sósav elegyét, izopropanol jelenlétében redukált vas és sósav elegyét, vagy csontszénre felvitt palládium katalizátor jelenlétében hidrogént használunk. A reakciót előnyösen szerves oldószer, például rövid szénláncú alkanol vagy vizes alkanol jelenlétében, rendszerint 20–90 °C-on végezzük.

A 4-(2,4-diklór-fenoxi)-2-metil-anilintól eltérő (XI) általános képletű vegyületek újak.

A (XII) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (III) általános képletű vegyületeket 4-metil-3-nitro-fenollal (ismert vegyület) reagáltatjuk. A reakciót oldószerben, így dimetil-formamidban, dimetil-szulfoxidban vagy rövid szénláncú alkanonban, 90–120 °C-on, bázis, így nátrium-hidrid, alkálifém-karbonát vagy alkálifém-hidroxid jelenlétében végezzük.

A 2-(2,4-diklór-fenoxi)-2-metil-nitro-benzoltól eltérő (XII) általános képletű vegyületek újak.

A fentiekhez hasonlóan állíthatjuk elő a megfelelő 5-aril-indazol-vegyületeket a megfelelő kiindulási anyagokból.

Az (IB) általános képletű vegyületeket – a képletben Ar és V jelentése az (IA) általános képletnél megadott, de V nem jelenthet trifluor-metil-csoportot, R^{25} pedig $-\text{CH}_2\text{COOR}^{11}$ vagy $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}^{11}$ általános képletű csoportot jelent, amelyekben R^{11} jelentése az (IA) általános képletnél megadott – úgy állíthatjuk elő, hogy a (IIB) általános képletű vegyületeket – a képletben R^{25} jelentése a fenti – (III) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk.

A (IIB) általános képletű vegyületeket például Fucher és Tafel módszerével (Ann. 227, 1885, 303) állíthatjuk elő. Az eljárást az 1. reakcióvázlaton szemlélítjük.

Az 1. reakcióvázlaton bemutatott eljárás szerint az R^{25} helyén $-\text{CH}_2\text{COOH}$ csoportot tartalmazó (IIB) általános képletű vegyületet a (XIII) képletű vegyület demetilezésével állítjuk elő. Demetilezőszerként például bór-tribromidot használunk, és a reakciót diklór-metános közegben, –70 °C és –50 °C közötti hőmérsékleten végezzük. Kívánt esetben a kapott terméket a megfelelő $R^{11}-\text{OH}$ általános képletű alkohollal észte-
rezzük.

A (XIII) általános képletű vegyület előállítása során a (XIV) képletű vegyületet vizes nátrium- vagy kálium-hidroxid oldatban, 0–20 °C-on levegővel reagáltatva ciklizáljuk.

A (XIV) képletű vegyületet úgy állíthatjuk elő, hogy a (XV) képletű vegyületet a megfelelő aminná redukáljuk, a kapott amint nátrium-nitrítal és tömény vizes sósavoldattal diazotáljuk, és a kapott diazónium-vegyületet redukáljuk. Az utóbbi lépésben redukáló-

szerként például ón(II)-klorid és sósav elegyét vagy nátrium-szulfát és kén-dioxid elegyét használhatjuk.

A (XV) képletű vegyületet úgy állíthatjuk elő, hogy a (XVI) képletű vegyületet 150–180 °C-on ecetsav-anhidriddel és nátrium-acetáttal reagáltatjuk.

A (XVI) képletű vegyület ismert anyag.

Az előzőekben ismertetett eljárással olyan (IB) általános képletű vegyületeket állíthatunk elő, amelyekben V hidrogénatomot jelent. A V helyén hidrogénatomtól eltérő csoportot tartalmazó (IB) általános képletű vegyületeket ismert módon alakíthatjuk ki a V helyén hidrogénatomot tartalmazó származékokból. Így például a V helyén hidrogénatomot tartalmazó (IB) általános képletű vegyületeket rövid szénláncú alkil-halogenidekkel (például metil-jodiddal) vagy rövid szénláncú alkil-szulfátokkal (például dimetil-szulfáttal vagy dietil-szulfáttal) reagáltatva a megfelelő, V helyén rövid szénláncú alkilcsoportot tartalmazó (IB) általános képletű vegyületeket állíthatjuk elő.

Az előzőekben ismertetett eljárással olyan (IB) általános képletű vegyületeket állíthatunk elő, amelyekben $R^{25}-\text{CH}_2\text{COOR}^{11}$ általános képletű csoportot jelent. Ha ezeket a vegyületeket tetrahidrofuránban, 0 °C és –40 °C közötti hőmérsékleten bázissal, például kálium-terc-butoxiddal vagy kálium- vagy lítium-bisz(trimetil-szilil)-amiddal, majd metil-jodiddal reagáltatjuk, a megfelelő, R^{25} helyén $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}^{11}$ általános képletű csoportot hordozó (IB) általános képletű vegyületekhez jutunk.

Hasonlóan állítjuk elő a megfelelő 6-ariloxi-indazolokat a megfelelő kiindulási anyagokból.

A (XIII) képletű közbenső terméket Kariyone és Yagi módszerével [Chem. Abstr. 93, 186 340j (1980)] is előállíthatjuk. Az eljárást a 2. reakcióvázlaton szemlélítjük.

A 2. reakcióvázlaton bemutatott eljárás szerint a (XIII) képletű vegyületet úgy állítjuk elő, hogy a (XVII) képletű vegyületet hidrazin-hidráttal reagáltatjuk. A reakciót aktív szén jelenlétében, vizes nátrium-hidroxidos közegben, 30–80 °C-on végezzük.

A (XVII) képletű vegyületet úgy állíthatjuk elő, hogy a (XVI) képletű vegyületet hangyasavban, 40–95 °C-on malonsavval és ammónium-formiáttal reagáltatjuk.

Az A helyén nitrogénatomot, B helyén $-\text{CR}^6$ képletű csoportot és D helyén $\text{NCR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ képletű csoportot tartalmazó (IC) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (XVIII) általános képletű vegyületeket – a képletben Ar és R^6 jelentése az (IC) általános képletnél megadott – (VII) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk. A reakciót oldószerben, így dimetil-szulfoxidban, dimetil-formamidban, acetonitrilben vagy rövid szénláncú alkil-etonban, bázis, például nátrium-hidrid vagy alkálifém-karbonát jelenlétében, 50–100 °C-on hajtjuk végre.

A reakció során két regioizomer képződik, amelyek ismert módszerekkel, például preparatív vékonyréteg-kromatográfiával egyszerűen elválaszthatók egymástól.

A (XVIII) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (XIX) általános képletű vegyületeket

– a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott – alifás szerves sav és adott esetben vizes ásványi sav, így vizes sósavoldat jelenlétében, 100–120 °C-on ciklizáljuk.

A (XVIII) általános képletű vegyületek újak.

A (XIX) általános képletű vegyületeket a (XX) általános képletű dinitro-vegyületek – a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott – redukálásával állíthatjuk elő.

A redukciót szakember számára ismert módon, hagyományos redukálószerrel felhasználásával végezhetjük. Redukálószerként például nátrium-bór-hidridet használhatunk csontszénre felvitt palládium katalizátor jelenlétében. A reakciót előnyösen szerves oldószer, például rövid szénláncú alkanol vagy vizes rövid szénláncú alkanol jelenlétében, –20 °C és 10 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

A (XX) általános képletű vegyületeket a (XXI) általános képletű vegyületek – a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott – nitrálásával állíthatjuk elő. Nitráló reagensként például kálium-nitrát és tömény kénsav elegyét használhatjuk. A reakciót előnyösen oldószer, például ecetsavanhidrid, metilén-diklorid, etilén-diklorid vagy tömény kénsav jelenlétében, rendszerint –20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

A (XXI) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy m-nitro-fenolt (III) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk. A reakciót szerves oldószerben, így dimetil-szulfoxidban, rövid szénláncú alkil-ke-tonokban (például acetonban vagy butanonban), vagy rövid szénláncú glikol-metil-éterekben (így MeOCH₂CH₂OMe-ben), bázis, például alkálifém-hidroxid vagy -karbonát (így kálium-hidroxid vagy -karbonát) jelenlétében, 50–120 °C-on végezzük.

Ha olyan (IC) általános képletű vegyületeket kívánunk előállítani, amelyekben az Ar–O-csoport a benzimidazol-gyűrű karbociklusos gyűrűjének másik helyzetéhez kapcsolódik, a (XX) általános képletű dinitro-vegyületek megfelelő analógjaiból indulunk ki. Ezeket a vegyületeket ismert módszerekkel állíthatjuk elő ismert kiindulási anyagokból.

A (XVIII) általános képletű vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy a (XXII) általános képletű vegyületeket – a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott és Alk rövid szénláncú alkilcsoportot jelent – melegítés közben, 100–120 °C-on a megfelelő rövid szénláncú alifás karbonsavakkal reagáltatjuk.

A (XXII) általános képletű vegyületeket a (XXIII) általános képletű vegyületek – a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott és Alk rövid szénláncú alkilcsoportot jelent – redukálásával állíthatjuk elő. A redukciót szakember számára ismert módon, hagyományos redukálószerrel felhasználásával végezhetjük, például úgy, hogy a (XXIII) általános képletű vegyületeket vizes sósavoldatban, 0–10 °C-on titán-trikloriddal kezeljük.

A (XXIII) általános képletű vegyületeket a (XXIV) általános képletű vegyületek – a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott és Alk rövid szén-

láncú alkilcsoportot jelent – nitrálásával állíthatjuk elő. Nitrálószerként például tömény salétromsav és ecetsav-anhidrid elegyét használhatjuk –10 °C és 0 °C közötti hőmérsékleten.

5 A (XXIV) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (XXV) általános képletű vegyületeket – a képletben Alk rövid szénláncú alkilcsoportot jelent – (III) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk. A reakciót szerves oldószerben, így dimetil-szulfoxidban, dimetil-formamidban vagy rövid szénláncú alkil-ke-tonokban, bázis, így alkálifém-hidroxid vagy -karbonát jelenlétében, 50–120 °C-on hajthatjuk végre.

15 A (XXV) általános képletű vegyületek ismertek, vagy ismert módon állíthatók elő ismert kiindulási anyagokból.

Az A helyén nitrogénatomot, D helyén NH csoportot és B helyén C–CR³R⁴R⁵ általános képletű csoportot tartalmazó (IC) általános képletű vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy a (XXVI) általános képletű vegyületeket – a képletben Ar, R³, R⁴ és R⁵ jelentése az (IC) általános képletnél megadott – vízelvonó-szer, például foszforpentoxid jelenlétében, 120–160 °C-on ciklizáljuk.

25 A (XXVI) általános képletű vegyületek előállításánál a (XIX) általános képletű vegyületeket diciklohexil-karbodiimid jelenlétében, oldószerben (például dietil-éterben vagy diklór-metánban), 10–25 °C-on (XXVII) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben R³, R⁴ és R⁵ jelentése az (IC) általános képletnél megadott.

30 A (XXVII) általános képletű vegyületek ismertek, vagy ismert módon állíthatók elő ismert kiindulási anyagokból.

35 Azokat az (IC) általános képletű vegyületeket, amelyekben A nitrogénatomot, D N–(1–6 szénatomos alkil)-csoportot és B –C–CR³R⁴R⁵ általános képletű csoportot jelent, úgy is előállíthatjuk, hogy a (XXVIII) általános képletű vegyületeket – a képletben Ar, R³, R⁴ és R⁵ jelentése az (IC) általános képletnél megadott és Alk rövid szénláncú alkil-csoportot jelent – ciklizáljuk. A reakciót a (XXVI) általános képletű vegyületek ciklizálásánál leírtak szerint végezzük.

40 A (XXVIII) általános képletű vegyületeket a (XXIX) általános képletű vegyületekből – a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott és Alk rövid szénláncú alkilcsoportot jelent – állíthatjuk elő a (XXVI) általános képletű vegyületek előállításánál leírt eljárással.

50 A (XXIX) általános képletű vegyületeket a (XXX) általános képletű vegyületek – a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott és Alk rövid szénláncú alkilcsoportot jelent – redukálásával állíthatjuk elő. A redukciót szakember számára ismert körülmények között végezhetjük, hagyományos redukálószerrel felhasználásával. Redukálószerként például nátrium-bór-hidridet használhatunk palládium/csontszén katalizátor jelenlétében. A reakciót előnyösen szerves oldószer, például rövid szénláncú alkanol vagy vizes rövid szénláncú alkanol jelenlétében, –20 °C és 10 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

A (XXX) általános képletű vegyületeket a (XX) általános képletű vegyületekből állítjuk elő. A reakciót 15–25 °C-on, oldószer, például dimetil-formamid vagy rövid szénláncú alkanol jelenlétében végezzük. Reagensként rövid szénláncú alkil-aminokat használunk bázis, például trietil-amin jelenlétében.

Azokat az (IC) általános képletű vegyületeket, amelyekben A nitrogénatomot, B –C–CF₃ csoportot, D –N–CR³R⁴R⁵ általános képletű csoportot jelent, úgy is előállíthatjuk, hogy a (XXXV) általános képletű vegyületeket – a képletben R³, R⁴ és R⁵ jelentése az (IC) általános képletnél megadott – (III) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk. A reakciót szerves oldószerben, így dimetil-formamidban, dimetil-szulf-oxidban vagy rövid szénláncú alkil-ketonokban, bázis, így alkálifém-hidroxid vagy -karbonát jelenlétében, 50–120 °C-on végezzük.

A (XXXV) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (XXXVI) általános képletű vegyületeket – a képletben R³, R⁴ és R⁵ jelentése az (IC) általános képletnél megadott – szerves oldószerben (így diklór-metánban), –70 °C-on bór-tribromiddal demetilizzük, majd a kapott terméket észterezzük. Az észterezéshez alkoholként például etanolt használunk, és a reakciót például tömény kénsav jelenlétében, 60–80 °C-on végezzük.

A (XXXV) általános képletű vegyületek újak.

A (XXXVI) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a – például 6-metoxi-csoporttal szubsztituált – 2-(trifluor-metil)-benzimidazolt (VII) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk. A reakciót szerves oldószerben, így acetonitrilben, dimetil-formamidban vagy rövid szénláncú alkil-ketonokban, bázis, így alkálifém-hidroxid vagy -karbonát jelenlétében, 50–120 °C-on végezzük.

Például a 6-metoxi-2-(trifluor-metil)-benzimidazol előállítása során az ismert 4-metoxi-1,2-fenilén-diamin-hidrokloridot trifluor-ecetsavas közegben trifluor-ecetsav-anhidriddel reagáltatjuk. A reakciót 70–80 °C-on, az Organic Synthesis Coll. Vol. II, 65 közleményben leírt általános módszer szerint végezzük.

A (XXXVI) általános képletű vegyületek újak.

Azokat az (IC) általános képletű vegyületeket, amelyekben B CR⁶ csoportot és R⁶ cianocsoportot jelent, úgy állíthatjuk elő, hogy a (XXXVII) általános képletű vegyületeket – a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott – (VII) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk. A reakciót oldószerben, így acetonitrilben, dimetil-szulf-oxidban, dimetil-formamidban vagy rövid szénláncú alkil-ketonban, bázis, például alkálifém-karbonát vagy -hidrid jelenlétében, 70–100 °C-on hajtjuk végre. A reakció során két regioizomer képződik, amelyek ismert módszerekkel, például preparatív vékonyréteg-kromatográfiával egyszerűen elválaszthatók egymástól.

A (XXXVII) általános képletű vegyületeket S. Takahashi és H. Kano módszerével [Chem. Pharm. Bull. Tokyo 14, 1219 (1966)] állíthatjuk elő (XXXVIII) általános képletű vegyületekből – a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott.

A (XXXVII) általános képletű vegyületek újak.

A (XXXVIII) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (XXXIX) általános képletű vegyületeket – a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott – D. J. Moody és munkatársai módszerével [J. Chem. Soc. Perkin I, 681 (1988)] ciklizáljuk.

A (XXXVIII) általános képletű vegyületek újak.

A (XXXIX) általános képletű vegyületeket D. J. Moody és munkatársai módszerével [J. Chem. Soc. Perkin I, 681 (1988)] állíthatjuk elő (XL) általános képletű vegyületekből – a képletben Ar jelentése az (IC) általános képletnél megadott.

A (XXXIX) általános képletű vegyületek újak. Oltalmi igényünk a (XXXIX) általános képletű vegyületek előállítására is kiterjed.

A (XL) általános képletű vegyületeket a (XXIII) általános képletű vegyületek hidrolízisével állíthatjuk elő. A hidrolízist például rövid szénláncú alkanonban, így etanolban, vizes sóoldat vagy kénsavoldat jelenlétében, 60–100 °C-on végezhetjük.

Kívánt esetben az (I) általános képletű vegyületeket egy vagy több utólagos átalakítási művelettel más (I) általános képletű vegyületekké alakíthatjuk. A következő utólagos átalakítási műveleteket végezhetjük el:

(i) az R⁵ helyén álló alkoxi-karbonil-csoportot hidrolízissel karboxilcsoporttá alakítjuk;

(ii) az R⁵ helyén álló karboxilcsoportot észterezzük, vagy sóvá, amiddá, szulfonamiddá, hidraziddá vagy hidrazinium-származékká alakítjuk;

(iii) az A helyén nitrogénatomot tartalmazó vegyületeket kvaterner ammóniumsóikká alakítjuk;

(iv) az R⁵ helyén –COO(1–10 szénatomos alkil)-csoportot, és R³ és/vagy R⁴ helyén hidrogénatomot tartalmazó vegyületeket bázis jelenlétében végzett alkilezéssel a megfelelő szubsztituált észterekké alakítjuk.

Miként már közöltük, az (I) általános képletű vegyületek herbicid hatással rendelkeznek. Az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó kompozíciók hatásos mennyiségét a növényekre vagy azok természetközzeire felvive kiirthatjuk vagy súlyosan károsíthatjuk a nem kívánt növényeket.

Az (I) általános képletű vegyületek az egyszikű és kétszikű gyomnövények széles választékával szemben fejtenek ki herbicid hatást. Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői meghatározott növényfajtaakat szelektíven irtanak, és például gyapot, szójabab, kukorica, rizs és búza között élősködő gyomnövények szelektív irtására alkalmazhatók.

Az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó kompozíciókat közvetlenül az irtandó gyomnövényekre vihetjük fel (kikelés utáni kezelés), vagy a gyomnövények kikelése előtt a talajra juttathatjuk (kikelés előtti kezelés). Ezek a készítmények elsősorban kikelés utáni kezelésben fejtenek ki erős herbicid hatást.

A találmány szerinti kompozíciók az (I) általános képletű vegyületek mellett szilárd vagy folyékony hordozóanyagot vagy hígítószer, továbbá adott esetben egyéb segédanyagokat tartalmazhatnak.

Az (I) általános képletű hatóanyagokat tartalmazó kompozíciók közvetlenül felhasználható híg készítmények és felhasználás előtt – rendszerint vízzel – hígí-

tandó koncentrátumok egyaránt lehetnek. A kompozíciók előnyösen 0,01–90 tömeg% (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaznak. A közvetlenül felhasználható híg készítmények hatóanyag-tartalma előnyösen 0,01–2 tömeg% lehet, míg a koncentrátumok rendszerint 20–90 tömeg%, előnyösen 20–70 tömeg% hatóanyagot tartalmazhatnak.

A szilárd kompozíciók például granulátumok vagy porozószerkezetek lehetnek; az utóbbiak a hatóanyagot finom eloszlású szilárd hígítószerrel, például kaolinnal, bentonittal, szilikagéllal, dolomittal, kalcium-karbonáttal, talkummal, porított magnézium-oxiddal, fullerfölddel vagy gipszsel együtt tartalmazzák. A szilárd készítmények diszpergálható granulátumok vagy porok is lehetnek, amelyek a készítmény folyadékokban való diszpergálásának elősegítésére nedvesítőszerkezetet is tartalmaznak. A por alakú szilárd készítményeket levelek porozására használhatjuk fel.

A folyékony kompozíciók például a hatóanyag vizes oldatait vagy diszperzióit lehetnek, amelyek adott esetben felületaktív anyagot is tartalmaznak. A folyékony kompozíciók a hatóanyag vízzel nem elegyedő szerves oldószerrel készített oldatait vagy diszperzióit is lehetnek, amelyeket cseppecskék formájában oszlathatunk el vízben.

A készítmények előállításához kationos, anionos és nemionos felületaktív anyagokat egyaránt felhasználhatunk. A kationos felületaktív anyagok közül például a kvaterner ammónium-vegyületeket, így a cetil-trimetil-ammónium-bromidot említjük meg. Az anionos felületaktív anyagok például a következők lehetnek: szappanok, alifás kénsav-monoészter-sók (így nátrium-lauril-szulfát) és szulfonált aromás vegyületek sói (így nátrium-dodecil-benzolszulfonát, nátrium-, kalcium- és ammónium-ligninszulfonát és -butil-naftalinszulfonát, és di- és triizopropil-naftalinszulfonsavnátriumsók keveréke). Nemionos felületaktív anyagokként például a következőket használhatjuk: etilén-oxid zsíralkoholokkal (így oleil-alkohollal és cetil-alkohollal) vagy alkil-fenollokkal [így oktil-fenollal, nonil-fenollal (például Agral 90) vagy oktil-krezollal] képezett kondenzációs termékei, hosszú szénláncú zsírsavakból és hexitanhidridekből levezethető részleges észterek, az utóbbi részleges észterek etilén-oxiddal képezett kondenzációs termékei, lecitinek, és szilikon-típusú felületaktív anyagok (sziloxán-láncot tartalmazó vázú, vízben oldódó felületaktív anyagok, például Silwet L77). Ásványolajokhoz előnyösen adható felületaktív anyagként az Atplus 411F.

A vizes oldatokat vagy diszperziókat például úgy állíthatjuk elő, hogy a hatóanyagot – adott esetben nedvesítőszer jelenlétében – vízben vagy szerves oldószerben oldjuk, majd amennyiben szerves oldószerrel használtunk, az így kapott elegyet vízhez adjuk. Adott esetben a víz is tartalmazhat nedvesítő- vagy diszpergálószerrel. Szerves oldószerként például etilén-dikloridot, izopropanolt, propilénlikolt, diaceton-alkoholt, toluolt, kerozint, metil-naftalint, xilolokat és triklór-etilént használhatunk.

A vizes oldatok vagy diszperziók formájában felhasz-

nálandó készítményeket rendszerint nagy hatóanyag-tartalmú koncentrátumok formájában hozzuk forgalomba, amelyeket felhasználás előtt vízzel hígítunk. A koncentrátumokkal szemben leggyakrabban támasztott követelmény az, hogy hosszú időn át változás nélkül tárolhatóak legyenek, és hosszas tárolás után vízzel hígítva kellően hosszú ideig homogén, hagyományos permetezőberendezéssel felvihető kompozíciókat képezzenek. A koncentrátumok rendszerint 20–90 tömeg%, előnyösen 20–70 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak. A felhasználásra kész híg kompozíciók hatóanyag-tartalma a felhasználás céljától függően változik; ezek a készítmények azonban rendszerint 0,01–10,0 tömeg%, előnyösen 0,1–2 tömeg% hatóanyagot tartalmazhatnak.

A koncentrátumok előnyös képviselői azok a kompozíciók, amelyek a finom eloszlású anyagot felületaktív anyag és szuszpendálószer jelenlétében, vizes diszperzióban tartalmazzák. Szuszpendálószerként hidrofíll kolloidokat, például poli(vinil-pirrolidon)-t és nátrium-karboxi-metil-cellulózt, vagy növényi gumikat, így akáciagumit és tragakanta-gumit használhatunk. Előnyösen olyan szuszpendálószerkezeteket alkalmazunk, amelyek növelik a koncentrátum viszkozitását, és tixotróp tulajdonságokkal rendelkeznek. Ilyenek a hidratált kolloid ásványi szilikátok, például a montmorillonit, beidellit, nontronit, hektorit, szaponit és szaukorit. Különösen előnyösnek bizonyult a bentonit használata. Szuszpendálószerként a felsoroltakon kívül cellulózszármazékokat és poli(vinil-alkohol)-t is felhasználhatunk.

Az (I) általános képletű vegyületek kezeléséhez szükséges mennyisége (felviteli aránya) több tényezőtől, köztük a vegyület jellegétől, az irtandó gyömnövény fajtájától, a készítmény típusától és a felvitel módjától (levelek vagy gyökerek kezelése) függően viszonylag széles határok között változhat. A kompozíciókat azonban rendszerint 0,01–20 kg hatóanyag/hektár mennyiségben, előnyösen 0,025–10 kg hatóanyag/hektár mennyiségben vesszük fel a kezelendő területre.

A találmány szerinti kompozíciókhoz adott esetben egy vagy több egyéb biológiai hatóanyagot, például más herbicid hatóanyagot, fungicid hatóanyagot, inszekticid hatóanyagot vagy növényi növekedést szabályozó anyagot is keverhetünk.

A találmány szerinti készítményekhez keverhető további herbicid hatóanyagok például az (I) általános képletű vegyületek hatását kiegészítő hatóanyagok lehetnek, amelyek közül a következőket soroljuk fel (a felsorolásban szereplő, csillaggal megjelölt anyagokat előnyösen biztonságfokozó adalékkal, így diklór-amiddal együtt használjuk):

(A) benzo-2,1,3-tiadiazin-4-on-2,2-dioxidok, így bentazon;

(B) hormonhatású herbicid hatóanyagok, elsősorban fenoxi-alkánkarbonsavak, így MCPA, MCPA-tioetil, diklórprop, 2,4,5-T, MCPB, 2,4-D, 2,4-DB, mekoprop, triklópir, klopíralid és származékaik (például sóik, észterek és amidjaik);

(C) 1,2 dimetil-pirazol-származékok, így pirazoxifen, pirazolat és benzofenap;

(D) dinitro-fenolok és származékaik (így acetátjaik), például dinoterb, dinoszeb és dinoszeb-acetát;

(E) dinitro-anilin típusú herbicid hatóanyagok, így dinitramin, trifluralin, etalflurolin, pendimetalin és orizalin;

(F) aril-karbamid típusú herbicid hatóanyagok, így diuron, flumeturon, metoxuron, neburon, izoproturon, klórtoluron, kloroxuron, linuron, monolinuron, klórbromuron, daimuron, metabenzthiazuron;

(G) fenil-karbamoil-oxi-fenil-karbamátok, így fenmedifam és dezmedifam;

(H) 2-fenil-piridazin-3-onok, így kloridazon és norflurazon;

(I) uracil típusú herbicid hatóanyagok, így lenacil, bromacil és terbacil;

(J) triazin típusú herbicid hatóanyagok, így atrazin, szimazin, aziprotin, cianazin, prometrin, dimetametrin, szimetin és terbutrin;

(K) foszfortioát típusú herbicid hatóanyagok, így piperofosz, benszulid és butamifosz;

(L) tiol-karbamát típusú herbicid hatóanyagok, így cikloát, vernolát, molinát, tiobenkarb, butilát*, EPTC*, triallát, diallát, eszprokarb, tiokarbazil, piridát és dimepiperát;

(M) 1,2,4-triazin-5-on típusú herbicid hatóanyagok, így metamitrin és metribuzin;

(N) benzoészav típusú herbicid hatóanyagok, így 2,3,6-TBA, dikamba és kloramben;

(O) anilid típusú herbicid hatóanyagok, így pretilakór, butaklór, alaklór, propaklór, propanil, metazaklór, metolaklór, acetoklór és dimetaklór;

(P) dihalogén-benzonitril típusú herbicid hatóanyagok, így diklobenil, bormoxinil és ioxinil;

(Q) halogénezett alkánkarbonsav típusú herbicid hatóanyagok, így dalapon, TCA és sóik;

(R) difenil-éter típusú herbicid hatóanyagok, így laktofen, fluroglifikofen és sói és észterei, nitrofen, bifenox, acifluorfen és sói és észterei, oxifluorfen, fomeszafen, klórnitrofen és klometoxifen;

(S) fenoxi-fenoxi-propionát típusú herbicid hatóanyagok, így diklofop és észterei (például a metilészter), fluazifop és észterei, haloxifop és észterei, quizalofop és észterei és fenoxaprop és észterei (például az etilészter);

(T) ciklohexán-dion típusú herbicid hatóanyagok, így alloxidim és sói, szetoxidim, ciklooxidim, tralkoxidim és kletodim;

(U) szulfonil-karbamid típusú herbicid hatóanyagok, így klórszulfuron, szulfometuron, metszulfuron és észterei, benzszulfuron és észterei (például DPX-M6313), klorimuron és észterei (így az etilészter), pirimiszulfuron és észterei (például a metilészter), 2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-1-il)-3-metil-ureido-szulfonil]-benzoészav-észterek [például a metilészter (DPX-LS300)] és pirazolszulfuron;

(V) imidazolidinon típusú herbicid hatóanyagok, így imazaquin imazametabenz, imazapir és izopropilammóniumsója, imazetapir;

(W) aril-anilid típusú herbicid hatóanyagok, így flamprop és észterei, benzoilprop-etil és diflufenikan;

(X) aminosav típusú herbicid hatóanyagok, így glifozát és glifozin és sóik és észterei, szulfozát és bialfosz;

(Y) szerves arzénvegyületek, így mononátrium-metán-arzonát (MSMA);

(Z) herbicid hatású amid-származékok, így napropamid, propizamid, karbetamid, tebutam, bromobutid, izoxaben, naproanilid és naptalam; és

(AA) egyéb herbicid hatóanyagok, így etofumezát, cinmetilin, difenzoquat és sói (például a metil-szulfát), klomazon, oxadiazon, brómfenoxim, barban, tridifán, fluorkloridon, quinklorak, ditiopir és mefanacet.

A találmány szerinti készítményekhez kontakt herbicid hatóanyagokként például paraquat-sókat és diquat-sókat keverhetünk.

A találmányt az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük.

1. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 1. sz. vegyület előállítása

A) lépés

10 g 6-nitro-indazol 200 ml vízmentes dimetilformamiddal készített oldatához keverés közben, részletekben 2,94 g 50 tömeg%-os nátrium-hidrid diszperziót adtunk. 20 perc elteltével a reakcióelegyhez 8 ml 2-bróm-propionsav-etil-észtert adtunk, és a reakcióelegyet 4 órán át szobahőmérsékleten kevertetjük. A reakcióelegyet 1 liter vízbe öntöttük, és etil-acetáttal négyszer extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot kromatográfálással tisztítottuk; adszorbensként szilikagél, eluálószerként 7 : 3 térfogatarányú hexán-terc-butilmetil-éter elegyet használtunk. 1,3 g 2-(6-nitro-indazol-1-il)-propionsav-etil-észtert kaptunk; op.: 99,7–100,1 °C, $M^* = 263$.

NMR-spektrum adatai 1,21 (t, 3H), 2,0 (d, 3H), 4,2 (q, 2H), 5,41 (q, 1H), 7,25 (s, 1H), 7,85 (d, 1H), 8,05 (d, 1H), 8,19 (s, 1H), 8,4 (s, 1H).

B) lépés

1 g 2-(6-nitro-indazol-1-il)-propionsav-etil-észter, 3,7 ml víz, 2,3 g redukált vas és 17 ml izopropanol elegyét szobahőmérsékleten kevertettük. Az elegyhez 0,14 ml tömény vizes sósavoldatot adtunk, és az elegyet 20 percig keverés és visszafolyatás közben forraltuk. Az elegyet hyflo szűrési segédanyagon keresztül forrón szűrtük, és a szűrőleplenyt etanollal mostuk. A szűrleteket egyesítettük, csökkentett nyomáson bepároltuk, és a maradékot szilikagélen végzett kromatográfálással tisztítottuk. Eluálószerként 3 : 1 térfogatarányú kloroform-éter elegyet használtunk. 0,64 g 2-(6-amino-indazol-1-il)-propionsav-etil-észtert kaptunk; $M^* = 233$.

NMR-spektrum adatai ($CDCl_3$): 1,19 (t, 3H), 1,88 (d, 3H), 3,88 (s, 2H), 4,16 (q, 2H), 5,18 (q, 1H), 6,52 (s, 1H), 6,58 (dd, 1H), 7,49 (d, 1H), 7,97 (s, 1H).

C) lépés

0,49 g 2-(6-amino-indazol-1-il)-propionsav-etil-

észtert 2,12 ml forró 35 tömeg%-os vizes kénsav-oldattal kevertünk össze. Az elegyhez 2,12 g jeget adtunk, az elegyet sós jégfürdőn lehűtöttük, majd az elegybe 0 °C-on 0,187 g nátrium-nitrit 2 ml vízzel készített oldatát csepegtettük. Az elegyet 5 percig 0 °C-on kevertettük, ezután néhány karbamid kristályt adtunk hozzá. Az elegyhez 8 g hidratált réz(II)-nitrát 74 ml vízzel készített oldatát, majd 0,3 g réz(I)-oxidot adtunk, és az elegyet 15 percig 0 °C-on, ezután 1,5 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. A reakcióelegyet etil-acetáttal négyszer extraháltuk. Az extraktumokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot szilikagélen végzett kromatografálással tisztítottuk, eluálószerként dietil-étert, majd 35 : 65 térfogatarányú hexán-dietil-éter elegyet használtunk. 30 mg 2-(6-hidroxi-indazol-1-il)-propionsav-etil-észtert kaptunk.

NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 1,16 (t, 3H), 1,88 (d, 3H), 4,14 (q, 2H), 5,20 (q, 1H), 6,67 (s, 1H), 6,76 (m, 2H), 7,55 (d, 1H), 7,95 (s, 1H).

D) lépés

30 mg 2-(6-hidroxi-indazol-1-il)-propionsav-etil-észtert 6 ml vízmentes metil-izobutil-eton és 1 csepp vízmentes dimetil-formamid elegyének 0,72 ml-es részletében oldottunk. Az oldathoz 42 mg 3-klór-4,5-difluor-benzotrifluoridot és 27 mg vízmentes kálium-karbonátot adtunk. A reakcióelegyet 7 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk, az elegyhez 3 órás forralás után újabb mennyiségű vízmentes kálium-karbonátot adtunk. A reakcióelegyet lehűtöttük, az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a maradékot dietil-éterrel elegyítettük. Az elegyet szűrtük, és a kiszűrt szervetlen anyagot dietil-éterrel alaposan mostuk. Az éteres szűrleteket egyesítettük, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot szilikagélen végzett kromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 4 : 1 térfogatarányú hexán-terc-butil-metil-éter elegyet használtunk. 29 mg 2-[6-(2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi)-indazol-1-il]-propionsav-etil-észtert (az I. táblázatban feltüntetett 1. sz. vegyület) kaptunk; M⁺ = 430. Ezt a vegyületet bázis jelenlétében metil-bromiddal 2. sz. vegyületté alkilezhetjük.

2. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 1. sz. vegyület és a II. táblázatban feltüntetett 33. sz. vegyület előállítása

A) lépés

99 g 3-klór-4,5-difluor-benzotrifluorid 100 ml vízmentes metil-izobutil-etonnal készített oldatához 25 csepp vízmentes dimetil-formamidot és 48 g vízmentes kálium-karbonátot adtuk. Az elegyet keverés és visszafolyatás közben forraltuk, és eközben az elegyhez 1 óra alatt 35 g 4-metil-3-nitro-fenol 70 ml vízmentes metil-izobutil-etonnal készített oldatát adtuk. A reagens beadagolása után az elegyet még 2 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a maradékot 500 ml vízzel eldörzsöltük. A kapott szilárd anyagot kiszűrtük, vízzel mostuk és levegőn szá-

rítottuk. A nyers szilárd anyagot etanolból átkristályosítottuk. 73,5 g törtfehér, szilárd 4-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-2-nitro-toluolt kaptunk; op.: 112,8–115,4 °C.

B) lépés

5,57 g 4-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-2-nitro-toluol és 9,7 g redukált vaspor 73 ml izopropanollal készített szuszpenziójához 16 ml vizet és 0,83 ml tömény vizes sósavoldatot adtunk. A reakcióelegyet 7 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk, majd kissé lehűtöttük, és hyflo szűrési segédanyagon keresztül szűrtük. A szűrőleplenyt forró etanollal mostuk. A szűrleteket egyesítettük, bepároltuk, a maradékot etil-acetátban oldottuk, és az oldatot vizes nátrium-klorid oldattal mostuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet bepároltuk. A barna, olajos maradékot gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként kloroformot használtunk. 4 g 4-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-2-metil-amino-toluolt kaptunk halványbarna olaj formájában; M⁺ = 320.

NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 2,1 (s, 1H), 3,55–3,70 (s, 2H), 6,18 (dd, 1H), 6,21 (d, 1H), 6,93 (d, 1H), 7,36 (dd, 1H), 7,56 (s, 1H).

C) lépés

3,66 g 4-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-2-amino-toluol 34 ml toluollal készített oldatához 1,14 g vízmentes kálium-acetátot és 3,54 g ecetsav-anhidridet adtunk. A reakcióelegyet 30 percig keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A melegítést megszüntettük, és az elegybe 90 °C-on, 20 perc alatt 2,04 g izo-amil-nitritet csepegtettünk. Ezután az elegyet 3 órán át melegítettük és kevertük, majd lehűtöttük, és választótölcsérben 100 ml vízzel összeráztuk. A szerves fázist elválasztottuk, és a vizes fázist etil-acetáttal kétszer extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A barna, olajos maradékot gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 9 : 1 térfogatarányú kloroform-hexán elegyet használtunk. 2,32 g 1-acetil-6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-indazolt kaptunk halványbarna olaj formájában; M⁺ = 372.

45 NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 2,74 (s, 3H), 7,09 (dd, 1H), 7,42 (dd, 1H), 7,61 (s, 1H), 7,7 (d, 1H), 7,85 (s, 1H), 8,09 (s, 1H).

D) lépés

2,05 g 1-acetil-6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-indazol, 10 ml metanol és 6 ml tömény vizes sósavoldat elegyét 2 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk, majd az elegyet 48 órán át szobahőmérsékleten állni hagytuk. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a maradékot etil-acetát és telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldat között megoszlattuk. A szerves fázist vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A barna, olajos maradékot gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 85 : 15 térfogatarányú kloroform-etil-acetát elegyet használ-

tunk. Szalmaszínű olaj formájában 1,32 g 6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-indazol kaptunk, ami állás közben megszilárdult.

Op.: 133,9–143,1 °C, $M^+ = 330$.

NMR-spektrum adatai ($CDCl_3$): 6,82 (s, 1H), 6,93 (dd, 1H), 7,42 (dd, 1H), 7,61 (s, 1H), 7,71 (d, 1H), 8,04 (s, 1H), 10,1–10,4 (s, 1H).

E) lépés

0,7 g 6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-indazol 1,5 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatához vízfürdőn való hűtés közben, részletekben, keverés közben 0,1 g 50 tömeg%-os nátrium-hidrid diszperziót adtunk. A reakcióelegyet 10 percig kevertettük, majd 0,42 g 2-bróm-propionsav-etil-észtert adtunk hozzá. Az elegyet 5 percig vízhűtés közben, majd 1,5 órán át szobahőmérsékleten kevertettük, ezután a reakcióelegyet 15 ml víz és 1 ml 2 N vizes sósavoldat elegybe öntöttük. A kapott elegyet etil-acetáttal háromszor extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 7 : 3 térfogatarányú hexán-terc-butil-metil-éter elegyet használtunk. 0,51 g színtelen, olajos 2-{6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-indazol-1-il}-propionsav-etil-észtert (1. sz. vegyület) és 0,154 g olajos 2-{6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-indazol-2-il}-propionsav-etil-észtert (33. sz. vegyület) kaptunk.

Hasonlóan állítottuk elő a 2., 10., 11., 12., 34., 35. és 36. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

3. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 3. sz. vegyület előállítása

30 mg, a 2. példában leírtak szerint előállított 2-{6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-indazol-1-il}-propionsav-etil-észter 0,1 ml tetrahidrofuran és 0,28 ml izopropanol elegyével készített oldatához 0,04 ml 1,73 N vizes nátrium-hidroxid oldatot adtunk. A reakcióelegyet 8 órán át szobahőmérsékleten kevertettük, majd éjszakán át állni hagytuk. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot 2 ml vízben oldottuk, és az oldatba keverés közben 0,035 ml 2 N vizes sósavoldatot csepegtettünk. 1,5 óra elteltével a kivált szilárd anyagot leszűrtük, vízzel mostuk és levegőn szárítottuk. 11 mg fehér, szilárd 2-{6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-indazol-1-il}-propionsavat kaptunk.

Hasonlóan állítottuk elő a 4. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

4. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 5. sz. vegyület előállítása

0,319 g, a 3. példában leírtak szerint előállított 6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-indazol-1-il-ecetsav 6 ml vízmentes diklór-metán és 0,04 ml metanolal készített szuszpenziójához 10 mg 4-(dimetil-

amino)-piridint, majd 0,169 g diciklohexil-karbodiimidet adtunk. A reakcióelegyet 2 órán át szobahőmérsékleten kevertettük, ezután éjszakán át állni hagytuk. Az elegyet szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 3 : 2 térfogatarányú hexán-terc-butil-metil-éter elegyet használtunk. 0,28 g 2-{6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-indazol-1-il}-ecetsav-metil-észtert kaptunk; az olajos anyag állás közben megszilárdult.

Hasonlóan állítottuk elő az 51. és 52. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

5. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 9. sz. vegyület előállítása

A) lépés

A reakciót R. R. Davies módszerével végeztük [J. Chem. Soc. 2412 (1955)]. 8 g, az 1. példa B) lépése szerint előállított 2-(6-amino-indazol-1-il)-propionsav-etil-észter, 34 ml víz és 3,4 g tömény kénsav elegyét autoklávba töltöttük, és a reakcióelegyet 11 órán át 170 °C-on, 7,7 atmoszféra nyomáson tartottuk. Az autoklávot lehűtöttük, tartalmát kiöntöttük, és az autoklávot vízzel öblítettük. A kapott nyers terméket 2 N vizes nátrium-hidroxid oldatban oldottuk, és az oldatot pH 6 értékre savanyítottuk. A kivált 2,25 g szilárd anyagot kiszűrtük, vízzel mostuk, és levegőn szárítottuk. A szűrletet etil-acetáttal háromszor extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. 2,32 g cserszínű szilárd anyagot kaptunk.

Az extrakciós műveletben kapott vizes maradékot bepároltuk, és a maradékról azeotróp desztillációval teljesen eltávolítottuk a vizet. Ezután az egyedi szilárd anyag-frakciókhoz 50–50 ml, hidrogén-kloriddal telített etanolt adtunk, és a frakciókat 2 órán át állni hagytuk. Vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat szerint (eluálószer: 3 : 1 térfogatarányú kloroform-di-éter elegy) mindhárom frakció azonos anyagot tartalmazott. A három frakciót egyesítettük, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot etil-acetát és víz között megoszlattuk. A szerves fázist vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A fekete, kátrányos maradékot gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 3 : 1 térfogatarányú kloroform-di-éter elegyet használtunk. 4,61 g barna, olajos 2-(6-hidroxi-indazol-1-il)-propionsav-etil-észtert kaptunk; $M^+ = 234$.

NMR-spektrum adatai ($CDCl_3$): 1,16 (t, 3H), 1,88 (d, 3H), 4,14 (q, 2H), 5,21 (q, 1H), 6,18 (s, 1H), 6,74 (m, 2H), 7,55 (d, 1H), 7,94 (s, 1H).

B) lépés

0,64 g 3-klór-4-fluor-benzotrifluorid és 0,5 g 2-(6-hidroxi-indazol-1-il)-propionsav-etil-észter 5 ml vízmentes dimetil-szulfoxiddal készített oldatához 0,44 g vízmentes kálium-karbonátot adtunk. A reakcióelegyet 4 órán át 100 °C-on kevertettük. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a maradékot etil-acetát és

víz keverékében oldottuk. A szerves fázist elválasztottuk, vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 7 : 3 térfogatarányú hexán-terc-butil-metil-éter elegyet használtunk. 0,425 g 2-{6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-indazol-1-il}-propionsav-etil-észtert kaptunk színtelen olaj formájában.

Hasonlóan állítottuk elő a 6., 14., 15., 16., 17., 21., 22., 23. és 38. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

6. példa

A 37. sz. vegyület előállítása

0,64 g 2-fluor-3-klór-5-(trifluor-metil)-piridin és 0,5 g, az 1. példa C) lépése szerint előállított 2-(6-hidrox-indazol-1-il)-propionsav-etil-észter 12 ml vízmentes metil-izobutil-ketonnal készített oldatához 0,44 g vízmentes kálium-karbonátot és 2 csepp vízmentes dimetil-formamidot adtunk. A reakcióelegyet 6 órán át 100 °C-on kevertettük. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a maradékot kloroform és víz keverékében oldottuk. A szerves fázist elválasztottuk, fázisválasztó papíron átszűrve szárítottuk, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A maradékot gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 7 : 3 térfogatarányú hexán-terc-butil-metil-éter elegyet használtunk. Színtelen olaj formájában 0,58 g 2-{6-[3-klór-5-(trifluor-metil)-pirid-2-il-oxi-indazol-1-il]-propionsav-etil-észtert kaptunk.

Hasonlóan állítottuk elő a 7. és 8. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

7. példa

Az 1. táblázatban feltüntetett 31. sz. vegyület előállítása

A) lépés

20 g 3-klór-6-nitro-indazol 180 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatához 5 °C-on, keverés közben, részletekben 4,86 g 50 tömeg%-os nátrium-hidrid diszperziót adagoltunk. A reagens beadagolása alatt és még 15 percen keresztül az elegy hőmérsékletét 5–10 °C-on tartottuk. Az elegyhez lassú ütemben, 5 °C-on 16,91 g brómecetsav-etil-észtert adtunk; a reakcióelegy 30 °C-ra melegedett. Az elegyet 4 órán át 20 °C-on kevertettük, majd 1 liter vizet adtunk hozzá, és az elegyet híg vizes sósavoldattal megsavanyítottuk. Az elegyet etil-acetáttal összekevertük, és hyflo szűrési segédanyagon átszűrtük. A szűrletből elválasztottuk a szerves fázist, és a vizes fázist etil-acetáttal kétszer extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A maradékot szilikagélen végzett gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 7 : 3 térfogatarányú hexán-terc-butil-metil-éter elegyet, majd 95 : 5 térfogatarányú kloroform-etil-acetát elegyet használtunk. 16,25 g 3-klór-6-nitro-indazol-1-il-ecetsav-etil-észtert kaptunk halványsárga szilárd anyag formájában; op.: 109,1–110,3 °C.

NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 1,29 (t, 3H), 4,26 (q, 2H), 5,18 (s, 2H), 7,84 (d, 1H), 8,10 (dd, 1H), 8,30 (s, 1H).

5 B) lépés

16,25 g 3-klór-6-nitro-indazol-1-il-ecetsav-etil-észter 260 ml forró izopropanollal készített oldatához keverés közben 35,4 g redukált vasport, majd 57 ml vizet és 2,1 ml tömény vizes sósavoldatot adtunk. A reakcióelegyet 30 percig keverés és visszafolyatás közben forraltuk, ezután hyflo szűrési segédanyagon forrón átszűrtük. A szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert, és a maradékot víz és kloroform között megoszlattuk. A szerves fázist fázisválasztó papíron átszűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A kapott 12,6 g halványsárga szilárd anyagot hexán és etil-acetát elegyből átkristályosítottuk. 7,42 g cserszínű, kristályos 6-amino-3-klór-indazol-1-il-ecetsav-etil-észtert kaptunk; op.: 151,7–152,2 °C.

NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 1,24 (t, 3H), 3,94 (s, 2H), 4,20 (q, 2H), 4,91 (s, 2H), 6,38 (s, 1H), 6,60 (d, 1H), 7,42 (d, 1H).

C) lépés

25 11,5 g 6-amino-3-klór-indazol-1-il-ecetsav-etil-észtert melegítés közben 35 tömeg%-os vizes kénsavoldatban oldottunk. Az elegyhez 54 g jeget adtunk, és az oldatot sós jégfürdőn –5 °C-ra hűtöttük. Az elegyhez lassú ütemben, keverés és hűtés közben, 0 °C-on 4 g nátrium-nitrit 43 ml vízzel készített oldatát adtuk. A reagens beadagolása után az elegyet 15 percig 0 °C-on kevertettük. Ezután az elegyhez keverés és hűtés közben, 5 °C-on 173 g réz(II)-nitrát 1,6 liter vízzel készített, 5 °C-ra előhűtött oldatát adtuk. Az elegyhez 6,5 g réz(I)-oxidot adtunk, fél órán át 0 °C-on kevertettük, majd 4,5 órán át szobahőmérsékleten tartottuk. A reakcióelegyet etil-acetáttal négyszer extraháltuk. Az extraktumokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A maradékhoz hidrogén-kloriddal telített 400 ml etanolt adtunk, és az elegyet éjszakán át kevertettük. Az elegyet csökkentett nyomáson bepároltuk, és a maradékot víz és etil-acetát között megoszlattuk. A szerves fázist vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A maradékot szilikagélen végzett gyorskromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 3 : 2 térfogatarányú kloroform-éter elegyet használtunk. 4,34 g barna, szilárd 3-klór-6-hidrox-indazol-1-il-ecetsav-etil-észtert kaptunk barna szilárd anyag formájában. A termék toluolos átkristályosítás után 138–142 °C-on olvadt.

55 NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 1,25 (t, 3H), 4,19 (q, 2H), 4,95 (s, 2H), 6,05 (s, 1H), 6,62 (s, 1H), 6,76 (dd, 1H), 7,49 (d, 1H).

D) lépés

60 1,615 g 3-klór-6-hidrox-indazol-1-il-ecetsav-etil-észter, 2,1 g 3-klór-4,5-difluor-benzotrifluorid, 1,31 g vízmentes kálium-karbonát, 35 ml metil-izobutil-keton

és 9 csepp vízmentes dimetil-formamid elegyét 3,5 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a maradékot 70 ml éterrel eldörzsöltük. Az elegyet szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A maradékot szilikagélén végzett gyorskromatográfiával tisztítottuk, eluálószerként 4 : 1 térfogatarányú hexán-terc-butil-metil-éter elegyet használtunk. 1,5 g 3-klór-6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-indazol-1-il-ecet-sav-etil-észtert (31. sz. vegyület) kaptunk szintelen olaj formájában.

Hasonlóan állítottuk elő a 13., 24., 25., 26., 27., 28., 29., 30., 39., 40., 42., 43., 44., 45., 46., 47., 48., 49., 53., 54. és 55. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

8. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 32. sz. vegyület előállítása

0,44 g a 3. példában leírtak szerint előállított 2-{6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-6-fluor-indazol-1-il}-propionsav, 0,23 g diciklohexil-karbodiimid, 0,066 g 1,1-dimetil-hidrazin és 5 ml vízmentes diklór-metán elegyét 4,5 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. A reakcióelegyet szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A maradékot szilikagélén végzett gyorskromatográfiával tisztítottuk; eluálószerként 4 : 1 térfogatarányú etil-acetát-hexán elegyet, majd etil-acetátot használtunk. 0,36 g 2-{6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-indazol-1-il}-propionil-N,N-dimetil-hidrazidot (32. sz. vegyület) kaptunk; op.: 173,5–174,9 °C, $M^+ = 444$.

9. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 20. sz. vegyület előállítása

0,36 g, a 8. példa szerint előállított 2-{6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-indazol-1-il}-propionil-N,N-dimetil-hidrazid 14 ml metanollal készített oldatához keverés közben 1,16 ml metil-jodidot adtunk. A reakcióelegyet ledugaszolt lombikban 18 órán át szobahőmérsékleten állni hagytuk. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a maradékot éterrel eldörzsöltük. 0,369 g 2-{6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-indazol-1-il}-propionil-trimetil-hidrazínium-jodidot (20. sz. vegyület) kaptunk halványsárga szilárd anyag formájában; op.: 166,8–167,5 °C.

10. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 19. sz. vegyület előállítása

0,41 g, az 1. példában leírtak szerint előállított 2-{6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-indazol-1-il}-propionsav-etil-észter 25 ml metanollal készített oldatához 15 ml vizes ammónia-oldatot (sűrűsége: 880) adtunk, és a reakcióelegyet 18 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. A kivált fehér csapadékot kiszűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A maradékot szilikagélén végzett

gyorskromatográfiával tisztítottuk, eluálószerként etil-acetátot használtunk. 250 mg fehér, szilárd 2-{6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-indazol-1-il}-propionamidot (19. sz. vegyület) kaptunk; op.: 171–172,5 °C.

11. példa

Az 56. sz. vegyület előállítása

0,45 g 2-{6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-indazol-1-il}-propionsav 5 ml vízmentes 1,2-diklór-etánnal készített szuszpenziójához 0,132 g tionil-klorid 3 ml 1,2-diklór-etánnal készített oldatát adtuk. A reakcióelegyet 3 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk, majd lehűtöttük, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékhoz 5 ml vízmentes 1,2-diklór-etánt adtunk, és az oldathoz jeges hűtés és keverés közben 0,136 g 4-(dimetil-amino)-piridint, majd 0,106 g metán-szulfonamidot adtunk. Az elegyet éjszakán át szobahőmérsékleten kevertettük, ezután az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot szilikagélén végzett gyorskromatográfiával tisztítottuk, eluálószerként 900 : 67 : 33 térfogatarányú kloroform-aceton-jégecet elegyet használtunk. 0,39 g fehér, szilárd 2-{6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-indazol-1-il}-N-(metil-szulfonil)-propionamidot kaptunk; op.: 175–177 °C.

12. példa

A IV. táblázatban feltüntetett 61. sz. vegyület és az V. táblázatban feltüntetett 75. sz. vegyület előállítása

A) lépés

5,65 g 4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-1,2-diamino-benzol, 9,6 ml trifluor-ecetsav és 2,6 ml trifluor-ecetsav-anhidrid elegyét éjszakán át szobahőmérsékleten kevertettük. A reakcióelegyet 2 órán át visszafolyatás közben forraltuk, majd lehűtöttük, és 100 ml jeges vízhez adtuk. Az elegyhez keverés közben 71 ml 2 N vizes nátrium-hidroxid oldatot adtunk, és az elegyet etil-acetáttal összeráztuk. Ezután az elegyhez addig adtunk kis részletekben 2 N vizes nátrium-hidroxid oldatot, amíg az elegy színe sötétkékből rózsaszínné nem vált. A vizes fázist elválasztottuk, és a szerves fázist vízzel mostuk. A szerves fázist magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A maradékot hexánnal eldörzsöltük. 6,26 g 170,2–171,9 °C-on olvadó szilárd anyagot kaptunk. Az anyag részletét szilikagélén végzett gyorskromatográfiával tisztítottuk, eluálószerként 96 : 4 térfogatarányú kloroform-éter elegyet használtunk. 2-(Trifluor-metil)-6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-benzimidazolt kaptunk; $M^+ = 398$.

B) lépés

2 g 2-(trifluor-metil)-6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-benzimidazol 10 ml vízmentes acetonnal készített oldatához 0,93 g 2-bróm-propionsav-etil-észtert és 1,04 g vízmentes kálium-karbonátot adtunk. A reakcióelegyet 2 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk, majd lehűtöttük és szűrtük. A

szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A barna, olajos maradékot szilikagélén végzett kromatografálással tisztítottuk, eluálószerként kloroformot, majd 95 : 5 térfogatarányú kloroform-éter elegyet használtunk. A következő termékeket kaptuk: 0,76 g 2-{2-(trifluor-metil)-5-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-benzimidazol-1-il}-propionsav-etil-észter (61. sz. vegyület, nagyobb mozgékonyaságú komponens) és 2-{2-(trifluor-metil)-6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-benzimidazol-1-il}-propionsav-etil-észter (75. sz. vegyület, 0,62 g, kisebb mozgékonyaságú komponens).

13. példa

A 93. sz. vegyület előállítása

0,43 g 2-{2-(trifluor-metil)-6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-benzimidazol-1-il}-propionsav-etil-észter 1,4 ml vízmentes diklór-metánnal készített oldatához 0,86 ml 1 mólos diklór-metános trietil-oxónium-tetrafluor-borát oldatot adtunk keverés közben. A reakcióelegyet 7 napig szobahőmérsékleten kevertettük, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot éterrel eldörzsöltük. A szilárd anyagot elkülönítettük, éterrel mostuk és szárítottuk. 0,227 g 2-{6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-3-etil-2-(trifluor-metil)-benzimidazolium-1-il}-propionsav-etil-észter-tetrafluorborátot kaptunk; op.: 135–136,1 °C.

Hasonlóan állítottuk elő a IV. táblázatban feltüntetett 92. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

14. példa

A 95. sz. vegyület előállítása

A) lépés

1,04 g 4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-1,2-diamino-benzol, 473 mg 2-metil-malonsav-mono-etil-észter és 20 mg 4-(dimetil-amino)-piridin 20 ml vízmentes diklór-metánnal készített oldatához keverés és jeges hűtés közben 690 mg diciklohexil-karbodiimidet adtunk. A reakcióelegyet 24 órán át szobahőmérsékleten kevertettük, majd szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot szilikagél oszlopon végzett kromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 3 : 2 térfogatarányú hexán-etil-acetát elegyet használtunk. 0,58 g 2-{2-amino-4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-fenil-karbamoi}-propionsav-etil-észtert kaptunk; $M^* = 448$.

NMR-spektrum adatai ($CDCl_3$): 1,3 (t, 3H), 1,55 (d, 3H), 3,48 (q, 1H), 3,9 (széles s, 1H), 4,25 (q, 2H), 6,55 (dd, 1H), 6,32 (d, 1H), 7,1 (d, 1H), 7,93 (dd, 1H), 7,58 (s, 1H), 8,12 (széles s, 1H).

B) lépés

0,4 g 2-{2-amino-4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-fenil-karbamoi}-propionsav-etil-észter és 0,5 g foszfor-pentoxid elegyét 2 órán át 140–160 °C-on tartottuk. Az elegyet lehűtöttük, vizet adtunk hozzá, majd a vizes elegy pH-ját nátrium-karbonáttal 4 és 5 közötti értékre állítottuk.

A kivált drapp csapadékot elkülönítettük, levegőn szárítottuk, metanolban oldottuk, és az oldatot csont-

szénnel derítettük. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. Halványbarna, üvegszerű anyagként 0,33 g 2-{6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-benzimidazol-2-il}-propionsav-etil-észtert kaptunk.

15. példa

A 94. sz. vegyület előállítása

A) lépés

2,24 g 4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-1,2-dinitro-benzol és 0,45 g metil-amin-hidroklorid 6 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatához szobahőmérsékleten, keverés közben 1,64 ml trietil-amin 4 ml dimetil-formamiddal készített oldatát adtuk. A reakcióelegyet 2,5 napon át kevertettük, majd vizes nátrium-klorid oldatba öntöttük, megsavanyítottuk, és etil-acetáttal extraháltuk. A szerves extraktumot vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. 2,3 g élénksárga olajat kaptunk, amit szilikagéllal töltött oszlopon kromatografálva tisztítottunk, eluálószerként 9 : 1 térfogatarányú hexán-di-
etil-éter elegyet használtunk. 0,71 g 4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-2-(metil-amino)-1-nitro-benzolt kaptunk; $M^* = 364$.

25 NMR-spektrum adatai ($CDCl_3$): 2,88 (d, 3H), 6,00 (dd, 1H), 6,24 (d, 1H), 7,38 (dd, 1H), 7,54 (s, 1H), 8,1 (d + széles s, 2H).

B) lépés

15 ml metanolhoz keverés, jeges hűtés és nitrogénbevezetés közben 0,12 g 5 tömeg%-os palládium/csontszén katalizátort adtunk, és eközben az elegybe 0,25 g nátrium-bórhidrid 7 ml vízzel készített oldatát csepegtettük. A reakcióelegybe 2–5 °C-on, 20 perc alatt 0,81 g 4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-2-(metil-amino)-1-nitro-benzol 80 ml metanollal készített oldatát csepegtettük. Az elegyet 2 órán át szobahőmérsékleten kevertettük, majd hyflo szűrési segédanyagon átszűrtük, és a szűrlet főtömegét csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékhoz vizet adtunk, és az így kapott vizes elegyet kloroformmal extraháltuk. A kloroformos extraktumokat egyesítettük, fázisválasztó papíron átszűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A nyers terméket szilikagél oszlopon végzett kromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 3 : 2 térfogatarányú hexán-etil-acetát elegyet használtunk. Olaj formájában 0,48 g 4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-2-(metil-amino)-anilint kaptunk.

50 NMR-spektrum adatai ($CDCl_3$): 2,84 (s, 3H), 6,0 (dd, 1H), 6,39 (d, 1H), 6,6 (d, 1H), 7,37 (dd, 1H), 7,58 (s, 1H).

C) lépés

5 ml vízmentes diklór-metánban keverés közben 0,48 g 4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-2-(metil-amino)-anilint, 0,38 g 2-metil-malonsav-mono-
etil-észtert és 20 mg 4-(dimetil-amino)-piridint oldottunk. Az elegyhez hideg vizes hűtés közben 0,34 g diciklohexil-karbodiimidet adtunk, majd az elegyet éjszakán át szobahőmérsékleten tartottuk. Az elegyet hyflo szűrési segédanyagon átszűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot szili-

kagélén preaparatív vékonyréteg-kromatográfiával tisztítottuk, eluálószerként 9 : 1 térfogatarányú diklór-metán-dietyl-éter elegyet használtunk. Fehér szilárd anyag formájában 0,38 g 2-{2-(metil-amino)-4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-fenil-karbamoil}-propionsav-etyl-észtert kapunk.

NMR spektrum adatai (CDCl₃): 1,3 (t), 1,55 (d), 2,82 (s, 3H) 3,48 (q, 1H), 4,25 (q + széles s, 3H), 6,05 (dd, 1H), 7,08 (d, 1H), 7,39 (dd, 1H), 7,58 (s, 1H), 7,86 (s, 1H).

D) lépés

0,36 g 2-{2-(metil-amino)-4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-fenil-karbamoil}-propionsav-etyl-észter és 0,5 g foszfor-pentoxid elegyét 2 órán át 140–160 °C-on tartottuk. Az elegyet lehűtöttük, vizet adtunk hozzá, majd pH-ját nátrium-karbonáttal 5 és 6 közötti értékre állítottuk. A vizes elegyhez vizes nátrium-klorid oldatot adtunk, és az elegyet etil-acetáttal extarháztuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, vizes nátrium-klorid oldattal mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot preparatív rétegkromatográfiával tisztítottuk, adszorbensként szilikagélt, eluálószerként 85 : 15 térfogatarányú diklór-metán-dietyl-éter elegyet használtunk. 0,19 g halványsárga, szilárd 2-{1-metil-6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-benzimidazol-2-il}-propionsav-etyl-észter (94. sz. vegyület) kaptunk; op.: 123,2–128,6 °C.

16. példa

A IV. táblázatban feltüntetett 69. sz. vegyület és az V. táblázatban feltüntetett 84. sz. vegyület előállítása

A) lépés

35 g 4-metoxi-1,2-fenilén-diamin-hidroklorid 100 ml trifluor-ecetsavval készített oldatához lassú ütemben, keverés közben 28 ml trifluor-ecetsav-anhidridet adtunk. A reakcióelegyet 2 órán át visszafolyatás közben forraltuk, majd éjszakán át szobahőmérsékleten tartottuk. Ezután az elegyet jeges hűtés közben 6 N vizes nátrium-hidroxid oldattal meglúgosítottuk. Az extraktumokat egyesítettük, vizes nátrium-klorid oldattal és vízzel mostuk, csontszénrel derítettük, és magnézium-szulfát fölött szárítottuk. Az elegyet szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 14,4 g narancsbarna maradékot benzinnel eldörzsöltük, a szilárd anyagot kiszűrtük és levegőn szárítottuk. 14,02 g cserszínű, szilárd 6-metoxi-2-(trifluor-metil)-benzimidazol kaptunk.

NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 3,85 (s, 3H), 7,05 (dd, 1H), 7,1 (dd, 1H), 7,6 (d, 1H).

B) lépés

14 g 6-metoxi-2-(trifluor-metil)-benzimidazol és 11,94 g brómecetsav-etyl-észter 200 ml vízmentes acetonitrillel készített oldatához 15 g vízmentes kálium-karbonátot adtunk. A reakcióelegyet 2,5 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk, majd éjszakán át szobahőmérsékleten tartottuk. Az elegyet szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. 19,9 g

sűrű narancsbarna olajat kaptunk, ami állás közben megszilárdult. A termék 5- és 6-metoxi-2-(trifluor-metil)-benzimidazol-1-il-ecetsav-etyl-észter elegye volt.

NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 1,25 (m, 6H, 2×CH₃), 3,88 (d, 6H, 2×OCH₃), 4,25 (m, 4H, 2×CH₂), 5,5 (d, 4H, 2×CH₂), 6,72 (d, 1H), 7,02 (dd, 1H), 7,1 (dd, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,32 (d, 1H), 7,7 (d, 1H).

C) lépés

10 6 g, a fentiek szerint előállított 5- és 6-metoxi-2-(trifluor-metil)-benzimidazol-1-il-ecetsav-etyl-észter elegyet nitrogén atmoszférában 100 ml vízmentes diklór-metánban oldottunk, és az oldatot –70 °C-ra hűtöttük. Az oldatba –70 °C-on, keverés közben 25 g bór-tribromid 10 ml vízmentes diklór-metánnal készített oldatát csepegtettük. Finom barna csapadék vált ki. A reagens beadagolása után az elegyet 3 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. Ezután az elegyet 0 °C-ra hűtöttük, és az elegybe 5 °C-ot meg nem haladó hőmérsékleten 45 ml etanolt csepegtettünk. Az etanol beadagolása után az elegyet éjszakán át szobahőmérsékleten kevertettük, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékhoz 100 ml etanolt és ezután tömény kénsavat adtunk, és a kapott oldatot 1,5 órán át visszafolyatás közben forraltuk.

25 Az elegyet lehűtöttük, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékhoz 100 ml vizet adtunk, a vizes elegyet vizes ammónia oldattal meglúgosítottuk, és etil-acetáttal háromszor extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. 4,25 g krémszínű-barnás szilárd anyagot kaptunk, ami 5- és 6-hidroxi-2-(trifluor-metil)-benzimidazol-1-il-ecetsav-etyl-észter elegye volt.

NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 1,25 (m, 6H, 2×CH₃),

35 4,2 (m, 4H, 2×CH₂), 4,9 (s, 2H), 5,0 (s, 2H), 6,75 (d, 1H), 6,9 (dd, 1H), 7,02 (dd, 1H), 7,2 (m, 2H), 7,6 (d, 1H), 7,9–8,6 (széles, 1H).

D) lépés

40 4,25 g, a fentiek szerint előállított 5- és 6-hidroxi-2-(trifluor-metil)-benzimidazol-1-il-ecetsav-etyl-észter, 3,57 g 3-klór-4,5-difluor-benzotrifluorid, 8 g vízmentes kálium-karbonát és 200 ml dimetil-formamid elegyét 4 órán át 100 °C-on kevertettük. A reakcióelegyet lehűtöttük, vízbe öntöttük, híg vizes sósavoldattal megsavanyítottuk, és etil-acetáttal háromszor extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. 7,24 g narancsbarna olajos maradékot kaptunk, ami állás közben részlegesen megszilárdult. 5,26 g így kapott anyagot preparatív rétegkromatográfiával tisztítottuk; adszorbensként szilikagélt, eluálószerként diklór-metánt használtunk. A következő termékeket kaptuk: 1,7 g 5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-2-(trifluor-metil)-benzimidazol-1-il-ecetsav-etyl-észter, op.: 77,2–79,2 °C (nagyobb mozgékonyaságú komponens) és 2,83 mg 6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-2-(trifluor-metil)-benzimidazol-1-il-ecetsav-etyl-észter, op.: 112,2–113,2 °C (kisebb mozgékonyaságú komponens).

Hasonlóan állítottuk elő a 64., 65., 66., 67., 68., 70., 71., 79., 80., 81., 82., 83., 85., 86., 97., 98., 99., 108. és 109. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

17. példa

Az V. táblázatban feltüntetett 87. sz. vegyület előállítása

1 g, a 16. példában leírtak szerint előállított 6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-2-(trifluor-metil)-benzimidazol-1-il-ecetsav-etil-észter 50 ml izopropanollal készített oldatához 0,15 g nátrium-hidroxid 5 ml vízzel készített oldatát adtuk, és az elegyet 1 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. Az elegyet vízbe öntöttük, híg vizes sósavoldattal megsavanyítottuk, és etil-acetáttal háromszor extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből lepároltuk az oldószert. 0,87 g cserszínű szilárd anyagot kaptunk. 400 mg így kapott anyagot éter és hexán elegyből átkristályosítottunk. 290 mg 6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-2-(trifluor-metil)-benzimidazol-1-il-ecetsavat kaptunk.

Hasonlóan állítottuk elő a 72. és 76. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

18. példa

Az V. táblázatban feltüntetett 88. sz. vegyület előállítása

0,47 g 6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-2-(trifluor-metil)-benzimidazol-1-il-ecetsav és 20 ml tionil-klorid elegyét 45 percig visszafolyatás közben forraltuk. Az elegyet szobahőmérsékletre hűtöttük, és a tionil-klorid fölöslegét csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékhoz 20 ml vízmentes toluolt adtunk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott maradékot minimális mennyiségű vízmentes toluolban oldottuk, és az oldatot erélyes keverés közben 20 ml vizes ammónia oldathoz (sűrűség: 880) adtuk. Sűrű, krémszínű szuszpenzió képződött. A szuszpenziót még fél órán át kevertük, majd 50 ml vizet adtunk hozzá, és etil-acetáttal háromszor extraháltuk. Az extraktumokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A kapott 350 mg krémszínű szilárd maradékot diklór-metánból átkristályosítottuk. 195 mg 6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-2-(trifluor-metil)-benzimidazol-1-il-acetamidot kaptunk törtfehér szilárd anyag formájában.

Hasonlóan állítottuk elő a 73., 74., 89., 90. és 91. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

19. példa

A IV. táblázatban feltüntetett 62. sz. vegyület és az V. táblázatban feltüntetett 77. sz. vegyület előállítása

A) lépés

10 g 3-klór-4,5-difluor-benzotrifluorid, 7 g 4-acet-amido-fenol, 12 g vízmentes kálium-karbonát és 70 ml dimetil-szulfoxid elegyét 3 órán át 100 °C-on kevertet-

tük. Az elegyet lehűtöttük, vízbe öntöttük, és etil-acetáttal háromszor extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A kapott 17,3 g törtfehér szilárd anyagot hexánnal eldörzsöltük, majd kiszűrtük. 13,95 g 4-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-acetanilidet kaptunk törtfehér szilárd anyagként. NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 2,15 (s, 3H), 6,85 (d, 2H), 7,3–7,5 (dd, 2H és m, 2H), 7,6 (s, 1H).

B) lépés

6 g 4-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-acetanilid 40 ml ecetsav-anhidriddel készített szuszpenziójába keverés és hűtés közben, –10 °C-on 1,63 ml tömény salétromsav és 6,6 ml ecetsav-anhidrid elegyét csepegtettük. A képződött sárga szuszpenziót 45 percig –10 °C-on kevertettük, majd szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, és éjszakán át állni hagytuk. A reakcióelegyet –5 °C-ra hűtöttük, és 0,81 ml tömény salétromsav és 3,3 ml ecetsav-anhidrid elegyét adtuk hozzá. A reakcióelegyet 4 napig szobahőmérsékleten állni hagytuk, majd vízbe öntöttük, és dietil-éterrel háromszor extraháltuk. Az éteres extraktumokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A kapott élénksárga szuszpenziót vízbe öntöttük, és éterrel extraháltuk. Az extraktumot magnézium-szulfát fölött szárítottuk, majd bepároltuk. A kapott sárga szilárd anyagot éter és hexán elegyével eldörzsöltük, majd szűrtük. 3,13 g élénksárga, szilárd 2-nitro-4-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-acetanilidet kaptunk; M⁺ = 392.

C) lépés

2,9 g 2-nitro-4-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-acetanilidet 60 ml acetanban oldottunk, és az oldatot jégfürdőn 5 °C-ra hűtöttük. Az oldatba keverés közben, 30 perc alatt 40 ml 30 tömeg%-os sósavas titán-triklorid oldatot csepegtettünk. Az elegyet további 45 percig 5 °C-on kevertettük, majd éjszakán át szobahőmérsékleten tartottuk. Az elegyet vízbe öntöttük, és dietil-éterrel háromszor extraháltuk. Az éteres extraktumokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. 1,7 g halványsárga szilárd anyagot kaptunk, mit 1 : 1 térfogatarányú benzín-éter eleggyel eldörzsöltünk. A szilárd anyagot kiszűrtük. 1,2 g 2-amino-4-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-acetanilidet kaptunk krémszínű szilárd anyagként. NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 2,2 (s, 3H), 4,2–3,6 (széles, 1H), 6,225 (dd, 1H), 6,3 (d, 1H), 7,025 (d, 1H), 7,225 (széles s, 1H), 7,35 (dd, 1H), 7,55 (s, 1H).

D) lépés

1,2 g 2-amino-4-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-acetanilid 5 ml jégecettel készített oldatát 1 órán át 100 °C-on tartottuk. Az oldatot lehűtöttük, vízbe öntöttük, és az elegyet 2 N vizes nátrium-hidroxid oldattal meglúgosítottuk. A kivált csapadékot kiszűrtük, vízzel mostuk és levegőn szárítottuk. A szilárd anyagot preparatív rétegekromatográfiával tisztítottuk,

adszorbensként szilikagélt, eluálószerként 5 térfogat% ecetsavat tartalmazó etil-acetátot használtunk. 0,5 g 2-metil-6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzimidazolt kaptunk halványbarna olaj formájában.

NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 2,1 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 6,85 (dd, 1H), 6,9 (d, 1H), 7,4 (m, 2H), 7,6 (s, 1H).

E) lépés

0,66 g 2-metil-6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzimidazol, 0,28 ml 2-bróm-propionsav-etil-észter és 1 g vízmentes kálium-karbonát metil-etil-ketonnal készített oldatát éjszakán át keverés és visszafolytatás közben forraltuk. A reakcióelegyet lehűtöttük, vízbe öntöttük, és etil-acetáttal háromszor extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A kapott 0,76 g barna, olajos maradékot preparatív rétegekromatográfiával tisztítottuk, adszorbensként szilikagélt, eluálószerként etil-acetátot használtunk. A következő termékeket kaptuk: 110 mg 2-{2-metil-6-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzimidazol-1-il}-propionsav-etil-észter (77. sz. vegyület, kisebb mozgékonyaságú komponens) és 220 mg 2-{2-metil-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzimidazol-1-il}-propionsav-etil-észter (62. sz. vegyület, nagyobb mozgékonyaságú komponens).

Hasonlóan állítottuk elő a 63. és 78. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

20. példa

A IV. táblázatban feltüntetett 100. sz. vegyület és az V. táblázatban feltüntetett 101. sz. vegyület előállítás

A) lépés

4,8 g 4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-2-nitro-acetanilid, 200 ml etanol és 4 ml tömény sósavoldat elegyét 2 órán át visszafolytatás közben forraltuk. Az oldatot lehűtöttük, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A narancssárga szilárd maradékot etil-acetátban oldottuk, az oldatot vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk, 4,05 g 4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-2-nitro-anilint kaptunk narancssárga szilárd anyagként.

NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 7,6 (s, 1H), 7,5 (d, 1H), 7,4 (dd, 1H), 7,2, (dd, 1H), 6,85 (d, 1H), 6,0 (széles s, 2H).

B) lépés

1 g 4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-2-nitro-anilin, 0,26 g paraformaldehid, 1,43 g cink-klorid és 0,56 g kálium-cianid elegyéhez keverés közben 3 csepp tömény kénsavat tartalmazó 40 ml jégecetet adtunk. A kapott szuszpenziót 7,5 órán át 50–55 °C-on tartottuk, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagytuk. Az elegyet vízbe öntöttük, és etil-acetáttal kétszer extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. 0,82 g 4-[2-klór-4-(trifluor-

metil)-6-fluor-fenoxi]-2-nitro-N-(ciano-metil)-anilint kaptunk narancssárga szilárd anyag formájában; M⁺ = 389.

NMR-spektrum adatai (CDCl₃): 8,0 (széles, 1H), 7,7 (d, 1H), 7,6 (s, 1H), 7,4 (dd, 2H), 7,0 (d, 1H), 4,3 (d, 2H).

C) lépés

1 g 4-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-2-nitro-N-(ciano-metil)-anilin 50 ml forró etanollal készített szuszpenziójához 0,18 g vízmentes kálium-karbonátot adtunk. A reakcióelegyet 4 órán át keverés és visszafolytatás közben forraltuk, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagytuk. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. A maradékot 75 ml vízben oldottuk, az oldatot szűrtük, és a szűrletet 2 N vizes sósavoldattal megsavanyítottuk. A kivált sárga csapadékot elkülönítettük, vízzel, majd hexánnal mostuk, és levegőn szárítottuk. 0,8 g 2-ciano-5-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-1H-benzimidazol-3-oxidot kaptunk; M⁺ = 370.

D) lépés

0,8 g 2-ciano-5-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-1H-benzimidazol-3-oxid 5 ml kloroformmal készített szuszpenziójába keverés és jégűtés közben, 5 °C-on 0,25 ml foszfor-trikloridot csepegtettünk. A reagens beadagolása után az elegyet 5 percig visszafolytatás közben forraltuk. A kapott oldatot lehűtöttük, 10 ml vizet adtunk hozzá lassú ütemben, majd az elegyet vizes ammónia-oldattal meglúgosítottuk. A szerves fázist elválasztottuk, és a vizes fázist kloroformmal kétszer extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel mostuk, magnézium-szulfát fölött bepároltuk. A maradék mintáját preparatív rétegekromatográfiával tisztítottuk; adszorbensként szilikagélt, eluálószerként étert használtunk. A terméket éter és hexán elegyből átkristályosítottuk. Halványsárga szilárd anyagként 2-ciano-5-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-benzimidazolt kaptunk.

Tömegspektrum csúcsértéke (pozitív gyorsatombombázás): MH⁺ = 356.

NMR-spektrum adatai: 7,8–7,6 (széles, 1H), 7,6 (s, 1H), 7,4 (dd, 1H), 7,2–6,8 (széles m, 2H), 13,8–13,1 (széles s, 1H).

E) lépés

0,325 g 2-ciano-5-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-benzimidazol, 0,13 ml 2-bróm-propionsav-etil-észter, 1 g vízmentes kálium-karbonát és 30 ml acetonitril elegyét 2 órán át visszafolytatás közben forraltuk, majd az elegyet éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagytuk. Az elegyet szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldószert. A maradékot preparatív rétegekromatográfiával tisztítottuk; adszorbensként szilikagélt, eluálószerként 1 : 1 térfogatarányú hexán-éter elegyet használtunk. A következő termékeket kaptuk: 0,14 g 2-{ciano-6-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-benzimidazol-1-il}-propionsav-etil-észter (101. sz. vegyület, nagyobb mozgékonyaságú komponens) és 0,15 g 2-{2-ciano-5-[2-klór-4-(trifluor-metil)-6-fluor-fenoxi]-benzimidazol-1-il}-propionsav-etil-észter (100. sz. vegyület, kisebb mozgékonyaságú komponens).

Hasonlóan állítottuk elő a 102., 103., 104., 105., 106. és 107. sz. vegyületet a megfelelő reagensek felhasználásával.

21. példa

A herbicid hatás vizsgálata

A hatóanyagok herbicid aktivitását a következőképpen vizsgáltuk:

78,2 g/l Tween 20-at (szorbitán-laurát 20 mól etilén-oxiddal képezett kondenzátum) és 21,8 g/l Span 80-at (szorbitán-monolaurát) tartalmazó 1 liter metilciklohexanon alikvot részében feloldottuk a vizsgálandó hatóanyagot. Ha a hatóanyag nem oldódott fel az elegyben, az elegy térfogatát vízzel 5 ml-re egészítettük ki, a szuszpenzióhoz üveggyöngyöket adtunk, az elegyet alaposan összeráztuk, majd az üveggyöngyöket eltávolítottuk. Az így előállított koncentrátumokat ezután vízzel a kívánt végtérfogatra hígítottuk. Ha a permetleveket külön-külön permeteztük, a kikelés előtti vizsgálathoz 25 ml, míg a kikelés utáni vizsgálathoz 30 ml permetlevet használtunk fel, míg együttes permetezés esetén 45 ml permetlevet alkalmaztunk. A végső permetlé a kezdeti oldószer/felületaktív anyag keveréket 4 térfogat% mennyiségben tartalmazta.

A kikelés utáni herbicid hatás vizsgálatakor a fentiek szerint készített permetleveket 1000 liter/hektár mennyiségben vittük fel cserepekben termesztett fiatal növényekre. 13 nap elteltével meghatároztuk a növények károsodását kezeletlen kontrollokkal összehasonlítva. A károsodást 0 és 9 közötti számskálával jellemeztük, ahol az egyes számadatok jelentése a következő:

0: 0%-os károsodás

1: 1–5%-os károsodás

2: 6–15%-os károsodás

3: 16–25%-os károsodás

4: 26–35%-os károsodás

5: 36–59%-os károsodás

6: 60–69%-os károsodás

7: 70–79%-os károsodás

8: 80–89%-os károsodás

9: 90–100%-os károsodás

A kikelés előtti herbicid hatást a következőképpen vizsgáltuk: A haszonnövények (cukorrépa, gyapot, repce, őszi búza, kukorica, rizs és szójabab) magvait 2 cm vastag, a gyomnövények magvait 1 cm vastag komposztréteggel fedtük, majd a komposztrétegre 1000 liter/hektárnak megfelelő mennyiségű permetlevet juttattunk. 20 nap elteltével összehasonlítottuk a kezelt tálcákon növekedő növények állapotát a kezeletlen kontrollokéval. Az eredményeket 0-tól 9-ig terjedő számskálával jellemeztük, ahol az egyes számadatok jelentése a fentivel azonos volt.

A kísérletek eredményeit a VII. táblázatban közöljük. A VII. táblázatban szereplő betűjelzések jelentése a következő:

E: kikelés előtti vizsgálat

U: kikelés utáni vizsgálat

Sb: cukorrépa

Rp: repce

Ct: gyapot

20 Sy: szójabab

Mz: kukorica

Ww: őszi búza

Rc: rizs

Bd: Bidens pilosa

25 Ip: Ipomoea lacunosa (kikelés előtti vizsgálatban)
Ipomoea hederacea (kikelés utáni vizsgálatban)

Am: Amaranthus retroflexus

Pi: Polygonum aviculare

Ca: Chenopodium album

30 Ca: Galium aparine

Xa: Xanthium spinosum

Xs: Xanthium strumarium

Ab: Abutilon theophrasti

Eh: Euphorbia heterophylla

35 Av: Avena fatua

Dg: Digitalis sanguinalis

Al: Alopecurus myosuroides

St: Setaria viridis

Ec: Echinochloa crus-galli

40 Sh: Sorghum halepense

Ag: Agropyron repens

Ce: Cyperus esculentes

VII. táblázat

A vegyület sorszáma	Kezelés	Dózis kg/ha	Herbicid aktivitás																									
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Rc	Ww	Pi	Ca	Ga	Am	Bd	Eh	Ip	Ab	Xa	Xs	Av	Al	Ag	Sh	St	Dg	Ec	Ce	
1.	E	0,25	8	9	4	0	0	9	2	9	9	–	9	7	9	0	9	0	–	0	0	–	0	9	0	0	0	
	U		9	9	9	9	9	8	3	9	9	9	9	9	9	9	9	–	9	6	9	8	9	9	8	9	7	
2.	E	0,25	0	0	0	0	3	0	0	2	9	–	9	4	3	2	3	0	–	2	2	–	0	2	0	0	0	
	U		9	9	9	9	6	5	5	9	9	9	9	9	9	9	9	–	9	8	8	5	9	9	9	9	8	
3.	E	1	9	9	5	0	0	7	0	–	–	–	9	9	9	0	7	0	–	1	0	–	0	9	9	3	0	
	U	0,25	7	9	9	6	7	5	3	–	9	–	9	9	9	9	9	–	9	3	5	2	8	9	9	9	2	

A vegyület sorszáma	Kezelés	Dózis kg/ha	Herbicidek aktivitása																									
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Rc	Ww	Pi	Ca	Ga	Am	Bd	Eh	Ip	Ab	Xa	Xs	Av	Al	Ag	Sh	St	Dg	Ec	Ce	
4.	E	0,25	4	4	0	0	0	5	0	–	9	–	7	0	2	0	0	0	–	0	0	–	0	0	0	0	0	
	U		9	9	9	7	8	4	2	8	9	7	9	9	9	9	9	–	9	2	4	3	4	9	5	7	4	
5	E	0,25	4	4	2	0	0	0	0	–	8	–	8	0	2	0	0	0	–	0	0	–	2	0	0	2	0	
	U	0,0625	9	9	9	8	8	3	3	9	9	9	9	9	9	9	9	–	9	3	2	2	6	9	6	7	2	
6.	E	0,25	0	0	0	0	0	0	0	9	9	–	9	0	0	0	9	0	–	2	2	–	0	0	0	0	0	
	U	0,0625	9	9	9	7	5	2	2	9	9	–	9	9	9	9	9	–	9	4	2	–	0	5	4	0	0	
7.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	8	–	4	3	0	0	5	0	–	0	0	–	0	0	0	0	0	0	
	U		3	9	5	8	7	6	5	9	9	–	9	9	9	9	9	–	9	6	8	–	9	9	9	9	2	
8.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	9	9	–	8	3	1	0	6	0	–	0	0	–	0	3	7	0	0	
	U	0,25	8	9	9	8	9	6	7	9	9	–	9	7	9	9	9	–	9	5	4	–	9	9	9	9	2	
9.	E	0,25	0	0	0	0	0	0	0	7	7	–	7	3	0	0	3	0	–	0	2	–	0	0	5	0	0	
	U	0,0625	6	8	9	6	0	2	2	9	9	–	9	9	9	9	9	–	9	3	2	–	5	7	2	0	1	
10.	E	0,25	9	9	6	0	0	7	0	–	–	–	9	7	9	0	9	0	–	0	0	–	0	9	9	0	0	
	U	0,0625	9	9	9	7	7	3	3	–	9	–	9	9	9	9	9	–	9	4	2	2	3	9	9	9	2	
11.	E	0,25	5	5	0	0	2	3	0	–	9	–	9	5	8	0	9	0	–	2	0	–	0	9	–	2	0	
	U	0,0625	9	9	9	8	8	5	4	–	9	–	9	9	9	9	9	–	9	9	3	8	9	8	9	9	6	
12.	E	0,25	5	8	0	2	0	0	0	–	9	–	9	7	9	0	9	0	–	3	0	–	0	9	–	3	0	
	U	0,0625	8	9	9	5	8	6	4	–	9	–	9	9	9	9	8	–	9	7	4	6	9	8	8	7	6	
13.	E	0,25	7	9	7	0	0	6	0	9	9	5	9	9	9	–	9	0	–	4	5	–	7	9	–	8	0	
	U		9	9	9	9	3	–	7	–	9	–	9	9	9	9	9	–	9	9	9	9	9	9	–	9	6	
14.	E	1	9	4	2	2	0	4	0	–	9	0	9	7	9	–	6	0	–	2	2	–	5	9	–	7	0	
	U	0,25	9	9	9	9	6	5	9	–	9	9	9	9	9	9	9	–	9	9	9	7	9	9	9	9	4	
15.	E	1	4	4	0	0	2	0	0	–	9	0	9	2	7	0	6	0	–	3	0	–	0	5	0	0	0	
	U	0,25	5	6	9	5	3	2	2	–	7	8	9	4	9	9	5	–	6	9	2	5	7	9	9	8	2	
16.	E	1	6	5	0	0	2	4	2	–	9	0	9	6	7	–	5	2	–	2	2	–	5	6	–	5	0	
	U	0,25	9	9	9	9	7	2	5	–	9	9	9	9	9	9	9	–	9	8	7	8	9	9	9	9	4	
17.	E	1	0	2	0	0	3	0	0	–	0	0	0	0	0	0	0	0	–	2	0	–	0	0	0	0	0	
	U	0,25	2	0	1	0	0	0	0	–	0	0	0	0	0	0	0	–	0	0	0	0	4	0	3	0	0	
19.	E	0,25	5	7	0	0	0	0	0	–	9	–	9	4	9	0	9	0	–	0	0	–	5	9	–	5	0	
	U		9	9	9	8	9	6	6	9	9	9	9	9	9	9	9	–	9	7	6	7	8	9	9	6	6	
33.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	3	5	8	5	5	0	0	3	0	–	0	0	–	0	5	7	0	–	
	U		9	9	9	9	8	–	2	–	9	9	9	9	9	9	9	9	–	9	2	3	3	9	9	9	9	4
34.	E	0,25	0	0	0	0	0	0	0	2	0	–	3	4	0	2	3	0	–	3	0	–	0	2	0	0	0	
	U		5	9	8	4	5	0	0	4	8	9	9	5	9	4	9	–	5	0	3	0	3	6	3	0	0	
35.	E	1	0	2	2	0	0	0	0	–	–	–	6	0	3	0	0	0	–	0	0	–	0	0	0	0	0	
	U	0,25	3	7	9	5	0	2	2	–	9	–	9	5	9	9	7	–	7	2	2	2	2	9	7	0	0	

A vegyület sorszáma	Kezelés	Dózis kg/ha	Herbicid aktivitás																											
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Rc	Ww	Pi	Ca	Ga	Am	Bd	Eh	Ip	Ab	Xa	Xs	Av	Al	Ag	Sh	St	Dg	Ec	Ce			
36.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	3	3	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0			
	U		5	9	9	7	9	0	1	-	9	-	9	5	9	9	5	-	2	2	0	0	2	7	8	0	0			
37.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	8	9	-	5	0	5	0	3	0	-	0	2	-	0	6	0	0	0			
	U	0,25	7	9	9	7	7	6	7	9	9	-	9	7	9	9	9	-	9	5	9	-	9	9	8	9	1			
61.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	0	0	-	0	0	0	0	0			
	U		3	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	3	0	3	-	1	0	0	0	0	0	0	1	0			
62.	E	1	0	7	0	0	0	2	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	-	7	0	-	0	0	0	0	0			
	U		7	9	3	7	9	1	0	7	9	-	9	5	9	5	9	-	7	5	1	4	9	2	7	6	-			
63.	E	1	0	0	3	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0			
	U		2	2	1	0	2	0	0	0	0	-	0	0	7	0	7	-	2	9	2	2	0	2	2	0	0			
64.	E	1	0	4	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	-	4	0	-	0	2	0	0	0			
	U		0	0	0	0	2	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	-	6	0	3	0	0	0	0	0	0			
65.	E	1	0	0	0	0	0	4	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0			
	U		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	-	0	0	1	0	0	3	0	0	0			
66.	E	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	1	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0			
	U		2	1	2	3	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	7	0	0	0			
67.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	1	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0			
	U		0	0	2	3	2	0	0	3	4	0	9	2	5	0	2	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
68.	E	1	0	9	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	7	0	0			
	U		4	2	6	5	5	0	0	6	9	-	8	5	9	0	5	-	2	4	0	0	5	0	2	0	0			
69.	E	1	0	6	0	4	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0			
	U		4	5	4	0	3	0	0	5	9	-	9	3	3	0	5	-	5	5	0	0	4	0	0	4	4			
70.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	-	5	-	4	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0			
	U		0	0	1	0	0	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
71.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	5	0	0	0	-	0	0	-	0	9	9	0	0			
	U		2	0	0	0	7	0	0	3	6	-	3	4	6	0	4	-	2	3	4	0	4	0	0	0	0			
72.	E	1	3	9	0	0	0	3	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0			
	U		5	6	0	6	0	0	0	5	9	-	3	3	2	0	0	-	0	6	3	0	0	0	0	0	0			
73.	E	1	6	9	0	4	0	0	0	0	5	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	8	0	0			
	U		0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
74.	E	1	5	5	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	6	0	0			
	U		0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	4	0	0	0	0			
75.	E	1	9	7	0	0	2	0	5	8	9	2	9	7	8	3	9	-	-	0	0	-	7	9	9	7	0			
	U		9	9	9	5	7	2	0	7	9	7	9	9	9	9	9	-	9	3	3	5	8	7	9	8	2			
77.	E	1	0	4	0	0	0	0	0	7	8	-	7	4	0	0	4	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0			
	U		6	9	9	6	9	3	6	8	9	-	9	9	9	9	9	-	9	9	3	5	9	6	8	6	5			

A vegyület sorszáma	Kezelés	Dózis kg/ha	Herbicidek aktivitása																									
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Rc	Ww	Pi	Ca	Ga	Am	Bd	Eh	Ip	Ab	Xa	Xs	Av	Al	Ag	Sh	St	Dg	Ec	Ce	
78.	E	1	0	0	0	0	0	0	4	0	0	-	0	3	0	3	0	-	-	0	0	-	0	0	0	0	0	
	U		4	6	2	8	7	4	0	6	8	-	0	2	9	2	9	-	7	7	0	0	6	2	4	7	1	
79.	E	1	0	4	3	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	3	0	0	-	0	0	-	3	0	0	0	0	
	U		1	4	2	0	2	0	0	5	7	-	7	1	6	5	7	-	4	8	0	2	5	2	5	5	0	
80.	E	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0	
	U		2	0	4	0	7	0	0	2	6	2	5	0	8	0	2	-	0	0	1	0	2	-	0	1	0	
81.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	2	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0	
	U		6	9	9	8	7	0	0	9	8	8	9	5	9	9	5	-	9	3	1	1	2	6	0	1	0	
82.	E	1	0	0	0	0	0	0	6	0	8	-	9	0	9	4	6	0	-	2	0	-	0	9	0	0	0	
	U		7	9	9	7	6	1	2	9	9	9	9	7	9	9	8	-	9	2	2	2	6	9	3	0	0	
83.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	
	U	0,25	5	8	5	5	5	0	0	-	8	-	9	3	9	9	6	-	3	0	1	3	6	5	0	0	0	
84.	E	1	9	7	0	0	0	0	0	-	9	-	9	7	9	3	9	0	-	0	0	-	1	9	-	1	0	
	U	0,25	9	9	5	6	7	1	5	-	9	-	9	9	9	9	9	-	9	2	2	4	9	8	3	0	2	
85.	E	1	0	0	0	3	0	0	0	0	0	-	0	0	6	0	5	0	-	0	0	-	0	0	2	0	0	
	U		2	2	3	3	7	0	3	5	8	-	9	6	6	0	4	-	0	4	3	0	4	0	3	3	0	
86.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	-	9	-	9	1	9	0	0	0	-	0	0	0	9	0	0	0	0	
	U		6	8	5	6	7	1	1	-	8	-	9	9	9	9	7	-	9	2	2	2	7	6	0	2	2	
87.	E	1	7	6	0	0	0	0	0	-	8	-	9	3	8	0	5	0	-	0	0	-	1	0	0	0	0	
	U		9	9	9	9	9	2	4	-	9	-	9	9	9	9	9	-	9	2	3	3	9	9	9	2	2	
88.	E	1	6	7	0	0	0	0	0	-	9	-	9	2	4	0	5	0	-	0	0	-	2	0	-	0	0	
	U		6	3	5	4	7	1	1	-	7	-	9	4	6	0	3	-	3	1	0	0	6	5	0	0	0	
89.	E	1	1	0	0	0	0	0	0	-	9	-	9	6	9	0	7	0	-	3	0	-	0	5	-	0	0	
	U		7	5	5	4	0	0	1	-	8	-	9	3	4	3	2	-	4	1	2	0	6	2	0	0	0	
90.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	-	9	-	9	1	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0	0	
	U		5	2	3	3	0	0	0	-	7	-	9	2	3	0	5	-	3	0	0	0	0	0	0	0	0	
92.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	0	0	-	0	0	0	0	0	
	U		3	0	3	4	4	0	3	0	0	0	9	2	4	0	0	-	3	0	0	0	0	0	0	3	0	
93.	E	1	9	7	0	0	0	2	0	8	9	2	9	9	9	0	4	-	-	0	0	-	5	9	4	5	4	
	U		9	9	9	4	4	9	2	9	9	9	9	9	9	9	9	-	9	9	9	9	1	3	7	9	4	
94.	E	1	4	2	2	3	2	0	0	7	9	-	9	6	8	5	0	-	-	0	0	-	0	4	0	0	0	
	U		8	9	9	5	6	3	4	8	9	9	9	6	2	9	9	-	9	3	3	0	5	6	4	5	2	
95.	E	1	0	0	3	3	0	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	-	-	0	0	-	0	0	0	0	0	
	U		7	6	6	5	5	1	1	2	7	4	7	6	7	8	3	-	3	2	1	2	2	1	2	2	0	
96.	E	1	0	0	0	0	0	9	0	0	0	-	0	0	0	0	2	0	-	0	0	-	0	0	-	0	0	
	U		0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

A vegyület sorszáma	Kezelés	Dózis kg/ha	Herbicidek aktivitása																					
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Rc	Ww	Pi	Ca	Ga	Am	Bd	Eh	Ip	Ab	Xa	Xs	Av	Al	Ag	Sh	St
97.	E	1	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	9
	U		0	0	2	0	8	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	6	8	0	8	4
98.	E	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	U		6	5	9	4	3	2	0	0	2	0	9	1	8	9	6	0	1	0	1	0	1	6
99.	E	1	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	U		3	4	1	2	5	0	0	0	9	0	6	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100.	E	1	3	0	2	0	0	2	0	0	0	0	2	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0
	U		5	9	8	7	3	1	1	6	9	6	9	3	7	6	7	0	5	3	1	0	7	0
101.	E	1	6	7	0	0	0	0	0	0	9	0	9	9	6	0	5	2	0	0	0	0	5	9
	U		7	9	9	7	9	3	2	9	9	9	9	9	9	9	9	0	9	7	5	3	9	0

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (I) általános képletű vegyületek és kvaterner származékaik előállítására – a képletben

a szaggatott vonal két kettős kötést jelent olyan elrendezésben, hogy a második gyűrű a benzolgyűrűvel kondenzált heteroaromás gyűrűrendszert alkot,

Ar jelentése halogénatommal, nitrocsoporttal és/vagy cianocsoporttal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített trifluor-metil-fenil-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített trifluor-metil-piridil-csoport, és

A, B, és D jelentése egymástól függetlenül nitrogénatom vagy NR^2 , N-E, CR^6 vagy C-E általános képletű csoport, azzal a feltétellel, hogy A, B és D közül kettő nitrogénatomot vagy NR^2 vagy N-E általános képletű csoportot jelent, és A, B és D közül legalább az egyik E csoportot hordoz,

és az utóbbi képletekben

R^2 jelentése hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport,

R^6 jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy trifluor-metil-, ciano- vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, és

E (h) általános képletű csoportot jelent, amelyben

R^3 és R^4 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, és

R^5 jelentése $-\text{COOR}^{11}$, $-\text{CONHSO}_2\text{R}^{11}$, $-\text{CONR}^{13}\text{R}^{14}$, $-\text{CONHNR}^{13}\text{R}^{14}$,

$-\text{CONHN}^+\text{R}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}$ Y^- , $-\text{COO}^-\text{M}^+$ vagy $-\text{COON}=\text{CR}^{13}\text{R}^{14}$ általános képletű csoport, amelyekben

M^+ mezőgazdaságilag alkalmazható kationt jelent,

Y^- mezőgazdaságilag alkalmazható aniont jelent,

R^{11} jelentése hidrogénatom, nitro-fenil-csoport vagy adott esetben 1–6 szénatomos alkoxycsoporttal egyszeresen helyettesített 1–10 szénatomos alkilcsoport,

R^{13} és R^{14} jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, és

25 R^{15} jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport–, azzal jellemezve, hogy

a) egy (II') általános képletű vegyületet – a képletben a szaggatott vonal és A, B és D jelentése a tárgyi kör szerinti és J –OH csoportot jelent – adott esetben bázis jelenlétében egy (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk – a képletben Ar jelentése a tárgyi kör szerinti és Z kilépő csoportot jelent –, vagy

b) egy (XLI) általános képletű vegyületet – a képletben a szaggatott vonal Ar és jelentése a tárgyi kör szerinti és A'', B'' és D'' jelentése egymástól függetlenül N, NR^2 , NH, CR^6 , CH vagy CHR^6 azzal a feltétellel, hogy kettő közülük N, NR^2 vagy NH csoportot jelent és legalább egyikük hidrogénatomot hordoz – szerves oldószerben, bázis jelenlétében egy (VII) általános képletű vegyülettel reagáltatunk – a képletben R^3 , R^4 és R^5 jelentése a tárgyi kör szerinti és Z kilépő csoportot jelent –, vagy

c) egy (XLII) általános képletű vegyületet – a képletben A, R^3 , R^4 és R^5 jelentése a tárgyi kör szerinti és R^{30} hidrogénatomot vagy rövid szénláncú alkilcsoportot jelent – vízelvonószert jelenlétében ciklizálunk;

és kívánt esetben egy így kapott (I) általános képletű vegyületben

(i) az R^5 helyén álló alkoxi-karbonil-csoportot karboxilcsoporttá hidrolizáljuk,

(ii) az R^5 helyén álló karboxilcsoportot észterezzük vagy sóvá, amiddá, szulfonamiddá, hidraziddá vagy hidrazínium-származékká alakítjuk,

(iii) az A helyén álló nitroténatomon kvaterner sót képezünk, és/vagy

(iv) ha R^5 (1–10 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoportot és R^3 és/vagy R^4 hidrogénatomot jelent, bázis jelenlétében végzett alkilezéssel alkil-szubsztituens alakítunk ki.

60 (Elsőbbsége: 1991. 02. 12.)

2. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (IA) általános képletű vegyületek – a képletben

a szaggatott vonal két kettős kötést jelent olyan elrendezésben, hogy a második gyűrű a benzolgyűrűvel kondenzált heteroaromás gyűrűrendszert alkot,

Ar jelentése halogénatommal, nitrocsopottal és/vagy cianocsoporttal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített trifluor-metil-fenil-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített trifluor-metil-piridil-csoport,

V hidrogénatomot, halogénatomot, cianocsoportot vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, és

R⁵ –COOR¹¹, –CONHSO₂R¹¹, –CONR¹³R¹⁴, –CONHNR¹³R¹⁴, –COO–M⁺, –CONHN⁺R¹³R¹⁴R¹⁵ Y[–] vagy –COON=CR¹³R¹⁴ általános képletű csoportot jelent, és az utóbbi képletekben

R¹¹ hidrogénatomot, nitro-fenil-csoportot vagy adott esetben 1–6 szénatomos alkoxicsopottal egyszeresen helyettesített 1–10 szénatomos alkilcsoportot jelent,

R¹³ és R¹⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatomot vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport,

R¹⁶ 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent,

M⁺ mezőgazdaságilag alkalmazható kationt jelent, és

Y[–] mezőgazdaságilag alkalmazható aniont jelent, vagy az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (IC) általános képletű vegyületek és kvaterner származékaik előállítására – a képletben

Ar és a szaggatott vonal jelentése azonos az (IA) képletnél megadottakkal,

A' jelentése N vagy NR² csoport, amelyben R² hidrogénatomot vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent,

B' jelentése CR⁶ csoport, amelyben R⁶ hidrogénatomot, halogénatomot vagy ciano-, trifluor-metil- vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent, vagy

B' C–E képletű csoportot jelent, amelyben E (h) általános képletű csoportot képvisel, és az utóbbi képletben R³, R⁴ és R⁵ jelentése azonos az (IA) képletnél megadottakkal, és

D' NR² vagy N–E csoportot jelent, amelyekben R² és E jelentése a fenti, azzal a feltétellel, hogy ha B', CR⁶ csoportot jelent, D' csak N–E csoportot képviselhet –,

azzal jellemezve, hogy

a) (IA) általános képletű vegyület előállítására egy (II) általános képletű vegyületet – a képletben a szaggatott vonal, V, R³, R⁴ és R⁵ jelentése a tárgyi kör szerinti – adott esetben bázis jelenlétében egy (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk – a képletben Ar jelentése a tárgyi kör szerinti és Z kilépő csoportot jelent –, vagy

b) (IC) általános képletű vegyület előállítására egy (XLI) általános képletű vegyületet – a képletben a szaggatott vonal és Ar jelentése a tárgyi kör szerinti, A'', B'' és D'' pedig a tárgyi körben A', B' és D'

meghatározásánál közölt csoportokat jelenti, azzal az eltéréssel, hogy E csoportot egyikük sem hordoz, és legalább egyikük hidrogénatomot hordoz – szerves oldószerben, bázis jelenlétében egy (VII) általános képletű vegyülettel reagáltatunk – a képletben R³, R⁴ és R⁵ jelentése a tárgyi kör szerinti és Z kilépő csoportot jelent –, vagy

c) (IC) általános képletű vegyület előállítására egy (XLII) általános képletű vegyületet – a képletben Ar, R², R⁴ és R⁵ jelentése a tárgyi kör szerinti és R³⁰ hidrogénatomot vagy rövid szénláncú alkilcsoportot jelent – vízelvonószert jelenlétében ciklizálunk;

és kívánt esetben az így kapott termékben

(i) az R⁵ helyén álló alkoxi-karbonil-csoportot karboxilcsoporttá hidrolizáljuk,

(ii) az R⁵ helyén álló karboxilcsoportot észterezzük vagy sóvá, amiddá, szulfonamiddá, hidraziddá vagy hidrazínium-származékká alakítjuk, és/vagy

(iii) az A helyén álló nitrogénatomon kvaterner sót képezünk.

(Elsőbbsége: 1990. 02. 16.)

3. Eljárás (IA) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben

a szaggatott vonal két kettős kötést jelent olyan elrendezésben, hogy a második gyűrű a benzolgyűrűvel kondenzált heteroaromás gyűrűrendszert alkot,

Ar jelentése halogénatommal, nitrocsopottal és/vagy cianocsoporttal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített trifluor-metil-fenil-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített trifluor-metil-piridil-csoport,

V hidrogénatomot, halogénatomot, cianocsoportot vagy trifluor-metil-csoportot jelent, de ha V halogénatomot jelent, ez csak szénatomhoz kapcsolódhat,

R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, és

R⁵ jelentése –COOR¹¹, –CONHSO₂R¹¹, –CONR¹³R¹⁴, –CONHNR¹³R¹⁴, –CONHN⁺R¹³R¹⁴R¹⁵ Y[–], –COO–M⁺ vagy –COON=CR¹³R¹⁴ általános képletű csoport, amelyekben

R¹¹ hidrogénatomot, nitrofenil-csoportot vagy adott esetben 1–6 szénatomos alkoxicsopottal egyszeresen szubsztituált 1–10 szénatomos alkilcsoportot jelent,

R¹³ és R¹⁴ egymástól függetlenül hidrogénatomot vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent,

R¹⁵ 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent,

M⁺ mezőgazdaságilag alkalmazható kationt jelent, és Y[–] mezőgazdaságilag alkalmazható aniont jelent –,

azzal jellemezve, hogy

a) egy (II) általános képletű vegyületet – a képletben a szaggatott vonal, V, R³, R⁴ és R⁵ jelentése a tárgyi kör szerinti – adott esetben bázis jelenlétében egy (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk – a képletben Ar jelentése a tárgyi kör szerinti és Z kilépő csoportot jelent –, vagy

b) egy (XLI) általános képletű vegyületet – a képletben Ar és a szaggatott vonal jelentése a tárgyi kör szerinti és A'' CH csoportot, B'' nitrogénatomot és D''

NH csoportot jelent – szerves oldószerben, bázis jelenlétében egy (VII) általános képletű vegyülettel reagáltatunk – a képletben R^3 , R^4 és R^5 jelentése a tárgyi kör szerinti és Z kilépő csoportot jelent –;

és kívánt esetben így kapott (IA) általános képletű vegyületben

(i) az R^5 helyén álló karboxilcsoportot észterezzük vagy sóvá, amiddá, szulfonamiddá, hidraziddá vagy hidrazínium-származékká alakítjuk, vagy

(ii) az R^5 helyén álló alkoxi-karbonil-csoportot karboxilcsoporttá hidrolizáljuk.

(Elsőbbsége: 1990. 08. 02.)

4. Eljárás (IC) általános képletű vegyületek és kvaternerezett származékaik előállítására – a képletben

a szaggatott vonal két kettős kötést jelent olyan elrendezésben, hogy a második gyűrű a benzolgyűrűvel kondenzált heteroaromás gyűrűrendszert alkot,

Ar jelentése halogénatommal, nitrocsoporttal és/vagy cianocsoporttal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített trifluor-metil-fenil-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített trifluor-metil-piridil-csoport,

A' nitrogénatomot vagy NR^2 csoportot jelent, amelyben R^2 hidrogénatomot vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot képvisel,

B' CR^6 csoportot jelent, amelyben R^6 hidrogénatomot, halogénatomot vagy ciano-, trifluor-metil- vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot képvisel, vagy

B' C–E csoportot jelent, amelyben E egy (h) általános képletű csoportot képvisel, és az utóbbi képletben R^3 és R^4 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, és

R^5-COOR^{11} , $-CONHSO_2R^{11}$, $-CONR^{13}R^{14}$,

$-CONHNR^{13}R^{14}$, $-COO^-M^+$, $-$

$CONHN^+R^{13}R^{14}R^{15}Y^-$ vagy $-COON=CR^{13}R^{14}$ általános képletű csoportot jelent, amelyekben

M^+ mezőgazdaságilag alkalmazható kationt jelent, Y^- mezőgazdaságilag alkalmazható aniont jelent,

R^{11} jelentése hidrogénatom, nitro-fenil-csoport vagy adott esetben 1–6 szénatomos alkoxicsoporthal egyszeresen helyettesített 1–10 szénatomos alkilcsoport,

R^{13} és R^{14} egymástól függetlenül hidrogénatomot vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent, és

R^{15} 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent, és

D' NR^2 vagy N–E képletű csoportot jelent, amelyekben R^2 és E jelentése a fenti, azzal a feltétellel, hogy ha B' CR^6 képletű csoportot jelent, D' csak N–E képletű csoport lehet –,

azzal jellemezve, hogy

a) egy (II') általános képletű vegyületet – a képletben a szaggatott vonal jelentése a tárgyi kör szerinti, A, B és D a tárgyi körben megadott A', B', illetve D' csoportot jelenti, és J –OH csoportot jelent – adott esetben bázis jelenlétében egy (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk – a képletben Ar jelentése a tárgyi kör szerinti és Z kilépő csoportot jelent –; vagy

b) egy (XLI) általános képletű vegyületet – a képletben Ar és a szaggatott vonal jelentése a tárgyi kör szerinti és A'', B'' és D'' a tárgyi körben megadott A',

B', illetve D' csoportot jelenti azzal a feltétellel, hogy egyikükhöz sem kapcsolódik E csoport és legalább egyikük hidrogénatomot hordoz – szerves oldószerben, bázis jelenlétében egy (VII) általános képletű vegyülettel reagáltatunk – a képletben R^3 , R^4 és R^5 jelentése a tárgyi kör szerinti és Z kilépő csoportot jelent –; vagy

c) egy (XLII) általános képletű vegyületet – a képletben Ar, R^3 , R^4 és R^5 jelentése a tárgyi kör szerinti és R^{30} hidrogénatomot vagy rövid szénláncú alkilcsoportot jelent – vízelvonó szer jelenlétében ciklizálunk;

és kívánt esetben így kapott (IC) általános képletű vegyületben

(i) az R^5 helyén álló alkoxi-karbonil-csoportot karboxilcsoporttá hidrolizáljuk,

(ii) az R^5 helyén álló karboxilcsoportot észterezzük vagy sóvá, amiddá, szulfonamiddá, hidraziddá vagy hidrazínium-származékká alakítjuk, és/vagy

(iii) az A' helyén álló nitrogénatomon kvaterner sót képezünk.

(Elsőbbsége: 1990. 11. 05.)

5. Eljárás (IA) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben

a szaggatott vonal két kettős kötést jelent olyan elrendezésben, hogy a második gyűrű a benzolgyűrűvel kondenzált heteroaromás gyűrűrendszert alkot,

Ar jelentése halogénatommal, nitrocsoporttal és/vagy cianocsoporttal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített fluor-metil-fenil-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített trifluor-metil-piridil-csoport,

V hidrogénatomot, halogénatomot, vagy trifluor-metil-, ciano- vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent, azzal a feltétellel, hogyha V halogénatomot jelent, ez csak szénatomhoz kapcsolódhat,

R^3 és R^4 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, és

R^5-COOR^{11} , $-CONH_2SO_2R^{11}$, $-CONR^{13}R^{14}$,

$-CONHNR^{13}R^{14}$, $-COO^-M^+$, $-CONHN^+R^{13}R^{14}R^{15}Y^-$ vagy $-COON=CR^{13}R^{14}$

általános képletű csoportot jelent, és az utóbbi képletekben

R^{11} hidrogénatomot, nitro-fenil-csoportot vagy adott esetben 1–6 szénatomos alkoxicsoporthal egyszeresen helyettesített 1–10 szénatomos alkilcsoportot jelent,

R^{13} és R^{14} egymástól függetlenül hidrogénatomot vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent,

R^{15} 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent,

M^+ mezőgazdaságilag alkalmazható kationt jelent, és

Y^- mezőgazdaságilag alkalmazható aniont jelent –, azzal jellemezve, hogy

a) egy (II) általános képletű vegyületet – a képletben a szaggatott vonal, V, R^3 , R^4 és R^5 jelentése a tárgyi kör szerinti – adott esetben bázis jelenlétében egy (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk – a képletben Ar jelentése a tárgyi kör szerinti és Z kilépő csoportot jelent –; vagy

b) egy (XLI) általános képletű vegyületet – a képletben Ar és a szaggatott vonal jelentése a tárgyi kör

szerinti és A'' CH csoportot, B'' nitrogénatomot és D'' NH csoportot jelent – szerves oldószerben, bázis jelenlétében egy (VII) általános képletű vegyülettel reagáltatunk – a képletben R³, R⁴ és R⁵ jelentése a tárgyi kör szerinti és Z kilépő csoportot jelent –, vagy

c) egy (XLII) általános képletű vegyületet – a képletben Ar, R³, R⁴ és R⁵ jelentése a tárgyi kör szerinti és R³⁰ hidrogénatomot vagy rövid szénláncú alkilcsoportot jelent – vízelvonószert jelenlétében ciklizálunk;

és kívánt esetben egy így kapott (IA) általános képletű vegyületben

(i) az R⁵ helyén álló alkoxi-karbonil-csoportot karboxilcsoporttá hidrolizáljuk, és/vagy

(ii) az R⁵ helyén álló karboxilcsoportot észterezzük vagy sóvá, amiddá, szulfonamiddá, hidraziddá vagy hidrazinium-származékká alakítjuk.

(Elsőbbsége: 1990. 12. 10).

6. Herbicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,01–90 tömeg% (I) általános képletű vegyületet vagy annak kvaternerezett származékát tartalmazza – a képletben

a szaggatott vonal két kettős kötést jelent olyan elrendezésben, hogy a második gyűrű a benzolgyűrűvel kondenzált heteroaromás gyűrűrendszert alkot,

Ar jelentése halogénatommal, nitrocsopottal és/vagy cianocsoporttal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített trifluor-metil-fenil-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített trifluor-metil-piridil-csoport, és

A, B és D jelentése egymástól függetlenül nitrogénatom vagy NR², N–E, CR⁶ vagy C–E általános képletű csoport, azzal a feltétellel, hogy A, B és D közül kettő nitrogénatomot vagy NR² vagy N–E általános képletű csoportot jelent, és A, B és D közül legalább az egyik E csoportot hordoz,

és az utóbbi képletekben

R² jelentése hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport,

R⁶ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy trifluor-metil-, ciano- vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, és

E (h) alkilcsoport csoportot jelent, amelyben

R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, és

R⁵ jelentése –COOR¹¹, –CONHSO₂R¹¹, –CONR¹³R¹⁴, –CONHNR¹³R¹⁴, –CONHN⁺R¹³R¹⁴R¹⁵ Y[–], –COO[–]M⁺ vagy –COON=CR¹³R¹⁴ általános képletű csoport, amelyekben

M⁺ mezőgazdaságilag alkalmazható kationt jelent,

Y[–] mezőgazdaságilag alkalmazható aniont jelent,

R¹¹ jelentése hidrogénatom, nitro-fenil-csoport vagy adott esetben 1–6 szénatomos alkoxicsopottal egyszeresen helyettesített 1–10 szénatomos alkilcsoport,

R¹³ és R¹⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, és

R¹⁵ jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport –,

egy vagy több mezőgazdaságilag alkalmazható, szilárd vagy folyékony, ásványi vagy szerves hordozóanyaggal vagy hígítószerezrel, és adott esetben egy vagy több egyéb ismert, mezőgazdaságilag alkalmazható segédanyaggal, célszerűen felületaktív anyaggal együtt.

(Elsőbbsége: 1991. 02. 12.)

7. Herbicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,01–90 tömeg% mennyiségben (IA) általános képletű vegyületet – a képletben

a szaggatott vonal két kettős kötést jelent olyan elrendezésben, hogy a második gyűrű a benzolgyűrűvel kondenzált heteroaromás gyűrűrendszert alkot,

Ar jelentése halogénatommal, nitrocsopottal és/vagy cianocsoporttal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített trifluor-metil-fenil-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített trifluor-metil-piridil-csoport,

V hidrogénatomot, halogénatomot, cianocsoportot vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, és

R⁵ –COOR¹¹, –CONHSO₂R¹¹, –CONR¹³R¹⁴, –CONHNR¹⁴R¹⁴, –COO[–]M⁺, –CONHN⁺R¹³R¹⁴R¹⁵ Y[–] vagy –COON=CR¹³R¹⁴ általános képletű csoportot jelent, és az utóbbi képletekben

R¹¹ hidrogénatomot, nitro-fenil-csoportot vagy adott esetben 1–6 szénatomos alkoxicsopottal egyszeresen helyettesített 1–10 szénatomos alkilcsoportot jelent,

R¹³ és R¹⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport,

R¹⁵ 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent,

M⁺ mezőgazdaságilag alkalmazható kationt jelent, és

Y[–] mezőgazdaságilag alkalmazható aniont jelent –, vagy (IC) alkilcsoport vegyületet vagy annak kvaternerezett származékát tartalmazza – a képletben

Ar és a szaggatott vonal jelentése azonos az (IA) képletnél megadottakkal,

A' jelentése N vagy NR² csoport, amelyben R² hidrogénatomot vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent,

B' jelentése CR⁶ csoport, amelyben R⁶ hidrogénatomot, halogénatomot vagy ciano-, trifluor-metil- vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent, vagy

B' C–E képletű csoportot jelent, amelyben E (h) általános képletű csoportot képvisel, és az utóbbi képletben R³, R⁴ és R⁵ jelentése azonos az (IA) képletnél megadottakkal, és

D' NR² vagy N–E csoportot jelent, amelyekben R² és E jelentése a fenti, azzal a feltétellel, hogy ha B' vagy CR⁶ csoportot jelent D' csak N–E csoportot képviselhet –,

egy vagy több mezőgazdaságilag alkalmazható, szilárd vagy folyékony, ásványi vagy szerves hordozóanyaggal vagy hígítószerezrel, és adott esetben egy vagy több egyéb ismert, mezőgazdaságilag alkalmazható segédanyaggal, célszerűen felületaktív anyaggal együtt.

(Elsőbbsége: 1990. 02. 16.)

8. Herbicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy ha-

tóanyagként 0,01–90 tömeg% mennyiségben (IA) általános képletű vegyületet tartalmaz – a képletben

a szaggatott vonal két kettős kötést jelent olyan elrendezésben, hogy a második gyűrű a benzolgyűrűvel kondenzált heteroaromás gyűrűrendszert alkot,

Ar jelentése halogénatommal, nitrocsoporttal és/vagy cianocsoporttal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített trifluor-metil-fenil-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített trifluor-metil-piridil-csoport,

V hidrogénatomot, halogénatomot vagy trifluor-metil-, ciano- vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent, azzal a feltétellel, hogyha V halogénatomot jelent, ez csak szénatomhoz kapcsolódhat,

R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, és

R⁵ –COOR¹¹, –CONH₂SO₂R¹¹, –CONR¹³R¹⁴, –CONHNR¹³R¹⁴, –COO[–]M⁺, –CONHN⁺R¹³R¹⁴R¹⁵ Y[–] vagy –COON=CR¹³R¹⁴ általános képletű csoportot jelent, és az utóbbi képletekben

R¹¹ hidrogénatomot, nitro-fenil-csoportot vagy adott esetben 1–6 szénatomos alkoxycsoporttal egyszeresen helyettesített 1–10 szénatomos alkilcsoportot jelent,

R¹³ és R¹⁴ egymástól függetlenül hidrogénatomot vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent,

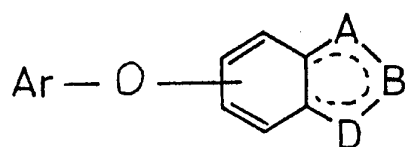
R¹⁵ 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent,

M⁺ mezőgazdaságilag alkalmazható kationt jelent, és Y[–] mezőgazdaságilag alkalmazható aniont jelent –, egy vagy több mezőgazdaságilag alkalmazható, szilárd vagy folyékony, ásványi vagy szerves hordozóanyaggal vagy hígítószerrel, és adott esetben egy vagy több egyéb ismert, mezőgazdaságilag alkalmazható segédanyaggal, célszerűen felületaktív anyaggal együtt. (Elsőbbsége: 1990. 12. 10.)

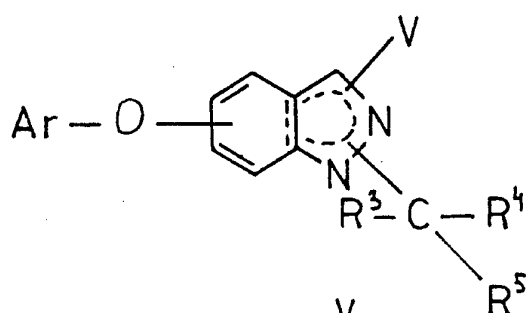
9. Eljárás nem kívánt növények kiirtására vagy növekedésük visszaszorítására, *azzal jellemezve*, hogy a növényekre vagy azok növekedésének helyére a 6. igénypont szerinti kompozíciót viszünk fel 0,01–20 kg hatóanyag/hektárnak megfelelő mennyiségben. (Elsőbbsége: 1991. 02. 12.)

10. Eljárás nem kívánt növények kiirtására vagy növekedésük visszaszorítására, *azzal jellemezve*, hogy a növényekre vagy azok növekedésének helyére a 7. igénypont szerinti kompozíciót viszünk fel 0,01–20 kg hagóanyag/hektárnak megfelelő mennyiségben. (Elsőbbsége: 1990. 02. 16.)

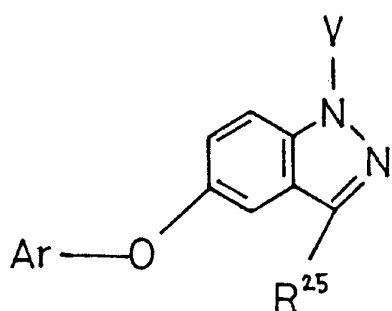
11. Eljárás nem kívánt növények kiirtására vagy növekedésük visszaszorítására, *azzal jellemezve*, hogy a növényekre vagy azok növekedésének helyére a 8. igénypont szerinti kompozíciót viszünk fel 0,01–20 kg hatóanyag/hektárnak megfelelő mennyiségben. (Elsőbbsége: 1990. 12. 10.)



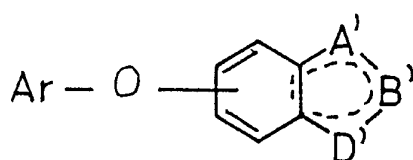
(I)



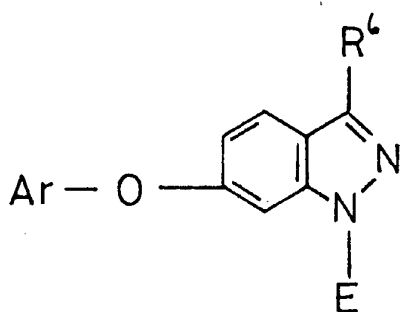
(I A)



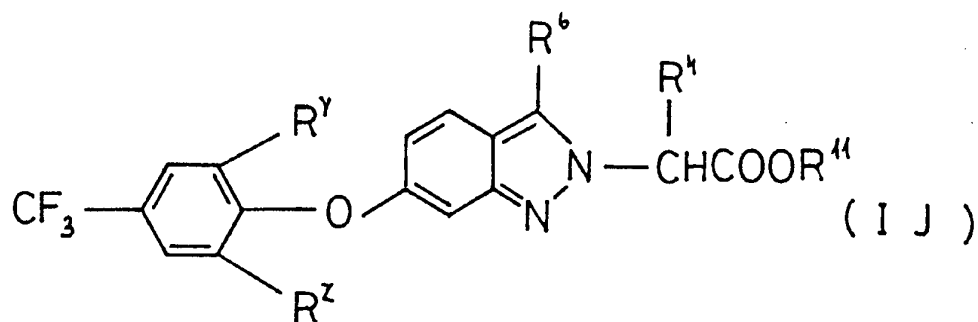
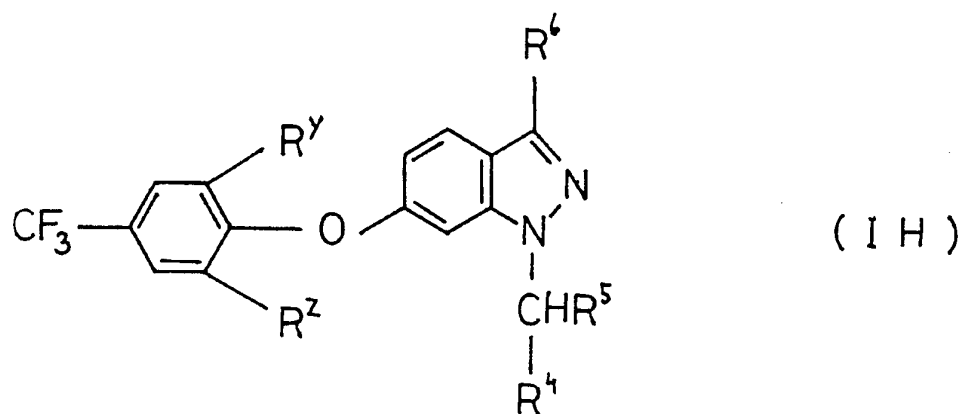
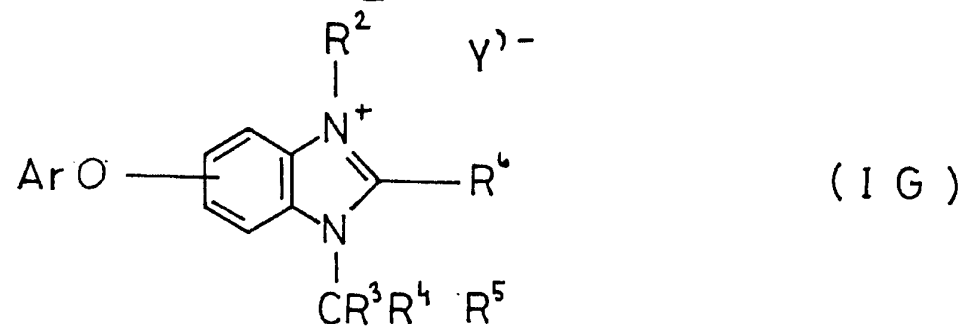
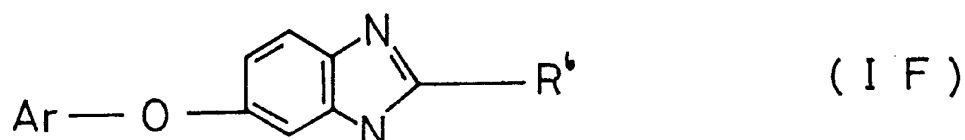
(I B)

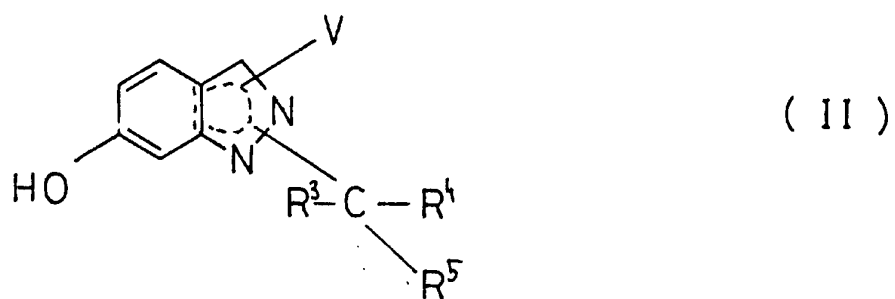
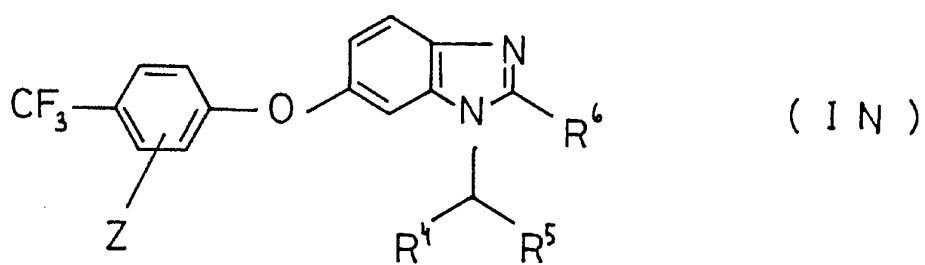
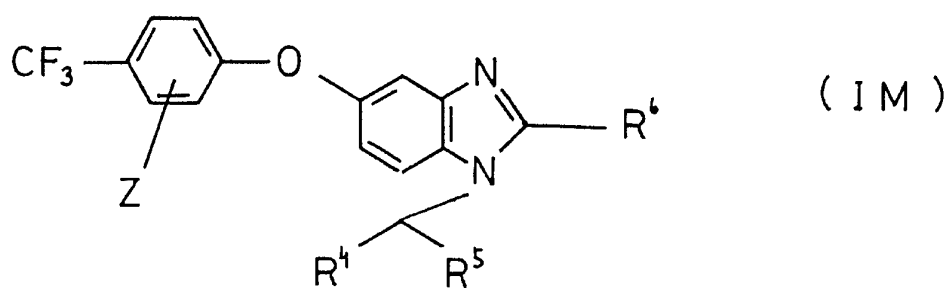
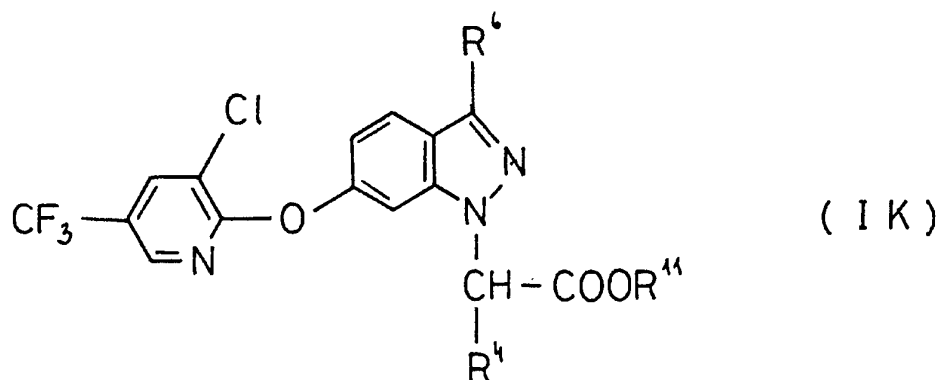


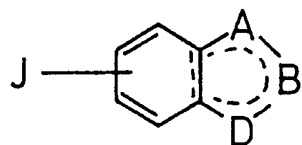
(I C)



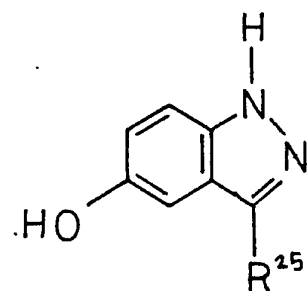
(I E)







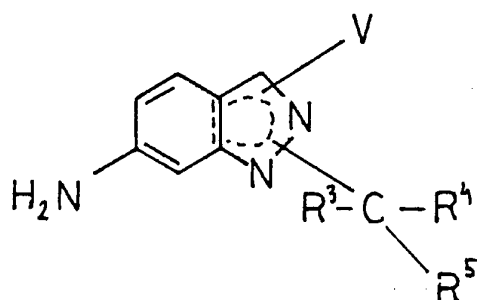
(II')



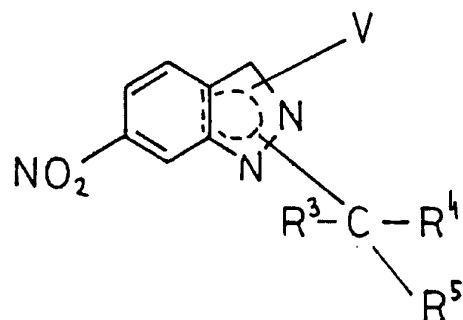
(II B)

Ar—Z

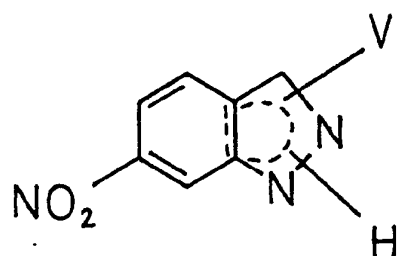
(III)



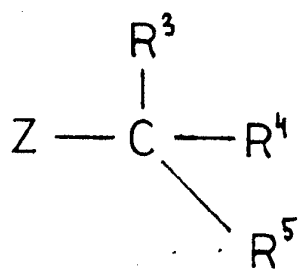
(IV)



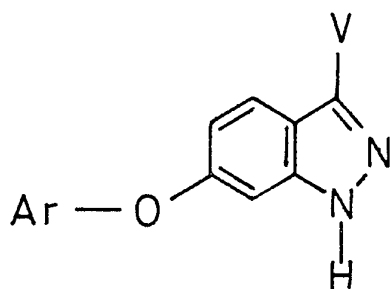
(V)



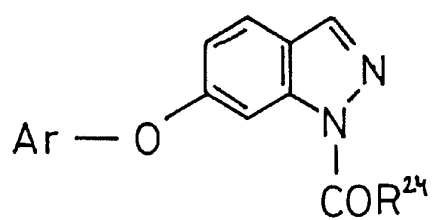
(VI)



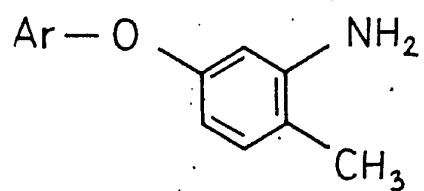
(VII)



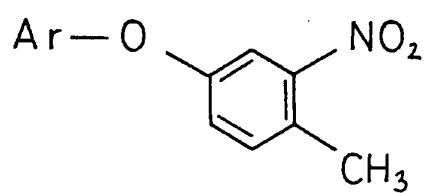
(IX)



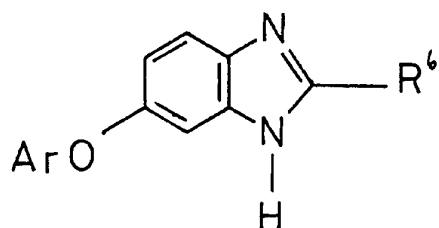
(X)



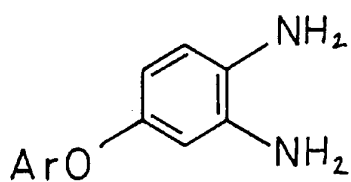
(XI)



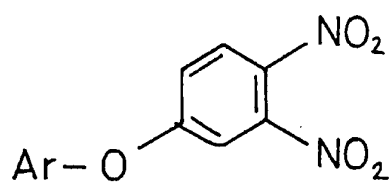
(XII)



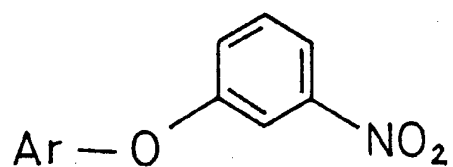
(XVIII)



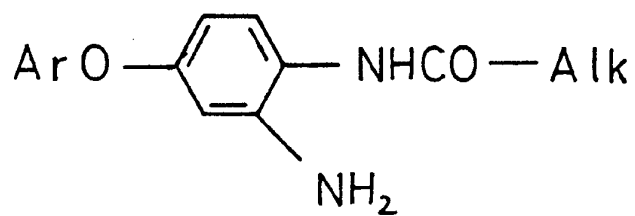
(XIX)



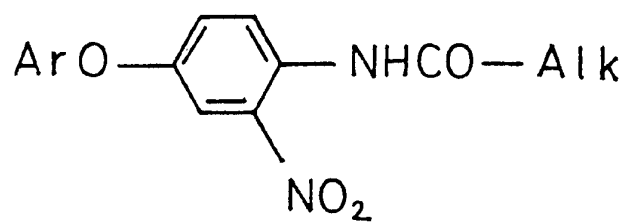
(XX)



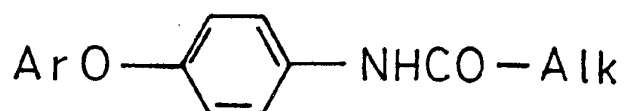
(XXI)



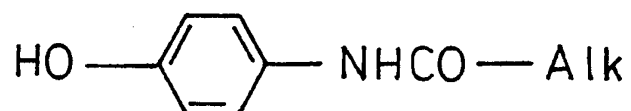
(XXII)



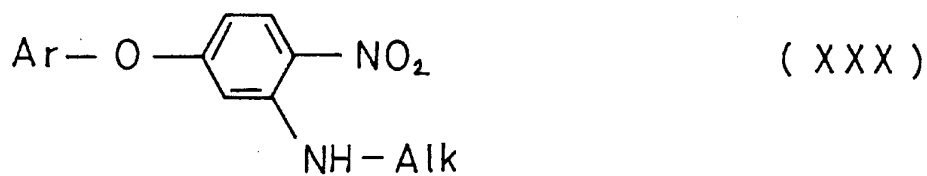
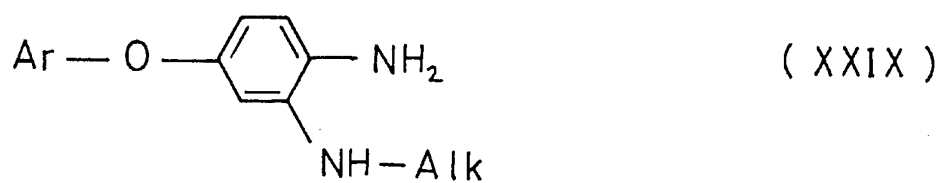
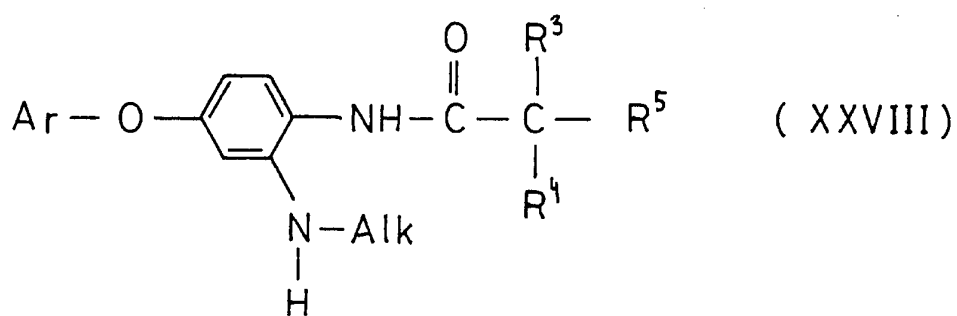
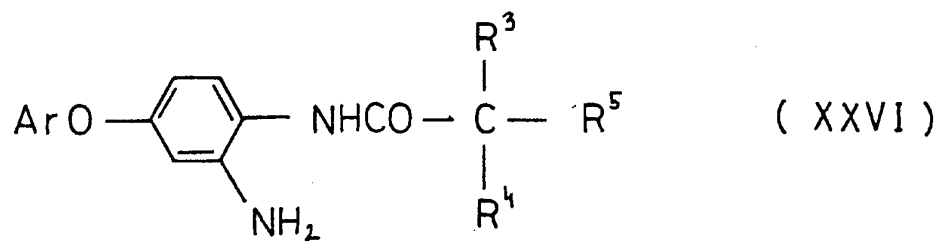
(XXIII)

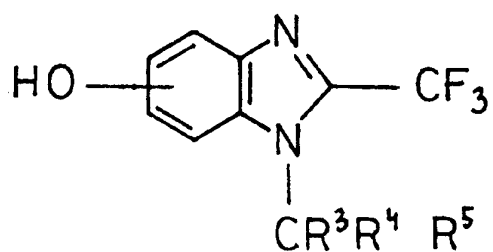


(XXIV)

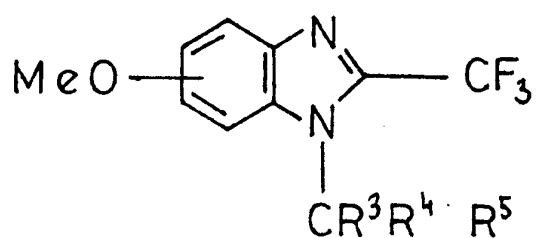


(XXV)

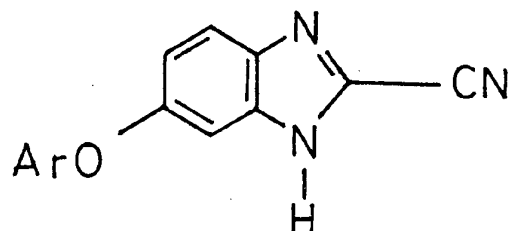




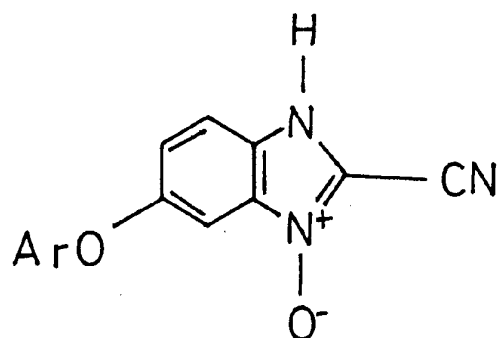
(XXXV)



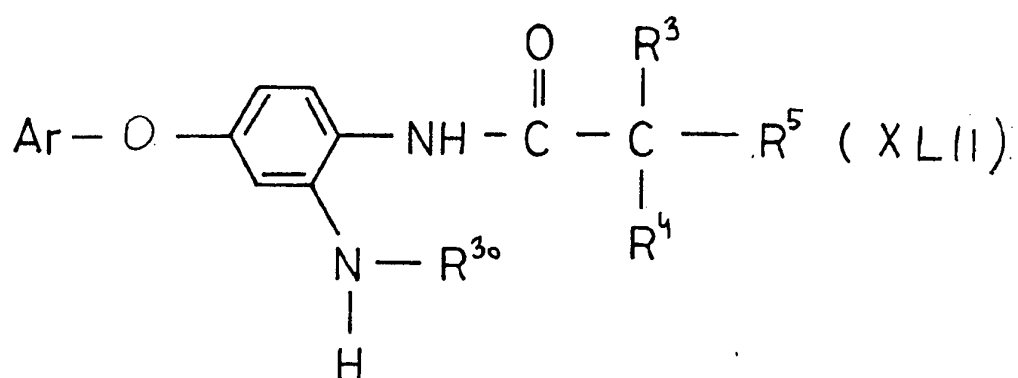
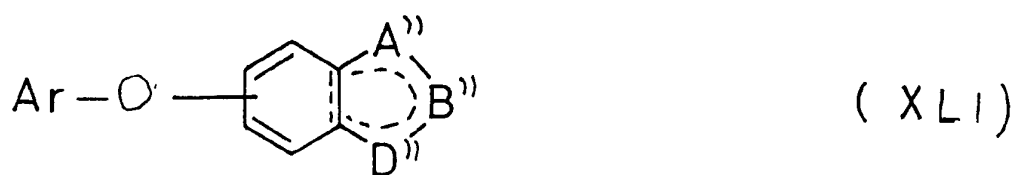
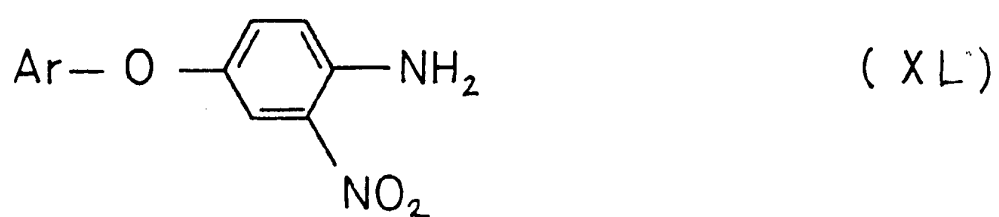
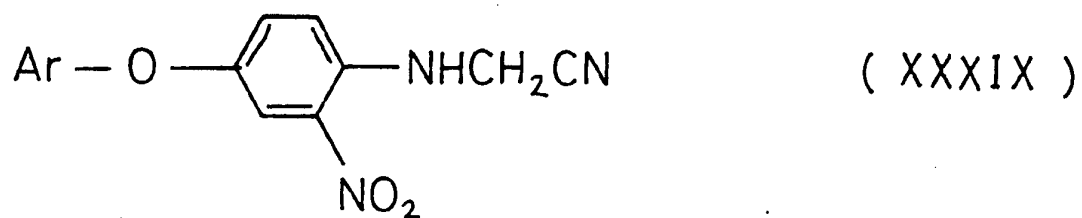
(XXXVI)



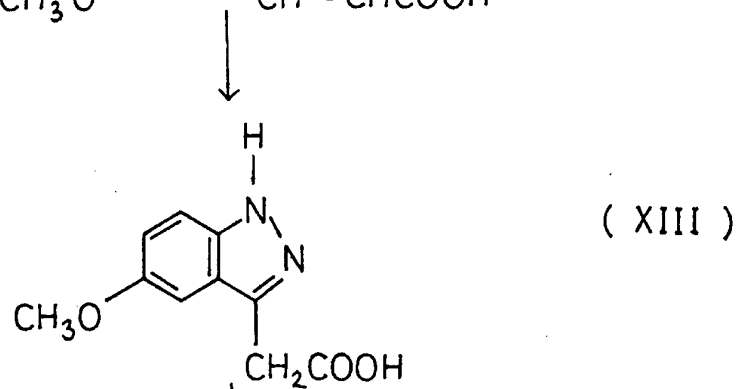
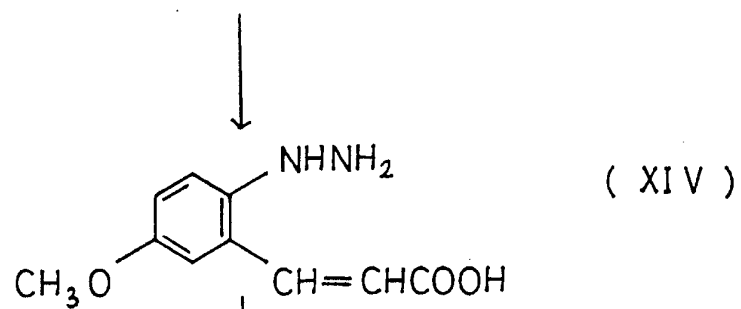
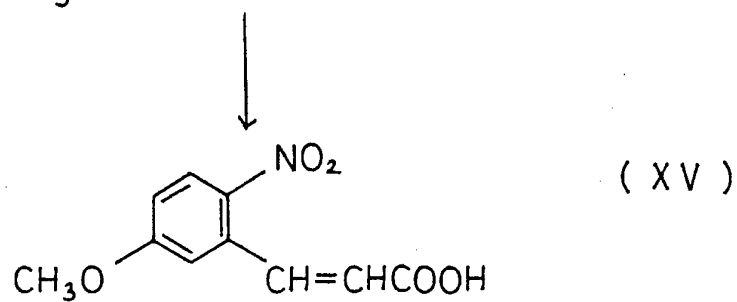
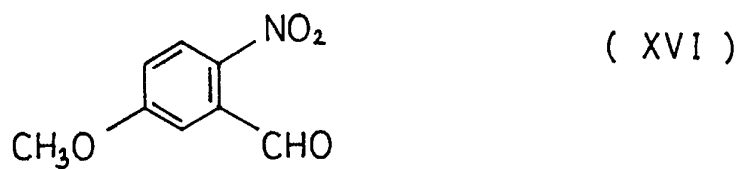
(XXXVII)



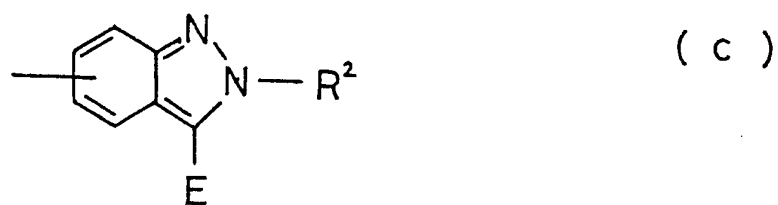
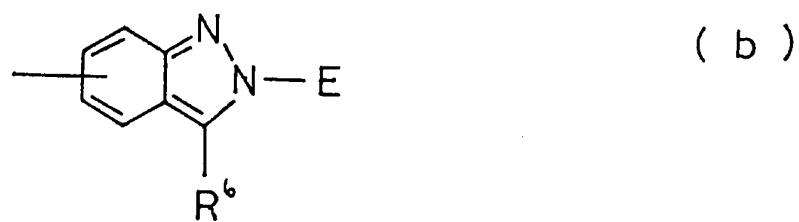
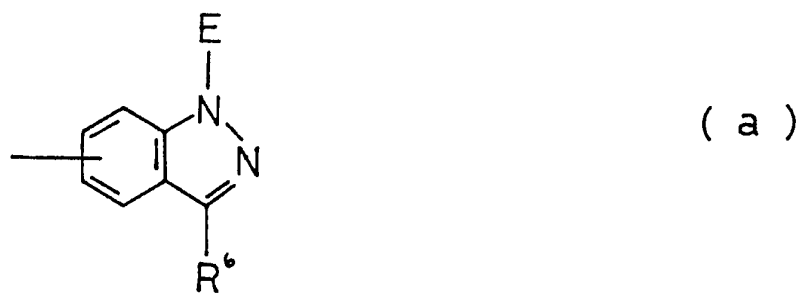
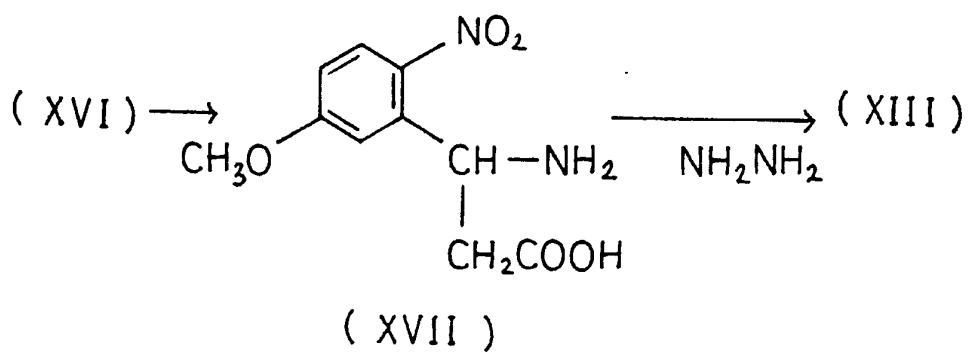
(XXXVIII)

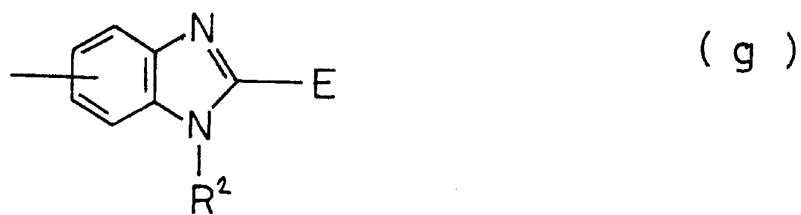
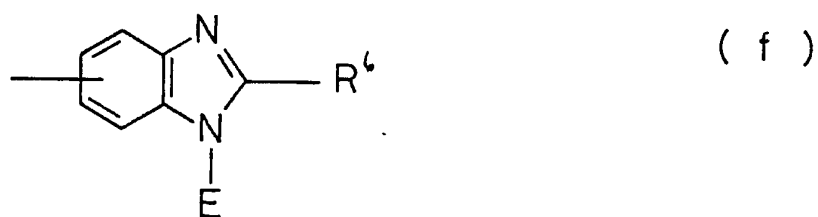


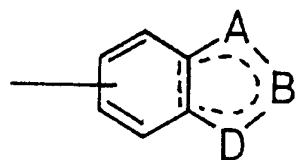
1. reakcióvázlat



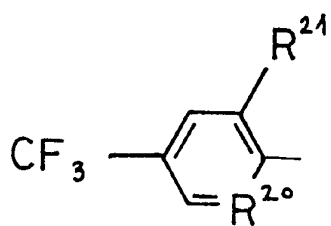
2. reakcióvázlat



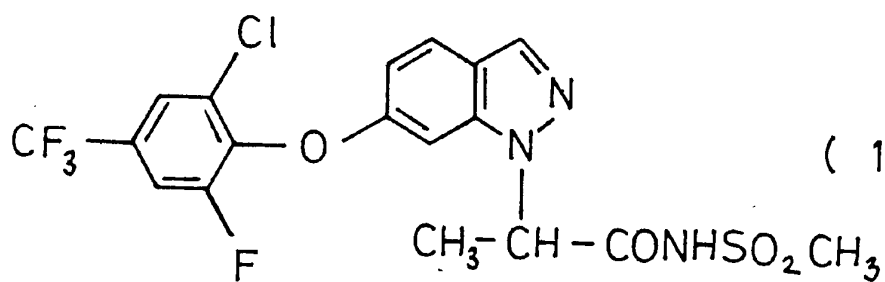




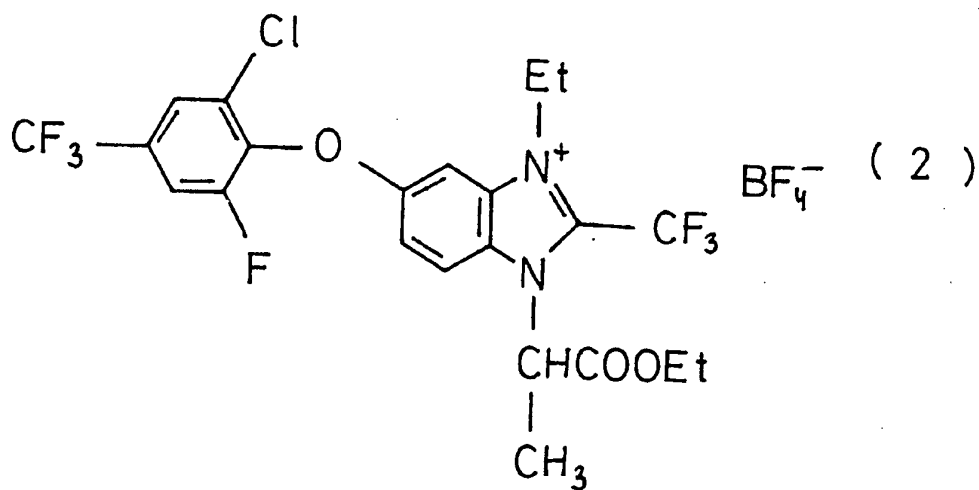
(i)



(j)



(1)



BF_4^- (2)

