

(19) Országkód:

HU



MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

## SZABADALMI LEÍRÁS

(22) Bejelentés napja: 1987.03.02.

(33) GB

(32) 1986.03.04.

(31) 86.05281

(21) 6623/89

(11) Lajstromszám:

200 737 B

(51) Int Cl<sup>5</sup>

C 07 B 35/02

C 07 C 5/03

C 07 C 15/16

C 07 C 43/205

C 07 C 213/04

(41) (42) Közzététel napja: 1988.01.28.

(45) Megadás meghírdetésének dátuma  
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.08.28.

(72) Feltalálók:

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

(73) Szabadalmaz:

Imperial Chemical Industries PLC London  
(GB)

### (54) ELJÁRÁS FLUOROZOTT DIFENIL-ÉTER-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

#### (57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az (IA) általános képletű fluorozott difenil-éter-származékok előállítására – a képletben W a benzolgyűrűhöz kapcsolódó egy, kettő, három vagy négy szubsztituens, és pedig halogénatomot, 1–4 szénatomos alkoxycsoportot, 1–4 szénatomos alkoxycsoportot, 1–4 szénatomos alkoxi- (1–4 szénatomos alkil)-csoportot, halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoportot és/vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkoxycsoportot, vagy a benzolgyűrű két szomszédos szénatomjához kapcsolódó - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- vagy 1–4 szénatomos alkilén-dioxi-csoportot jelent,

X -(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>R<sup>3</sup> általános képletű csoportot jelent, amelyben

R<sup>3</sup> jelentése hidrogénatom, klóratom vagy fluoratom, és

n értéke 1 vagy 2,

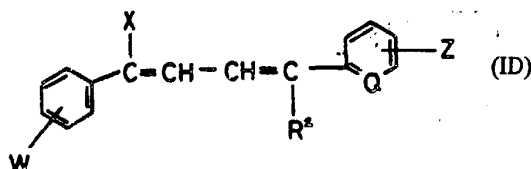
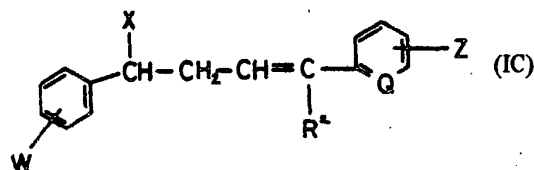
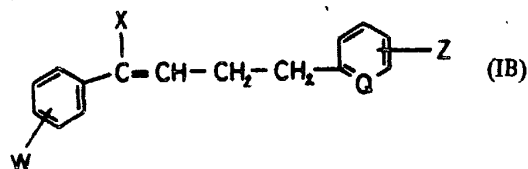
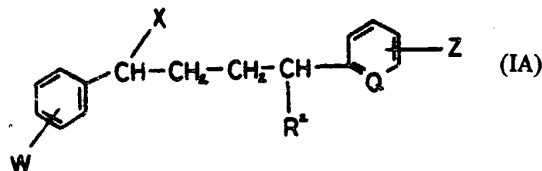
R<sup>2</sup> metilcsoportot, cianocsoportot vagy hidrogénatomot jelent,

Q = CH- csoportot vagy nitrogénatomot jelent, és

Z 1–5 fluoratomot vagy fenoxi-, benzil- vagy halogén-fenoxi-szubsztituens képvisel adott esetben egy fluor-szubsztituenssel együtt –

oly módon, hogy az (IB), (IC) vagy (ID) általános képletű vegyületeket – ahol W, X, R<sup>2</sup>, Q és Z jelentése a fenti – redukálják. ((IA) (IB)(IC)(ID) általános képletek)

A leírás terjedelme: 5 oldal, 1 ábra



HU 200737 B

A találmány tárgya eljárás az (IA) általános képletű fluorozott difenil-éter-származékok előállítására – a képletben

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

X  $-(CF_2)_nR^3$  általános képletű csoportot jelent, amelyben

$R^3$  jelentése hidrogénatom, klóratom vagy fluoratom, és n értéke 1 vagy 2,

$R^2$  metilcsoportot, cianocsoportot vagy hidrogénatomot jelent,

Q = CH- csoportot vagy nitrogénatomot jelent, és

Z 1–5 fluoratomot jelent vagy egy fenoxi-, benzil- vagy halogén-fenoxi-szubsztituens képviselői adott esetben egy fluor-szubsztituenssel együtt.

Az (IA) általános képletű vegyületek újak, és insecticid hatással rendelkeznek.

Az (IA) általános képletű vegyületek előnyös képviselői azok a származékok, amelyekben W egyetlen szubsztituensként a benzolgyűrű 4-es helyzetéhez kapcsolódó halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxycsoportot, halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoportot vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkoxycsoportot jelent, Q = CH- csoportot jelent, Z a benzolgyűrű 3-as helyzetéhez kapcsolódó fenoxi- vagy 4-halogén-fenoxi-csoportot jelent adott esetben a benzolgyűrű 4-es helyzetéhez kapcsolódó egy fluor-szubsztituenssel együtt, és X és  $R^2$  jelentése a fenti. Az utóbbi vegyületek közül kiemelkedően előnyösek azok a származékok, amelyekben X trifluor-metil-csoportot és  $R^2$  hidrogénatomot jelent.

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

- $E^1$ : 3-fenoxi-fenil-csoport  
 $E^2$ : 3-(4-klór-fenoxi)-fenil-csoport  
 $E^3$ : 4-fluor-3-fenoxi-fenil-csoport  
 $E^7$ : pentafluor-fenil-csoport  
 $E^8$ : 6-fenoxi-pirid-2-il-csoport  
 $E^9$ : 3-benzil-fenil-csoport  
 $E^{10}$ : 4-fluor-3-benzil-fenil-csoport

I. táblázat

| A vegyület sor-száma | W                                  | X                | $R^2$ | (II) általános képletű csoport |
|----------------------|------------------------------------|------------------|-------|--------------------------------|
| 1.                   | 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | -CF <sub>3</sub> | H     | $E^1$                          |
| 2.                   | 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | -CF <sub>3</sub> | H     | $E^3$                          |
| 3.                   | 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | -CF <sub>3</sub> | H     | $E^1$                          |

I. táblázat

|    | A vegyület sor-száma | W                                                     | X                              | R <sup>2</sup>  | (II) általános képletű csoport |
|----|----------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| 5  | 4.                   | 4-OCF <sub>3</sub>                                    | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 5.                   | 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | -C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 6.                   | 4-CF <sub>3</sub>                                     | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
| 10 | 7.                   | 4-OCF <sub>3</sub>                                    | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>3</sup>                 |
|    | 8.                   | 4-OCF <sub>3</sub>                                    | -CHF <sub>2</sub>              | H               | E <sup>3</sup>                 |
|    | 9.                   | 4-Cl                                                  | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 10.                  | 3,4-(OCH <sub>2</sub> O)                              | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 11.                  | 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>7</sup>                 |
| 15 | 12.                  | 4-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                    | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 13.                  | 4-OCH <sub>3</sub>                                    | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 14.                  | 3,4-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                   | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 15.                  | 4-F                                                   | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 16.                  | 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | -CF <sub>3</sub>               | CN              | E <sup>1</sup>                 |
| 20 | 17.                  | 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | -CF <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | E <sup>1</sup>                 |
|    | 18.                  | 3-F,4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 19.                  | 3,5-F <sub>2</sub> ,4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 20.                  | 3,4-(OC/CH <sub>3</sub> /O)                           | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 21.                  | 3,4-(OCH/CH <sub>3</sub> /O)                          | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
| 25 | 22.                  | 4-OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H                  | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 23.                  | 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 3,5-F <sub>2</sub> | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>3</sup>                 |
|    | 24.                  | 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | -CHF <sub>2</sub>              | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 25.                  | 4-OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> Br                 | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 26.                  | 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | -CF <sub>2</sub> Cl            | H               | E <sup>1</sup>                 |
| 30 | 27.                  | 3,5-F <sub>2</sub> , 4-OCF <sub>3</sub>               | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 28.                  | 2,4-F <sub>2</sub> , 3-OCF <sub>3</sub>               | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 29.                  | 4-OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                    | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 30.                  | 4-OCF <sub>3</sub>                                    | -CHF <sub>2</sub>              | H               | E <sup>1</sup>                 |
|    | 31.                  | 4-OCF <sub>3</sub>                                    | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>2</sup>                 |
| 35 | 32.                  | 4-OCF <sub>3</sub>                                    | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>8</sup>                 |
|    | 33.                  | 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>10</sup>                |
|    | 34.                  | 4-OCF <sub>3</sub>                                    | -CF <sub>3</sub>               | H               | E <sup>10</sup>                |

Az (IA) általános képletű vegyületeket a találmány szerint az (IB), (IC) vagy (ID) általános képletű vegyületek – a képletekben W, X,  $R^2$ , Q és Z jelentése a fenti – redukálásával állítjuk elő. Redukálószerként hidrogént alkalmazhatunk katalizátor, előnyösen 5–20 tömeg% palládiumot tartalmazó palládium/csontszén katalizátor jelenlétében. A hidrogénezést rendszerint úgy végezzük, hogy az (IB), (IC) vagy (ID) általános képletű vegyületek megfelelő oldószerrel, például rövidszénláncú alkanollal (így metanollal vagy etanollal) készített oldatába 1,5–20 atmoszféra, célszerűen 2–5 atmoszféra nyomáson hidrogéngázt vezetünk.

Egyes esetekben, ha X helyén -CF<sub>2</sub>Cl csoportot tartalmazó (IB), (IC), illetve (ID) általános képletű vegyületekből indulunk ki, a redukció során a klóratom lehasad, és termékként X helyén -CF<sub>2</sub>H csoportot tartalmazó (IA) általános képletű vegyületeket kapunk.

A kiindulási anyagokként felhasznált (IB), (IC) és (ID) általános képletű vegyületeket a 4 791 139 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismerteti.

A találmány szerinti eljárást az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük. Amennyiben a példákban mást nem

közlünk, az egy vagy több aszimmetrikusan szubsztituált szénatomos tartalmazó vegyületeket racém elegyek formájában állítottuk elő. A vegyületek spektrumaik alapján azonosítottuk. A példákban feltüntetett spektrum-adatok minden esetben megfeleltek a várt szerkezeteknek.

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

Amennyiben a példákban mást nem közlünk, az NMR spektrumokat 270 MHz frekvencián, Jeol FX 270 NMR spektrométeren vettük fel. 90, 60 és 400 MHz frekvencia beállításakor azonban Jeol FX90Q, Jeol PMX 60SI, illetve Jeol GX400 spektrométert használtunk.

A  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumokat Jeol FX90Q spektrométeren, 84,26 MHz frekvencián vettük fel.

A kémiai eltolódásokat minden esetben delta skálán ppm egységekben adtuk meg tetrametil-szilán vagy triklór-fluor-metán belső standardhoz viszonyítva.

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

#### 1. példa

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

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

NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,42 (t, 3H), 1,5 (m, 2H), 1,9 (m, 2H), 2,55 (m, 2H), 3,16 (m, 1H), 4,03 (q, 2H), 6,75-7,4 (m, 13H) ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR spektrum jellemző vonala ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ -ra vonatkoztatva): -70,7 (d, 3F) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 1613, 1585, 1515, 1486, 1250, 1218, 1165, 1110  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2. példa

Az 1. példában leírt eljárással állítjuk elő a kö-

vetkező vegyületeket a megfelelő alkénekből vagy alkadiénekből:

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

NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,34 (9H, s), 1,44-1,60 (2H, m), 1,82-2,1 (2H, m), 2,6 (2H, m), 3,2 (1H, m), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 1585, 1260, 1110, 695  $\text{cm}^{-1}$ .

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

NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,5 (2H, m), 1,85 (1H, m), 2,0 (1H, m), 2,6 (2H, q), 3,2 (1H, m), 6,75-7,4 (13H, m) ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ -ra vonatkoztatva): -58,34 ( $\text{CF}_3\text{O}$ , s), -70,43 ( $\text{CF}_3$ , d) ppm.

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

NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,4 (3H, t), 1,42 (2H, m), 1,85 (1H, m), 2,0 (1H, m), 2,5-2,6 (2H, m), 3,1-3,2 (1H, dt), 4,0 (2H, q), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 1615, 1590, 1520, 1490, 1250-1190, 700  $\text{cm}^{-1}$ .

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

NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,54 (2H, m), 1,96 (2H, m), 2,56 (2H, m), 3,28 (1H, m), 6,68-7,70 (13H, m) ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ -ra vonatkoztatva): -63,23 ( $\text{CF}_3$ , s), -70,10 ( $\text{CF}_3$ , d) ppm.

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

NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ): kb. 1,5 (2H, m), 1,8, 2,0 (2H, széles m), 2,55 (2H, m), 3,2 (1H, m), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ -ra vonatkoztatva): -58,35 ( $\text{CF}_3\text{O}$ , s), -70,45 ( $\text{CF}_3$ , d), -135,2 (1F, m) ppm.

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

NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,5 (2H, t), 1,8-2,1 (2H, széles m), 2,56 (2H, m), 3,15 (1H, m), 3,8 (3H, s), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

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

NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ): kb. 1,5 (2H, t), 1,8-2,1 (2H, széles m), 2,56 (2H, m), 3,2 (1H, m), 6,75-7,4 (13H, m) ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR spektrum vonalai ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ -ra vonatkoztatva): -70,24 ( $\text{CF}_3$ ) ppm.

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

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

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

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

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

<sup>19</sup>F NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub>-ra vonatkoztatva): -60,28 (CF<sub>3</sub>O, t), -70,39 (CF<sub>3</sub>, dd), -124,47, -128,17 (1-1 F, m) ppm.

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

NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>): 1,5 (2H, m), 1,9, 2,1 (1-1 H, m), 2,65 (2H, m), 3,8 (1H, m), 6,8-7,45 (11H, m) ppm.

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

NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>): 1,44 (3H, t, átfed egy kb. 1,5-nél megjelenő sávval, 2H, m), 1,8, 2,0 (1H, széles m), 2,58 (2H, m), 3,15 (2H, m), 4,1 (2H, q), 6,8-7,4 (12H, m) ppm.

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

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

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

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

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

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

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

NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>): 1,5 (2H, t), kb. 1,7 (3H, 2 átfedő dublett, sztereoizomerekre utal), 1,8, 2,0 (1-1 H, széles m), 2,56 (2H, m), 3,1 (1H, m),

6,25 (1H, 2q), 6,6-7,4 (12H, m) ppm.

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

NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>): 1,46 (2H, m), 1,8-2,1 (2H, széles m), 2,56 (2H, m), 3,2 (1H, m), 6,7-7,4 (13H, m) ppm.

<sup>19</sup>F NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub>-ra vonatkoztatva): -70,62 (CF<sub>3</sub>, d), -114,5 (1F, m) ppm.

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

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

<sup>19</sup>F NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub>-ra vonatkoztatva): -70,34 (CF<sub>3</sub>, d) ppm.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Molekula-ion: 396 m/e

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

NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>): 1,6 (2H, m), kb. 1,8, 1,95 (1-1 H, széles m), 2,6 (2H, m), 3,06 (1H, széles m), 5,85 (1H, dt, J = 5 és 54 Hz), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

<sup>19</sup>F NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>, CFC<sub>3</sub>-ra vonatkoztatva): -58,35 (CF<sub>3</sub>O, s), kb. -121,2 (CF<sub>2</sub>H, dt) ppm.

Molekula-ion: 436 m/e

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

NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>): 1,4 (3H, t), 1,6 (2H, m), 1,8-2,0 (2H, m), 2,6 (2H, m), 3,2 (1H, m), 4,0 (2H, q), 6,6 (1H, m), 6,8-7,6 (11H, m) ppm.

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

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

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

NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>): 1,45 (2H, m), 1,8-2,0 (2H, m), 2,55 (2H, m), 3,15 (1H, m), 6,0 (2H, s), 6,7-7,4 (12H, m) ppm.

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

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

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

NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>): 1,2 (2H, 2d), 1,4 (3H, 2t), 1,6 (1H, m), 1,8 (1H, m), 2,6 (1H, m), 3,1 (1H, m), 4,0 (2H, q), 6,8-7,4 (13H, m) ppm.

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

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

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

Az 1,1-difluor-1-klór-2-(4/trifluor-metoxi/-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-penta-2,4-diént 5 órán át 4 atmoszféra hidrogénnyomáson hidrogénezük. Többkomponensű termékelegyet kapunk, amelyek közül kettőt azonosítunk. Az egyik a cím szerinti termék, a másik pedig 1,1-difluor-2-(4/trifluor-

luor-metoxi/-fenil)-5-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-pent-2-én. A termékeket analitikai nagynyomású folyadékromatográfiás készüléken választjuk el egymástól; adszorbensként 2,57 cm hosszú, Dupont szilikagéllel töltött szolopot, eluálószerként 1 térfogat% etil-acetátot tartalmazó hexánt használunk.

A cím szerinti termék azonosítási adatai a következők:

NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>): 1,46 (2H, m), kb. 1,7, 1,9 (1-1 H, széles m), 2,52 (2H, m), 2,96 (1H, m), 5,77 (1H, dt, J = 5 és 56 Hz), 6,8-7,4 (12H, m) ppm.

<sup>19</sup>F NMR spektrum vonalai (CDCl<sub>3</sub>, CFC<sub>3</sub>-ra vonatkoztatva): -58,37 (CF<sub>3</sub>O, s), kb. -121,24 (CF<sub>2</sub>H, m), -135,28 (1F, m) ppm.

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

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

Molekula-ion: 488, 490 m/e (a Cl izotópok aránya 3:1).

## SZABADALMI IGÉNYPONT

Eljárás az (IA) általános képletű fluorozott difenil-éter-származékok előállítására – a képletben

W a benzolgyűrűhöz kapcsolódó egy, kettő, három vagy négy szubsztituens, és/díig halogénatomot, 1-4 szénatomos alkilcsoportot, 1-4 szénatomos alkoxycsoportot, 1-4 szénatomos alkoxi-(1-4 szénatomos alkil)-csoportot, halogénezett 1-4 szénatomos alkilcsoportot és/vagy halogénezett 1-4 szénatomos alkoxycsoportot, vagy a benzolgyűrű két szomszédos szénatomjához kapcsolódó - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- vagy 1-4 szénatomos alkilén-dioxi-csoportot jelent,

X -(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>R<sup>3</sup> általános képletű csoportot jelent, amelyben

R<sup>3</sup> jelentése hidrogénatom, klóratom vagy fluoratom, és

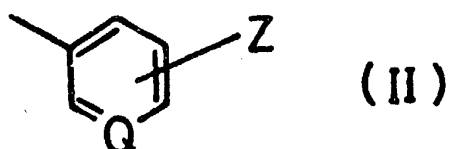
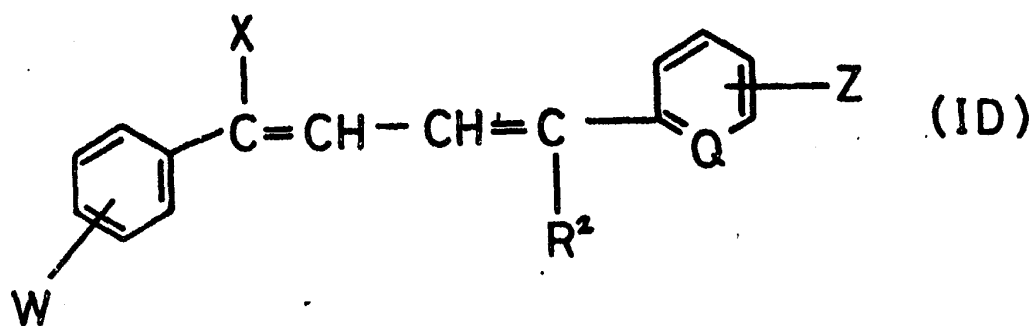
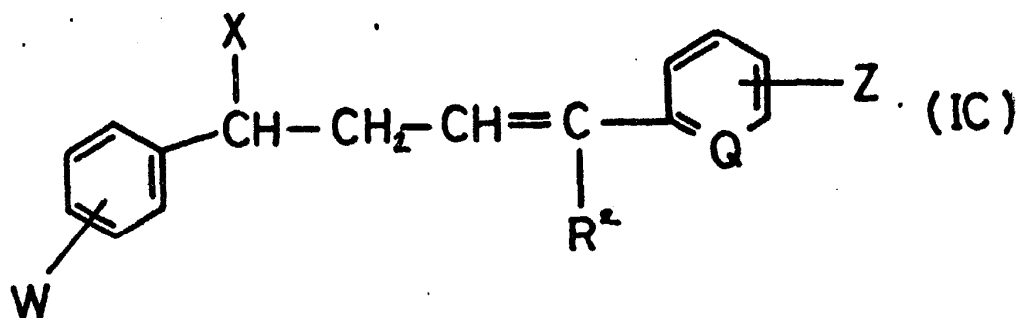
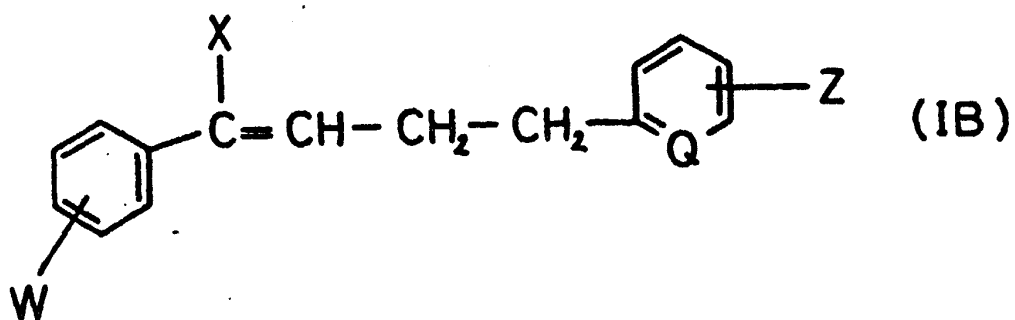
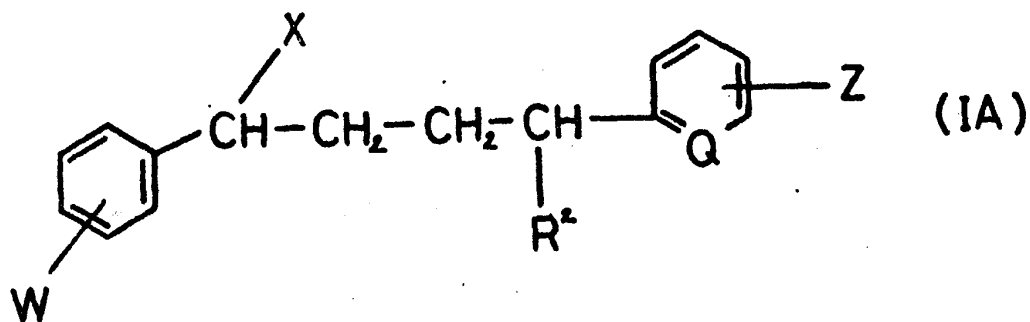
n értéke 1 vagy 2,

R<sup>2</sup> metilcsoportot, cianocsoportot vagy hidrogénatomot jelent,

Q = CH- csoportot vagy nitrogénatomot jelent, és

Z 1-5 fluoratomot jelent vagy egy fenoxi-, benzil- vagy halogén-fenoxi-szubsztituens képviselő esetében egy fluor-szubsztituenssel együtt –,

azzal jellemezve, hogy az (IB), (IC) vagy (ID) általános képletű vegyületeket – a képletben W, X, R<sup>2</sup>, Q és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – redukáljuk.



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest  
 Felelős kiadó: Szvoboda D. Gabriella

UNITAS-KÓDEX