

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

209 283 B

(21) A bejelentés száma: 4162/91
(22) A bejelentés napja: 1991. 12. 30.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 40 42 273 1990. 12. 31. DE
P 40 42 282 1990. 12. 31. DE
P 40 42 271 1990. 12. 31. DE
P 40 42 280 1990. 12. 31. DE
P 40 42 283 1990. 12. 31. DE
P 40 42 272 1990. 12. 31. DE

(51) Int. Cl.⁵

C 07 C 69/738

C 07 C 235/78
C 07 C 235/88
C 07 C 255/40
C 07 C 65/24
C 07 C 251/48
C 07 C 317/24

(40) A közzététel napja: 1992. 12. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1994. 04. 28. SZKV 94/04

(72) Feltalálók:

dr. Wingert, Horst, Mannheim (DE)
dr. Wolf, Bernd, Fussgönheim (DE)
dr. Benoit, Remy, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. Sauter, Hubert, Mannheim (DE)
dr. Hepp, Michael, Ladenburg (DE)
dr. Grammenos, Wassilios, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. Kükenhöfner, Thomas, Frankenthal (DE)

(73) Szabadalmaz:

BASF Ag., Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képviselő:

S.B.G. és K. Ügyvédi és Szabadalmi Iroda,
Budapest

(54)

Eljárás fenil-glioxilsav-észterek E-oximéterei előállítására

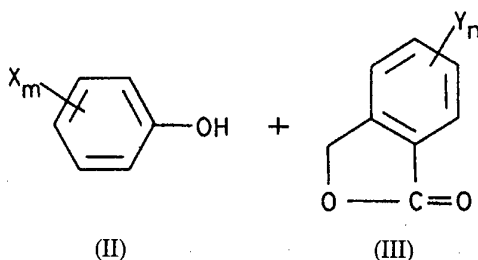
(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észter-E-oximéter-származékok – ahol X, Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport; m = 0 és 4 közötti egész szám; és n = 0 és 3 közötti egész szám – előállítására.

A találmány szerint a vegyületeket úgy állítják elő, hogy

- a) egy (II) általános képletű fenolszármazékot fenol-származékká alakítanak át,
b) ehhez egy (III) általános képletű laktonszármazékot adnak,
c) az elegyet olvadékban reagáltatják, és

- d) a kapott 2-fenoxi-metil-benzoészter-származékot a megfelelő 2-fenoxi-metil-benzoil-kloriddá alakítják át, és
e) ezt egy cianidvegyülettel reagáltatják, majd
f) az így kapott 2-fenoxi-metil-benzoil-cianidot metanollal reagáltatják,
g) egy megfelelő o-fenoxi-metil-benzoészter-dimetil-szulfóxiddal reagáltatnak, a keletkező β-ketoszulfóxidhoz halogénezőszert adnak, és ezt az elegyet metanollal reagáltatják, majd
h) a kapott 2-fenoxi-metil-glioxilsav-metil-észter-származékot vagy ennek ketál-származékát vagy a vegyületek keverékét O-metil-hidroxil-aminnal reagáltatják és savval kezelik.



A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észterek E-oximéterei – képletben

X és Y jelentése halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport; m értéke 0 és 4 közötti egész szám; n értéke 0 és 3 közötti egész szám – előállítására.

Ismeretes az (I) általános képletű vegyületek oximétereinek előállítása glioxilsav-észterekből, azokat O-metil-hidroxil-amin hidrokloriddal reagáltatva (lásd például az EP-A 253 213 és EP-A 254 426 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentéseket), ahol melléktermékként ekvimolekuláris mennyiségű hidrogén-klorid képződik. Ennél az eljárásnál hátrányos azonban az, hogy az oximéter E/Z izomerelei képződnek, amelyek technikailag csak viszonylag nagyobb ráfordítással választhatók szét. Emellett az oxim kötésen E-konfigurációjú előnyös izomert gyakran csak nagyon kis mennyiségben kapjuk.

A jelen találmány célkitűzése ezért az volt, hogy az (I) általános képletű vegyületeket könnyebben elérhetővé tegyük.

Ennek megfelelően kísérleteink során eljárást találtunk az (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észterek E-oximétereinek előállítására, amelyre az jellemző, hogy

- a) egy (II) általános képletű fenolszármazékot hígító-szer jelenlétében bázis segítségével fenoláttá alakítunk át, majd
- b) ezt egy (III) általános képletű laktonnal keverjük,
- c) a hígítószert ledesztilláljuk, és az elegyet 50 °C és 250 °C közötti hőmérsékleten olvadéban reagáltatjuk, és
- d) a még folyékony olvadékat vízben feloldjuk, meg-savanyítjuk, és az így kapott (IV) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származékot
- e) a szokásos módon foszfénnel vagy szulfonil-kloriddal az (V) általános képletű megfelelő 2-(fenoxi-metil)-benzoid-klorid-származékká alakítjuk át, és
- f) az (V) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoid-klorid-származékot egy alkálifém- vagy alkáliföld-fém-cianiddal, kívánt esetben hidrogén-cianid jelenlétében reagáltatjuk, és
- g) az így kapott (VI) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoid-cianidot sav jelenlétében metanollal reagáltatjuk,
- h) kívánt esetben a melléktermékként képződő (VIIb) általános képletű ketokarbonsav-észter-dimetil-ke-tálokat savas körülmények között hasítjuk, és kívánt esetben a melléktermékként képződő (VIIc) általános képletű α -ketokarbonsavamidokkal, amelyek képletében R hidrogénatomot vagy acilcsoportot jelent, ismét elvégezzük a (g) reakciólépést; vagy
- i) egy (Va) általános képletű o-(fenoxi-metil)-benzoe-sav-észtert, ahol R 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent, bázis jelenlétében dimetil-szulfoxiddal rea-gáltatunk,

a keletkező (VIa) általános képletű β -keto-szulfoxid-származékot egy halogénezőszerezellel elegyítjük, ezt az elegyet sav jelenlétében metanollal reagáltatjuk, és

k) a kapott (VIIa) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-glioxilsav-metil-észter-származékot vagy egy (VIIb) általános képletű ketálszármazékot vagy a (VIIa) és (VIIb) általános képletű vegyületek keverékét O-metil-hidroxil-amminal vagy annak egy savaddí-ció sójával reagáltatjuk, és a reakcióelegyet egyide-jűleg vagy azt követően savval kezeljük.

Eljárást dolgoztunk ki továbbá az (I) általános kép-letű fenil-glioxilsav-észterek E-oximétereinek előállí-tására, amelyre az jellemző, hogy egy (VIIa) általános képletű fenil-glioxilsav-észter-származékot vagy egy (VIIb) általános képletű fenil-glioxilsav-észter-ke-tálszármazékot vagy a (VIIa) és (VIIb) általános képletű vegyületek keverékét O-metil-hidroxil-amminal vagy annak egy savaddíciós sójával reagáltatunk, és a reak-cióelegyet egyidejűleg vagy az követően savval kezel-jük.

A kiindulási anyagként szolgáló (VIIa) általános képletű fenil-glioxilsav-észterek például az [A] reak-cióvázat szerint állíthatók elő:

Az első reakciólépésben a (II) általános képletű fenolszármazékokat reagáltatjuk (III) általános képle-tű laktonszármazékokkal, előnyösen lúgos reakciókö-rülmények között [lásd például Coll. Czech. Chem. Commun.; 32, 3448 (1967)]. Az így kapott (IV) álta-lános képletű o-(fenoxi-metil)-benzoesav-származé-kokat célszerűen átalakítjuk azok (V) általános képle-tű savklorid-származék formájába (lásd Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 16. ki-adás, Berlin 1986, 423. oldaltól), és ezekből a megfe-lelő (VI) általános képletű benzoid-cianid-származé-kokat állítjuk elő. A (VI) általános képletű benzoid-ci-anid-származékokkal végezve Pinner-reakciót vég-zünk [lásd Angew. Chemie 94, 1 (1982)], amelynek során keletkeznek a (VIIa) általános képletű fenil-gli-oxilsav-észter-származékok, valamint melléktermék-ként a (VIIb) általános képletű fenil-glioxilsav-ész-ter-ke-tálszármazékok. Ez utóbbiak önmagában ismert módon, savas behatással, így hidrogén-klorid segítsé-gével, átalakíthatók a (VIIa) általános képletű vegyü-letekké.

Mind a (VIIa) általános képletű fenil-glioxilsav-észterek, mind a (VIIb) általános képletű fenil-glioxil-sav-észter-ke-tálszármazékok vagy ezeknek a vegyü-leteknek elegyei alkalmas kiindulási anyagok a talá-lmány szerinti eljárás céljaira. Különösen a Pinner-re-akció során kapott és a (VIIa) általános képletű fenil-glioxilsav-észter-származékokból és a fenil-glioxilsav-észterek (VIIb) általános képletű ketálszármazékaiból álló nyerstermék-elegy használható a jelen eljárás sze-rint minden további tisztítás nélkül arra, hogy belőlük az (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észter E-oxim-étereket előállítsuk.

Az O-metil-hidroxil-amint vagy savaddíciós sója formájában vagy szabad bázisként alkalmazzuk, ami-kor is a nemprotonált vegyület erős bázis hozzáadásá-val sójából felszabadítható. Az O-metil-hidroxil-amin-

sóiként 1–3 értékű savak, különösen a sósav és kénsav sói jönnek számításba.

A reakciót általában oldószer vagy hígítószer jelenlétében hajtjuk végre.

Oldószerként előnyösen alkalmazhatók az aromás szénhidrogének, így benzol, toluol, o-, m-, p-xilol, klórozott szénhidrogének, így metilén-diklorid; alkoholok, így metanol, éterek, így dietil-éter. Különösen előnyös a metanol.

A reakciópartnerek mennyiségi viszonya nem kritikus; célszerűen sztöchiometrikus mennyiségben alkalmazzuk a kiindulási anyagokat, hacsak nem tanácsos az egyik vagy másik komponens feleslegben, például 10 mól% feleslegben használni.

A reakció-hőmérséklet általában 0 °C és 100 °C között, előnyösen 20 °C és 80 °C között van.

Az egyik eljárási változat szerint a Pinner-reakció során kapott és a (VIIa) és (VIIb) általános képletű vegyületekből álló keveréket a reakcióelegyből történő izolálás nélkül reagáltatjuk O-metil-hidroxil-amminnal vagy annak egy savaddíciós sójával.

A fenil-glioxilsav-észterek oximétereit általában izomerek elegyeként kapjuk, amikor is az oximkötés részben E-, részben Z-konfigurációjú. Az oximéterek átrendeződése az E-konfigurációba savas kezelés hatására következik be.

Erre a célra a nyers oldatot előzetesen betöményíthetjük, vagy tovább hígíthatjuk. Kívánt esetben az átrendeződési reakciót vízből, savból és egy szerves oldószerből, így metilén-dikloridból álló kétfázisú rendszerben is elvégezhetjük. Célszerűen azonban az oximéterek nyers oldatát minden további betöményítés vagy hígítás nélkül kezeljük a savval.

Savként különösen az ásványi savak, így a perklórsav, kénsav, foszforsav és a hidrogén-halogenidek, így hidrogén-klorid, alifás szulfonsavak, így a trifluor-metánszulfonsav, aromás szulfonsavak, így a p-toluolszulfonsav, valamint halogénezett alkánkarbonsavak, így a trifluor-ecetsav alkalmasak. Különösen előnyös a hidrogén-klorid gáz.

Szokásosan a (VIIa), illetve a (VIIa) és (VIIb) általános képletű vegyület mennyiségére vonatkoztatott 1–20-szoros, különösen 3–10-szeres moláris mennyiségű savat használunk.

Az izomerizáció reakció-hőmérséklete általában – 20 °C és 100 °C, különösen 20 °C és 80 °C között van.

Az oximéter átrendeződése bizonyos időt igényel, éspedig a hőmérséklettől és különösen a sav mennyiségétől függően mintegy 1–90 órát, előnyösen 4–20 órát.

Valamennyi említett reakciólépés rendszerint elvégezhető atmoszferikus nyomásnál vagy a mindenkor rendszer saját nyomásánál, körülbelül 5×10^5 Pa (5 bar) nyomásig. Nagyobb vagy kisebb nyomás is lehetséges, ez azonban általában nem jár semmi előnnyel.

A találmány szerinti eljárást végrehajthatjuk szakaszosan vagy folyamatosan. A folyamatos munkamód esetén a reakciópartnereket például csőreaktoron vagy keverős reaktor-kaszádán vezetjük át.

A találmány szerinti eljárás sikeresen alkalmazható

minden, a meghatározásnak megfelelő fenil-glioxilsav-észter E-oximéter szintézisére, mindenekelőtt olyan vegyületek esetében, amelyek képletében az X és Y szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül a következő:

halogénatom, így fluor-, klór- és brómatom; elágazó vagy el nem ágazó 1–4 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil-, izopropil- és butilcsoport, különösen metil- és etilcsoport; 1–4 szénatomos alkoxics csoport, így metoxi-, etoxi-, izopropoxi- és propoxics csoport; trifluor-metil-csoport.

Az (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észterek E-oximéterei a találmány szerinti eljárással meglepően jó kitermeléssel és kiváló tisztaságban nyerhetők. A technika ismert állására való tekintettel ezzel szemben várható volt, hogy az eljárás során fellépnek ugyanazok a nehézségek, mint az előállítás már ismert eljárásainál. Különösen nem volt előre látható, hogy savas körülmények között az E-izomer túlnyomó képződésével járó izomerizáció megy végbe, minthogy a szintézis már ismert módszereinél O-metil-hidroxil-amin-hidroklorid alkalmazásával már ekvimoláris mennyiségű hidrogén-klorid képződik anélkül, hogy valamelyik izomer keletkezése előtérbe kerülne. A nyerstekek savas kezelésénél továbbá az oximéter-származék bomlási reakciói lettek volna várhatók.

A találmány szerinti eljárás egy sor előnnyel jár: ipari méretben nagyon egyszerű módon kivitelezhető; az O-metil-hidroxil-amin sói vizes oldatban alkalmazhatók; a (VIIa) általános képletű fenil-glioxilsav-észter már nyerstekeként felhasználható, minthogy a fenil-glioxilsav-észter szennyezéseként kapott dimetil-ketál-származék meglepő módon szintén a kívánt oximéterre alakul át.

Az (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észterek oximétereit mint növényvédő szereket leírja az EP-A 253 213 és az EP-A 254 426 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentés.

1. példa

E-2-(Fenoxi-metil)-fenil-glioxilsav-metil-észter-oxim-O-metil-éter

6,1 g (22,5 mmól) 2-(fenoxi-metil)-fenil-glioxilsav-metil-észter, 2,1 g (25 mmól) O-metil-hidroxil-amin-hidroklorid és 40 ml metanol elegyét visszacsépegő hűtő alkalmazásával 9 órán keresztül forraljuk. Ezután csökkentett nyomásnál eltávolítjuk az oldószert, a maradékhoz 100 ml metilén-dikloridot adunk, és az oldatba 20 °C hőmérsékleten telítésig hidrogén-klorid gázt vezetünk. 20 °C-on végzett 12 órás keverés után a szerves oldatot vízzel mossuk, szárítjuk és betöményítjük. A barnás nyers termék hideg metanollal eldörzsölve kristályosodik.

Kitermelés 6,3 g.

Az ^1H -NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 7,55 ppm (duplett, 1H); 7,40 ppm (multiplett, 2H); 7,25 ppm (multiplett, 3H); 6,90 ppm (multiplett, 3H); 4,95 ppm (szingulett, 2H); 4,00 ppm (szingulett, 3H); 3,85 ppm (szingulett, 3H).

1.1 példa

2-(Fenoxi-metil)-benzoesav

151 g (1,6 mól) fenolt, 106 g 85 tömeg%-os vizes kálium-hidroxid oldatot (ami megfelel 1,6 mól kálium-hidroxidnak) és 1,5 g xilolt tartalmazó elegyet a víz folyamatos eltávolításával a visszacsöpögés hőmérsékletén forralunk. A víz eltávolítása után a reakcióelegyhez 100 °C-on 201 g (1,5 mól) ftalidot és 57 ml N,N-dimetil-formamidot adunk és ezen a hőmérsékleten további 15 órán keresztül keverjük. 20 °C–25 °C-ra való lehűtés után a termékelegyet 2×2 l vízzel extraháljuk, majd 140 ml 38 tömeg%-os vizes sósav-oldattal elegyítjük. A képződött kristályokat leszűrjük, 500 ml vízzel mossuk és szárítjuk. Tisztítás céljából a nyersterméket 550 ml meleg acetonban oldjuk, és 3 l víz hozzáadásával ismét kicsapjuk.

Kitermelés 296 g. Olvadáspont: 125–127 °C.

Az ¹H-NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 5,55 ppm (szingulett, 2H); 7,00 ppm (multiplett, 3H); 7,30 ppm (triplett, 2H); 7,40 ppm (triplett, 1H); 7,65 ppm (triplett, 1H); 7,85 ppm (dublett, 1H); 8,20 ppm (dublett, 1H).

1.2 példa

2-(Fenoxi-metil)-benzoil-klorid

72 g (0,32 mól) 2-(fenoxi-metil)-benzoesav, 56 g (0,47 mól) szulfinil-klorid és 300 ml etilén-diklorid elegyét visszacsöpögő hűtő alkalmazásával 3 órán át forraljuk. Az illékony alkatrészeknek vákuumban való eltávolítása után lassan kristályosodó sötét olajat kapunk.

Kitermelés 79 g.

Az ¹H-NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 5,35 ppm (szingulett, 2H); 6,95 ppm (multiplett, 3H); 7,3 ppm (triplett, 2H); 7,5 ppm (triplett, 1H); 7,7 ppm (triplett, 1H); 7,85 ppm (dublett, 1H); 8,35 ppm (dublett, 1H).

1.3 példa

2-(Fenoxi-metil)-benzoil-cianid

79 g (0,32 mól) 2-(fenoxi-metil)-benzoil-klorid, 17 g (0,347 mól) nátrium-cianid, 0,3 g (0,93 mmól) (tetrabutil-ammónium)-bromid, 200 ml víz és 300 ml etilén-diklorid elegyét 20 °C-on 2 órán át erélyesen keverjük. Ezután elválasztjuk a fázisokat, és a vizes fázist 100 ml etilén-dikloriddal extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat 3×100 ml vízzel mossuk, majd szárítjuk. Az oldószer vákuumban való eltávolítása után 70,8 g barnás olajat kapunk, amely metil-terc-butil-éter: pentán (1 : 1) eleggyel eldörzsölve kristályosodik.

Az ¹H-NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 8,40 ppm (dublett, 1H); 8,00 ppm (dublett, 1H); 7,80 ppm (triplett, 1H); 7,60 ppm (triplett, 1H); 7,35 ppm (triplett, 2H); 7,00 ppm (multiplett, 3H); 5,45 ppm (szingulett, 2H).

1.4. példa

(Fenoxi-metil)-fenil-glioxilsav-metil-észter

10 g (42 mmól) 2-(fenoxi-metil)-benzoil-cianid,

4,3 g (42 mmól) ecetsavanhidrid és 50 ml metil-terc-butil-éter elegyébe 0 °C és –5 °C közötti hőmérsékleten, keverés közben, telítésig hidrogén-klorid gázt vezetünk. Az elegyet 20 °C hőmérsékleten 10 órán át keverjük, majd 50 ml metanolt adunk hozzá. A visszacsöpögés hőmérsékletén további 10 órán át forraljuk az elegyet, majd vákuumban lepároljuk az illékony komponenseket. Az így kapott maradékot 150 ml metil-terc-butil-éterben oldjuk. A szerves fázist 2×100 ml vízzel mossuk, megszáritjuk és betöményítjük. Így olajos elegyet kapunk, amelynek 68%-át a kívánt termék, 32%-át a megfelelő dimetil-ketál-származék képezi. A dimetil-ketál-származék hasítása céljából az 50 ml metilén-dikloridban oldott elegyhez 10 ml tömény sósavoldatot adunk, és azzal 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten 10 órán át keverjük. Ezután a szerves fázist elválasztjuk, 3×50 ml vízzel mossuk, megszáritjuk és betöményítjük.

Kitermelés 9,7 g vöröses olaj.

Az ¹H-NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 7,75 ppm (multiplett, 2H); 7,60 ppm (triplett, 1H); 7,45 ppm (triplett, 1H); 7,30 ppm (multiplett, 2H); 6,95 ppm (multiplett, 3H); 5,40 ppm (szingulett, 2H) és 3,80 ppm (szingulett, 3H).

2. példa

E-2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter-oxim-O-metil-éter

2.1 példa

80 tömeg% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észtert és 13 tömeg% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter-dimetil-ketált tartalmazó elegy 129 g-ját 41,7 g (0,5 mól) O-metil-hidroxil-amin-hidrokloriddal és 450 ml metanollal 7 órán át forraljuk a visszacsöpögés hőmérsékletén. 20 °C-ra való lehűtés után a reakcióelegyet 450 ml metilén-dikloriddal elegyítjük, és az oldatba 219 g (6 mól) hidrogén-klorid gázt vezetünk. Ezen a hőmérsékleten még további 15 órán keresztül keverjük, majd az oldószer vákuumban lepároljuk. Az így kapott maradékot először hideg metanollal, azután petroléterrel mossuk, és végül szárítjuk.

Kitermelés 106,8 g szintelen szilárd anyag.

2.2 példa

56,8 g (90%-os tisztaságú; 0,18 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észterből, 55,7 g 30%-os vizes O-metil-hidroxil-amin-hidroklorid oldatból (0,20 mól) és 200 ml metanolból álló elegyet 7 órán keresztül forralunk a visszacsöpögés hőmérsékletén. Ezután 0 °C és 10 °C közötti hőmérsékleten 72 g (1,97 mól) hidrogén-klorid gázt vezetünk az elegybe, majd azt 200 ml metilén-dikloriddal elegyítjük, és 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten további 3 napig keverjük. Az oldószer vákuumban való ledesztillálása után a maradékot hideg metanollal és petroléterrel mossuk, és megszáritjuk.

Kitermelés 50,5 g.

2.3 példa

Egy 753 g (3 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-cianidból, 336,6 g (3,3 mól) ecetsavanhidridből és 2,3 l metil-terc-butil éterből álló elegybe -18°C és -8°C közötti hőmérsékleten 1343 g (36,8 mól) hidrogén-klorid gázt vezetünk. Ezután az elegyet 20°C és 25°C közötti hőmérsékleten 36 órán keresztül keverjük, majd 1,8 l metanolt adunk hozzá, és a visszacsöpögés hőmérsékletén további 15 órán át keverjük. 20°C és 25°C közötti hőmérsékletre lehűtve az oldószert vákuumban lepároljuk, és a maradékhoz 1 l metiléndikloridot adunk. A szerves fázist először 800 ml vízzel mossuk, majd 800 ml tömény vizes sósavoldatot adunk hozzá, és 20°C és 25°C közötti hőmérsékleten 15 órán át keverjük. A fázisok elválasztása után a vizes fázist még mossuk 0,5 l metiléndikloriddal, majd az egyesített szerves fázist betöményítjük.

Ezután a főként 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észterből álló nyerstermékhez 2 l metanolt és 250,5 g (3 mól) O-metil-hidroxil-amin-hidrokloridot adunk, és az elegyet visszacsöpögő hűtő alkalmazásával 15 órán át forraljuk. A 20°C és 25°C közötti hőmérsékletű reakcióelegyhez 2 l metiléndikloridot adunk. Ezután 986 g (27 mól) hidrogén-klorid gázt vezetünk az elegybe, és további 48 órán keresztül keverjük. Az oldószernak vákuumban végzett ledesztillálása után a maradékot metanollal, vízzel és petroléterrel mossuk és szárítjuk.

Bruttó kitermelés: 814 g.

2.4. példa

Egy 57,9 g (0,2 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észterből, 18,4 g (0,22 mól) O-metil-hidroxil-amin-hidrokloridból és 135 ml metanoltól álló elegyet visszacsöpögő hűtő alkalmazásával 6 órán át forralunk. Ezután 20°C hőmérsékleten 36,5 g (1,0 mól) hidrogén-klorid gázt vezetünk az elegybe, és azt 20°C hőmérsékleten 24 órán át keverjük. A kivált szilárd anyagot leszűrjük, 100 ml hideg metanollal mossuk, és megszáritjuk.

Kitermelés 57,2 g. Olvadáspont: $97-98^{\circ}\text{C}$.

Az $^1\text{H-NMR}$ spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 2,22 ppm (3H); 4,02 ppm (3H); 4,94 ppm (2H); 6,8 ppm (2H); 7,11 ppm (2H); 7,2 ppm (1H); 7,4 ppm (2H); 7,57 ppm (1H).

(IV) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származékoknál a szubsztituensek jelentése a következő:

X, Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxicsoport vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám;

n 0 és 3 közötti egész szám.

A 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származékoknak fenolátok és ftalidok együttes megolvasztásával történő előállítása általánosan ismert [lásd például Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 3448 (1967); J. Chem. Soc., 4074 (1964) és a DE-A 2 208 893 és DE-A 2 435 613 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi iratokat, valamint az US-A 4 282 365 számú amerikai

egyesült államokbeli szabadalmi leírást]. Az említett eljárásnál először a fenolokat bázis segítségével a megfelelő fenolátokká alakítjuk át, ami után azokat az oldószer ledesztillálásával szilárd anyagként izoláljuk. Az eljárásnak ez a lépése azonban technikailag nehezen keresztülvihető, minthogy a kristályosodó fenolátot az oldószer mennyiségének csökkenésével egyre nehezebben lehet keverni. Megbízható hőmérséklet-kontroll ezért ott már nem lehetséges, és így erős forráskésleltetés következhet be.

Továbbá, a ftalidnak a fenoláthoz való adása után a két szilárd anyag elegyét fáradságos módon olvadékká kell vinni. Itt az átkeverésnél problémák lépnek fel, és nagyon gyakran előfordul, hogy nagyobb fenolátsó darabok a ftalidolvadékkban a keverést megakadályozzák, illetve a keverő károsodásához vezetnek.

További hátrány, hogy a már ismert előállítási eljárásnál az olvadék-lepényhez csak szobahőmérsékletre való lehűtés után adunk vizet. Ez az eljárásmód jelentős idővesztéssel jár. Ennek ipari méretekben való kivitelezéséhez változtatható bernerülési mélységű keverő szükséges, amely az olvadékból annak megdermedése előtt kihúzható, vagy egy második, az előbbtől független keverőt is fel kell szerelni az oldási művelet céljaira.

Az ismert előállítási eljárásnak egy további hátránya, hogy a savak nem keletkeznek kielégítő tisztaságban, és ezért azokat utólagos átkristályosítási lépéssel tisztítani kell. Ezenkívül az elérhető kitermelések is csak 60–70% körül vannak.

A DE-A 2 749 957 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi irat (6. példa) és az RO 78 601 számú romániai szabadalmi leírás kitanítása szerint a 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származékok előállíthatók alkáli-fenolátoknak ftaliddal, illetve szubsztituált ftalidokkal oldószerekben magasabb hőmérsékleteken végrehajtott reakciójával is.

Ennek az eljárásnak azonban az a hátránya, hogy nagyon hosszú reakcióidők és nagy oldószermennyiségek szükségesek. Ezenfelül a DE-A 2 749 957 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi iratban leírt eljárás technikailag nagyon igényes, mert bázisként nátrium-hidrid alkalmazása és így a reakció során bekövetkező hidrogénfejlődés miatt komoly biztonságtechnikai intézkedések szükségesek.

Ennek megfelelően kísérleteink során eljárást dolgoztunk ki a (IV) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származékok előállítására, oly módon, hogy

a) egy (II) általános képletű fenolszármazékot hígítószert jelenlétében, bázis segítségével, fenoláttá alakítunk át;

b) ezt azután egy (III) általános képletű laktonnal elegyítjük;

c) a hígítószert ledesztilláljuk, és az elegyet 50°C és 250°C közötti hőmérséklet-tartományban olvadékkban reagáltatjuk, és

d) a még folyékony olvadékat vízben feloldjuk, és megsavanyítjuk.

Bázisként különösen alkalmasak az alkálifém-hidroxidok, így nátrium- és kálium-hidroxid, valamint az

alkálifém- és alkáliföldfém-alkoholátok, így nátrium-metanolát, nátrium-etanolát és kálium-metanolát; különösen előnyösek az alkálifém-alkoholátok.

Az előállítás (a) lépését rendszerint oldó- vagy hígítószer jelenlétében végezzük, amikor is a reakció-hőmérséklet általában 0 °C és 100 °C között, előnyösen 20 °C és 80 °C között van.

Oldó- és hígítószerként aromás szénhidrogének, így benzol, toluol, o-, m-, p-xilol, alkoholok, így metanol, etanol és izopropil-alkohol, éterek, így tetrahydrofuran, vagy az említett oldószerek elegyei jönnek számításba. Különösen előnyös a metanol és etanol.

A bázis mennyisége nem kritikus. A (II) általános képletű fenoloknak a megfelelő fenolátokká való teljes átalakításához legalább ekvimoláris mennyiségű bázis szükséges: előnyösen a (III) általános képletű lakton mennyiségére vonatkoztatott 1–6 mól% fölösleget használtuk a bázisból.

A (II) általános képletű fenolátokat a reakcióelegyből való izolálás nélkül elegyítjük a (III) általános képletű laktonokkal, és az oldószer eltávolítása közben egymással összeolvasztjuk.

Az eljárásnak ezt a (c) lépését általában 50 °C és 250 °C közötti, előnyösen 160 °C és 220 °C közötti hőmérsékleten végezzük. Itt az oldószer mennyiségének csökkenésével a (III) általános képletű lakton oldott állapotból folyós állapotba megy át, így a fenolát-nak a (III) általános képletű laktonnal készített, jól keverhető oldatát kapjuk.

A fenolátot és a laktonnal általában körülbelül sztochiometrikus arányban alkalmazzuk, egyes esetekben azonban ajánlatos lehet az egyik vagy másik komponensnek mintegy 10 mól%-ig terjedő fölöslege.

Az eljárás (a)-tól (c)-ig terjedő lépéseinél a nyomás tekintetében nincsenek különleges kívánalmak; ezért célszerűen normál nyomásnál dolgozunk.

A reakció befejezéseként az olvadékot előnyösen még folyós állapotban vízzel hígítjuk. Az így kapott oldatot a (IV) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származék felszabadítása céljából megsavanyítjuk, előnyösen egy szervetlen savval, így sósavval vagy kénsavval. A további feldolgozás a szokásos módon történik.

Az eljárás szakaszosan vagy folyamatosan is végrehajtható. A folyamatos munkamód esetében a reakció-partnereket például csőreaktoron vagy keverős reaktorkaszádron vezetjük át.

Az előállítás leírt módja eredményesen alkalmazható minden, a meghatározásnak megfelelő (IV) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származék szintézisére, mindenekelőtt olyan vegyületek esetében, amelyek képletében az X és Y szubsztituensek jelentése a következő:

halogénatom, így fluor-, klór- és brómatom, különösen fluor- és klóratom;

elágazó vagy el nem ágazó 1–4 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil-, izopropil- és butilcsoport, különösen metil- és etilcsoport;

1–4 szénatomos alkoxycsoport, így metoxi-, etoxi-, izopropil- és propoxycsoport;

trifluor-metil-csoport.

Az eljárással a (IV) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származékok meglepő módon jó kitermeléssel és kiváló tisztaságban nyerhetők. A technika ismert állására való tekintettel ezzel szemben várható volt, hogy az eljárás során fellépnek ugyanazok a nehézségek, mint az előállítás már ismert eljárásainál. Különösen nem volt előre látható, hogy az alkáli-fenolát a lakton jelenlétében a hígítószer ledesztillálása után nem válik ki szilárd állapotban. Sokkal inkább vártunk volna egy nyúlós, szilárd részeket tartalmazó, nehezen keverhető reakcióelegyet. Továbbá, semmiképpen nem volt várható, hogy a víz a maximális reakció-hőmérsékletnél (körülbelül 200 °C-nál) problémamentesen az olvadékokhoz csöpögtethető anélkül, hogy az megdermedne.

Az eljárás a technika jelenlegi állásához mérten egy sor előnnyel rendelkezik. Így technikai méretekben nagyon egyszerű módon kivitelezhető. Döntő fontosságú, hogy az intermediereként előállított alkálifém-fenolátot már nem kell szilárd anyagként izolálni, hanem a fenolát oldatából, illetve szuszpenziójából az olvadékba [fenolát és (III) általános képletű lakton] folyós állapotban történik az átmenet. Ezt az (II) általános képletű fenolszármazéknak hígítószer jelenlétében bázis segítségével fenolátszármazékká való átalakítása után a (III) általános képletű lakton-származék hozzáadásával és a hígítószernek ezt követő ledesztillálásával érjük el.

Az eljárás további döntő előnye az, hogy az olvadéklepénynek nem kell lehűlni, hanem a vizet visszacsépegő hűtő alkalmazásával, már a folyós olvadékhoz (mintegy 200 °C-nál) adjuk hozzá. A reakcióelegy a hígítás folyamán jól keverhető marad, és a hőmérséklet a vízmennyiség növekedésével fokozatosan csökken. A vízadagolás végén a (IV) általános képletű savszármazék alkálifém-sójának tiszta oldatát kapjuk. A megsavanyításra kiváló (IV) általános képletű savat leszűrjük és kevés vízzel mossuk.

A (IV) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származékok értékes intermedierek az (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észterek E-oximétereinek szintézisében, amelyeket a növényvédelemben, különösen gombaölő szerként alkalmazunk (lásd az EP-A 253 213 és EP-A 254 426 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentéseket).

A [B] reakcióvázlat az (I) általános képletű vegyületek előállításának egy különösen előnyös szintézisútját mutatja be, a (IV) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származékokból kiindulva.

E szerint az eljárás szerint a (IV) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származékot előnyösen annak (V) általános képletű savklorid származékává alakítjuk át (lásd Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 16. kiadás, Berlin 1986, 423. oldaltól), és ebből azután a megfelelő (VI) általános képletű benzoil-cianid-származékot állítjuk elő. A (VI) általános képletű benzoil-cianid-származékokat azután rövid szénláncú alkoholokkal a Pinner-reakció szerint reagáltatjuk [lásd Angew. Chemis 94, 1 (1982)], amikor is a (VIIa) általános képletű fenil-glioxilsav-észte-

rek és melléktermékként a (VIIb) általános képletű fenil-glioxilsav-észter-ketál-származékok keletkeznek. Ezután a (VIIa) vagy (VIIb) általános képletű vegyületeket vagy e kettő elegyét O-metil-hidroxi-ammal vagy annak valamely savaddíciós sójával reagáltatjuk, amikor is az így kapott E/Z-izomer elegyet a Z-izomernek E-izomerré történő messzemenő átrendeződése céljából, egyidejűleg vagy azt követően, savval kezeljük.

3. példa

2-[(2-Metil-fenoxi)-metil]-benzoesav

224 g (2,08 mól) o-krezolhoz 35 °C hőmérsékleten gyorsan 382 g 30 tömeg%-os metanolos nátrium-metanolat oldatot (=2,12 mól nátrium-metanolat) csepegtetünk, aminek hatására a reakció-hőmérséklet 50 °C-ra emelkedik. További 1 órán keresztül ezen a hőmérsékleten keverjük az elegyet, majd ahhoz 268 g (2 mól) ftalidot adunk, és a metanolt ledesztilláljuk. Az így keletkező olvadékot 200 °C-ra melegítjük, ezen a hőmérsékleten egy órán át keverjük, és azután lassan 1,6 l vizet adunk hozzá. Kihűlés után az így kapott oldatot kétszer 0,5 l toluollal extraháljuk, majd 1 l vízzel hígítjuk. Ezután tömény kénsavval addig savanyítunk, amíg a vizes fázis pH = 2 értéket nem mutat. Ezután a kivált szilárd anyagot leszűrjük, vízzel mossuk, és szárítjuk. Kitermelés 89%. Olvadáspont: 154 °C.

Az ¹H-NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 2,35 ppm (3H); 5,55 ppm (2H); 6,88 ppm (2H); 7,15 ppm (2H); 7,42 ppm (1H); 7,63 ppm (1H); 7,87 ppm (1H); 8,18 ppm (1H).

4. példa

2-[(Fenoxi-metil)-benzoesav

195,8 g (2,08 mól) fenolhoz 45 °C hőmérsékleten gyorsan 382 g 30 tömeg%-os metanolos nátrium-metanolat oldatot (=2,12 mól nátrium-metanolat) csepegtetünk, amikor is a reakció-hőmérséklet 52 °C-ra emelkedik. Az elegyet 50 °C-on további 1 órán keresztül keverjük, majd 268 g (2 mól) ftalidot adunk hozzá, és a metanolt ledesztilláljuk. Az így keletkező olvadékot 200 °C-ra melegítjük, ezen a hőmérsékleten 1 órán át keverjük, és azután a 3. példához hasonló módon a termékre feldolgozzuk.

Kitermelés: 86%.

Olvadáspont: 132–133 °C.

Az ¹H-NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 5,55 ppm (2H); 7,00 ppm (3H); 7,30 ppm (2H); 7,40 ppm (1H); 7,65 ppm (1H); 7,85 ppm (1H); 8,20 ppm (1H).

A (VI) általános képletű új orto-szubsztituált benzoil-cianid-származékok képletében a szubsztituensek a következők:

X, Y jelentése halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport; m értéke 0 és 4 közötti egész szám; és n értéke 0 és 3 közötti egész szám.

Az (V') általános képletű új orto-szubsztituált benzoil-klorid-származékok képletében a szubsztituensek a következők:

X, Y jelentése halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport; m értéke 0 és 4 közötti egész szám; és n értéke 0 és 3 közötti egész szám,

5 kivéve a

2-(fenoxi-metil)-benzoil-kloridot,
2-[(3-butil-fenoxi)-metil]-benzoil-kloridot,
2-[(3-terc-butil-fenoxi)-metil]-benzoil-kloridot,
2-[(3,4-dimetil-fenoxi)-metil]-benzoil-kloridot,
10 2-[(4-szek-butil-fenoxi)-metil]-benzoil-kloridot és a
2-[(4-etil-fenoxi)-metil]-4-metoxi-benzoil-kloridot.

Részletezve a szubsztituensek jelentése a következő lehet:

15 X és Y halogénatom, így fluor-, klór-, bróm- és jód-atom, előnyösen fluor- és klóratom; elágazó vagy el nem ágazó 1–4 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil- és terc-butil-csoport, előnyösen metil- és etilcsoport; elágazó vagy el nem ágazó 1–4 szénatomos alkoxics csoport, így metoxi-, etoxi-, propoxi-, izopropoxi- és butoxics csoport, előnyösen metoxi-, etoxi-, propoxi- és izopropoxi-csoport; trifluor-metil-csoport;
m 0, 1, 2, 3 vagy 4, különösen 0, 1, 2 vagy 3, előnyösen 0, 1 vagy 2; és

25 n 0, 1, 2 vagy 3, különösen 0, 1 vagy 2, előnyösen 0.

A végtermékek tulajdonságaira való tekintettel a következő (VI) általános képletű orto-szubsztituált benzoil-cianid-származékok különösen előnyösek:

2-(fenoxi-metil)-benzoil-cianid,
2-[(2-klór-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(3-klór-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(4-klór-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(2,4-diklór-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(2-fluor-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
35 2-[(3-fluor-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(4-fluor-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(3-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(4-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
40 2-[(2,4-dimetil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(4-klór-2-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(2-klór-4-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(4-fluor-2-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(2-etil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
45 2-[(3-etil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(4-etil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(2-etil-4-klór-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(4-etil-2-klór-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-[(4-etil-2-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
50 2-[(2-etil-4-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid,
2-{[2-(trifluor-metil)-fenoxi]-metil}-benzoil-cianid,
2-{[3-(trifluor-metil)-fenoxi]-metil}-benzoil-cianid,
2-{[4-(trifluor-metil)-fenoxi]-metil}-benzoil-cianid.

Különösen előnyös (V) általános képletű benzoil-klorid-származékok a következők:

2-[(2-klór-fenoxi)-metil]-benzoil-klorid,
2-[(3-klór-fenoxi)-metil]-benzoil-klorid,
2-[(4-klór-fenoxi)-metil]-benzoil-klorid,
2-[(2,4-diklór-fenoxi)-metil]-benzoil-klorid,
60 2-[(2-fluor-fenoxi)-metil]-benzoil-klorid,

2-[(3-fluor-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(4-fluor-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(3-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(4-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(2,4-dimetil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(4-klór-2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(2-klór-4-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(4-fluor-2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(2-etil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(3-etil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(4-etil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(2-etil-4-klór-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(4-etil-2-klór-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(4-etil-2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(2-etil-4-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(2-trifluor-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(3-trifluor-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,
 2-[(4-trifluor-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid,

A benzoi-cianidok általánosan ismertek, például az Angew. Chemie 94, 1 (1982)-ből.

A (VI) általános képletű benzoi-cianid-származékok különböző módokon állíthatók elő. Általában a megfelelő savkloridokból és cianidtartalmú sókból, így higany(II)-cianidból [lásd Liebig's Annalen 3, 249 (1832)], réz(II)-cianidból [lásd Organic Synthesis Coll. Vol. III. 112 (1955); Angew. Chemie 94 (1), 1 (1982)] és különösen nátrium-cianidból állíthatjuk elő vizes-szerves kétfázisú rendszert használva, fázistranszfer-katalizátor jelenlétében [Tetrahedron Letters, 2275 (1974)].

A reakciót normál körülmények között inert oldószerben vagy oldószerelegyen végezzük, amikor is a cianidtartalmú só előnyösen vizes oldatban és az (V) általános képletű savklorid vízzel elegyedő vagy nem elegyedő oldószerben oldva van jelen.

Különösen előnyösen kétfázisú rendszerben, fázistranszfer-katalizátor, például kvaterner ammónium- vagy foszfóniumsó, így (tetrabutil-ammónium)-klorid, (tetrabutil-ammónium)-bromid, (metil-tributil-ammónium)-jodid, (tetrabutil-ammónium)-hidrogén-szulfát, (trimetil-benzil-ammónium)-klorid, (trietil-benzil-ammónium)-klorid, (trifenil-benzil-ammónium)-klorid és (benzil-tributil-foszfónium)-bromid jelenlétében dolgozunk.

Cianidtartalmú sóként előnyösen alkálifém-cianidok, így lítium-, nátrium- és kálium-cianid vagy alkáliföldfém-cianidok, így magnézium-, kalcium- vagy bárium-cianid, különösen nátrium és kálium-cianid szolgálnak. Használhatjuk azonban az említett sók hidrogén-cianiddal való keverékeit is.

Az (V) általános képletű savkloridok inert oldó- vagy hígítószereiként alkalmazhatók például alifás szénhidrogének, így pentán, hexán, ciklohexán, petroléter, vazelinolajok és ligroin, aromás szénhidrogének, így benzol, toluol és o-, m-, p-xilol, halogénezett szénhidrogének, így metilén-diklorid, kloroform, szén-tetraklorid, etilén-diklorid, 1,1,2-triklór-etán, 1,1,2,2-tetraklór-etán, perklor-etán és klór-benzol, éterek, így di-etil-éter, metil-terc-butil-éter, tetrahydrofurán és di-

oxán, észterek, így etil-acetát, amidok, így N,N-dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid, szulfolán és N-metil-pirrolidon.

A cianidtartalmú só vagy egy cianidtartalmú só és hidrogén-cianid elegyét és az (V) általános képletű savkloridot általában sztoichiometrikus mennyiségekben alkalmazzuk, azonban előnyös lehet a cianidtartalmú só és adott esetben a hidrogén-cianid 100 mól%-ig terjedő feleslege.

A fázistranszfer-katalizátor mennyisége nem kritikus; szokásosan az (V) általános képletű vegyület mennyiségére vonatkoztatott 0,001–1 mól%, különösen 0,01–0,5 mól% katalizátort használunk.

Célszerűen normál nyomásnál dolgozunk. Magasabb vagy alacsonyabb nyomások alkalmazása lehetséges, általában azonban nem járnak semmilyen előnnyel.

A reakció-hőmérséklet általában 0 °C és a mindenkori oldószer (elegy) forráshőmérséklete között, különösen 0 °C és 40 °C között van.

A reakcióelegy feldolgozása önmagukban ismert módszerek szerint történik, így azok közelebbi ismertetése itt felesleges.

A reakciót szakaszosan vagy folyamatosan is végrehajthatjuk. A folyamatos munkamódnál a reakció-partnereket például csőreaktoron vagy keverős reaktorkaskádon vezetjük át.

A reakció egy előnyös változatánál a cianidtartalmú só vagy a cianidtartalmú só és hidrogén-cianid, valamint a fázistranszfer-katalizátor elegyéhez erőlyes keverés közben adjuk a savklorid oldatát.

A 2-(fenoxi-metil)-benzoi-klorid [olyan (V) általános képletű vegyület, ahol m, n = 0] ismert a DE-A 1 279 682 számú német szövetségi köztársaságbeli közvételi iratból.

Ismereteseik továbbá a JP 80/124 777 számú nyilvánosságra hozott japán szabadalmi bejelentésből egyes, alkilcsoportokkal szubsztituált 2-(fenoxi-metil)-benzoi-klorid-származékok, mint a 6,11-dihidro-11-oxo-dibenz(b,e)oxepinek intermedierjei.

Újak viszont az (V') általános képletű orto-szubsztituált benzoi-klorid-származékok, amelyeknek képletében a szubsztituensek jelentése:

X, Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám;

n 0 és 3 közötti egész szám,

kivéve a

2-(fenoxi-metil)-benzoi-kloridot,

2-[(3-butyl-fenoxi)-metil]-benzoi-kloridot,

2-[(3-terc-butyl-fenoxi)-metil]-benzoi-kloridot,

2-[(3,4-dimetil-fenoxi)-metil]-benzoi-kloridot,

2-[(4-szek-butyl-fenoxi)-metil]-benzoi-kloridot, és a

2-[(4-etil-fenoxi)-metil]-4-metoxi-benzoi-kloridot.

Ezek önmagukban ismert eljárásokkal a megfelelő (IV) általános képletű karbonsavaknak foszfénnel vagy szulfinil-kloriddal, célszerűen inert oldó- vagy hígítószerekben való reagáltatásával állíthatók elő (lásd Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 16. kiadás, Berlin 1986, 423. oldaltól).

Oldó- vagy hígítószerként alkalmazhatók például alifás szénhidrogének, így pentán, hexán, ciklohexán, petroléter, vazelinolajok és ligroin, aromás szénhidrogének, így benzol, toluol, o-, m-, p-xilol, halogénezett szénhidrogének, így metilén-diklorid, kloroform, széntetraklorid, etilén-diklorid, 1,1,2-triklór-etán, 1,1,2,2-tetraklór-etán, perklor-etán és klór-benzol, éterek, így dietil-éter, tetrahydrofuran és dioxán, észterek, így etil-acetát, valamint ketonok, így acetón, metil-etil-keton és ciklohexanon.

A (IV) általános képletű karbonsavakat és a klórozószereket sztöchiometrikus mennyiségben alkalmazzuk, a klórozószert előnyösen 100 mól%-ig terjedő feleslegben használjuk.

Előnyösen katalizátor, például egy amid, így N,N-dimetil-formamid, N,N-dietil-formamid, N,N-diizobutil-formamid, egy terciér amin, így (dimetil-amino)-piridin, (dietil-amino)-piridin, morfolino-formiát és 4-pirrolidino-piridin vagy egy foszfin-oxid, így tributilfoszfin-oxid jelenlétében dolgozunk.

A katalizátor mennyiségét tág határok között változtathatjuk. Általában a (IV) általános képletű sav mennyiségére vonatkoztatott 0,01–50 mól%, különösen 0,1–10 mól% katalizátort használunk.

A reakció-hőmérséklet nem kritikus. Általában 0 °C és 100 °C között, különösen a mindenkori oldószer forráshőmérsékletén dolgozunk.

A savkloridok előállítása is célszerűen normál nyomásnál történik. Magasabb vagy alacsonyabb nyomások alkalmazása lehetséges, azonban általában nem járnak semmilyen előnnyel.

A reakcióelegy feldolgozása a szokásos módon történik.

A reakciót szakaszosan és folyamatosan is végezhetjük. A folyamatot munkamódnál a reakciópartnereket például csőreaktoron vagy keverős reaktor-kaszádón vezetjük át.

A (VI) általános képletű benzoil-cianidok előállításának egy változata szerint az (V) általános képletű benzoil-kloridokat szintetizáljuk és azokat a reakcióelegyből való izolálás nélkül vagy nyersteammékként alkálifém- vagy alkáliföldfém-cianidokkal, kívánt esetben hidrogén-cianid jelenlétében reagáltatjuk.

A (IV) általános képletű karbonsavszármazékok vagy az US-A 3 420 851 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésből, a JP-OS 80/124 777 számú nyilvánosságra hozott japán szabadalmi bejelentésből vagy a Coll. Czech. Chem. Commun. 32, 3448 (1967)-ből ismertek, vagy előállíthatók az azokban leírt módszerekkel. Különösen előnyösen előállíthatók a (II) általános képletű fenolszármazékoknak a (III) általános képletű laktónokkal való reakciójával, előnyösen bázisos reakciókörülmények között.

A (VI) általános képletű orto-szubsztituált benzoil-cianidok értékes intermedierek az (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észter E-oximéterek szintézisének, amelyek a növényvédelemben, előnyösen gombaölő szerként nyernek felhasználást (lásd az EP-A 253 213 és EP-A 254 426 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentéseket).

Az (I) általános képletű végtermékek előállításához a (VI) általános képletű orto-szubsztituált benzoil-cianidokat vagy izolált formában nyersteammékként, vagy még az előállításuknál alkalmazott oldószerben oldva, rövid szénláncú alkoholokkal, így metanollal és savval reagáltatjuk a Pinner-reakció szerint [lásd Angew. Chemie 94, 1 (1982)]. A reakció során mind (VIIa) általános képletű fenil-glioxilsav-észter-származékokat, mind (VIIb) általános képletű fenil-glioxilsav-észterketál-származékokat kapunk. Ezután a (VIIa) vagy (VIIb) általános képletű vegyületeket vagy azok elegyét O-metil-hidroxi-amminnal vagy annak egy savadeció sójával elegyítjük, amikor is az így keletkező E/Z-izomerelegyet a Z-izomernek az E-izomerbe való messzemenő átalakítása céljából egyidejűleg vagy azt követően savval kezeljük.

5. példa

2-[(Metil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianid

5a példa

458 g (1,76 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-klorid 2 l toluollal készített oldatához 890 mg (2,8 mmól) (tetrabutil-ammónium)-bromidot és utána 94,8 g (1,93 mól) nátrium-cianid 1 l vízzel készített oldatát adjuk. Az elegyet körülbelül 20 °C hőmérsékleten 2 órán át keverjük, majd 14 órán keresztül állni hagyjuk. Ezután elválasztjuk a szerves fázist, nátrium-szulfáton szárítjuk, és vákuumban betöményítjük.

A gázkromatográfiás analízis szerint 91,7 tömeg%-os tisztaságú barna nyersteamméket 2 l metil-terc-butil-éterből átkristályosítjuk.

Kitermelés : 61%.

5b példa

48,2 g (0,98 mól) nátrium-cianid, 2,5 g (7,5 mmól) (tetrabutil-ammónium)-klorid és 640 ml víz elegyéhez 22 °C hőmérsékleten egy óra alatt hozzácsöpögtetjük 231,8 g (0,89 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-klorid 1,55 l toluollal készített oldatát. Ezután további 14 órán át keverjük az elegyet, majd elválasztjuk a szerves fázist, 0,5 l vízzel mossuk, és vákuumban betöményítjük. A nyersteamméket 0,4 l ciklohexánból átkristályosítjuk.

Kitermelés 67%.

A zöldesbarna szilárd anyag olvadáspontja: 74 °C.

5c példa

(A reakció hidrogén-cianid jelenlétében végrehajtva).

117,4 g (2,4 mól) nátrium-cianid 725 ml vízzel készített oldatához 20 °C hőmérsékleten 38 g 19 tömeg%-os vizes sósavoldatot (= 0,2 mól hidrogén-klorid) csepegtetünk. 1,4 g (4,3 mmól) (tetrabutil-ammónium)-bromid és 2,4 l toluol hozzáadása után az elegyet 25 °C-ra melegítjük, és intenzív keverés közben 15 perc alatt 521 g (2,0 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-klorid 710 ml toluollal készített oldatával elegyítjük. A reakcióelegyet további 90 percig keverjük, miközben annak hőmérséklete 32 °C-ra emelkedik. Ezután elválasztjuk a szerves fázist, mossuk

200 ml vízzel és 200 ml 1 tömeg%-os vizes sósavoldattal, majd vákuumban betöményítjük. A halványsárga nyerstelem nagynyomású folyadékkromatográfiás (HPLC) vizsgálat szerint 93 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-cianidot tartalmaz.

Kitermelés 92,5%.

Az ^1H -NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 2,3 ppm (szingulett, 3H); 5,4 ppm (szingulett, 2H); 6,7–7,0 ppm (multiplett, 2H); 7,1–7,3 ppm (multiplett, 2H); 7,6 ppm (triplett, 1H); 7,8 ppm (triplett, 1H); 8,0 ppm (duplett, 1H); 8,3 ppm (duplett, 1H).

Az infravörös spektrum adatai [cm^{-1}]: 2220, 1665, 1600, 1573, 1496, 1242, 1131, 1060, 746, 724.

5.1 példa

2-[(2-Metil-fenoxi)-metil]-benzoi-klorid

435 g (1,80 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoesav 1,8 l toluallal készített oldatához 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten 235,6 g (1,98 mól) szulfonil-kloridot csepegtetünk. Az így kapott elegyet 70 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk, amíg további gázfejlődés már nem észlelhető (körülbelül 5 óra), majd bepároljuk. A 92,5% terméket tartalmazó, így kapott barna olaj lehűtésre kristályosodik.

Kitermelés: 93,5%.

Olvadáspont: 48–51 °C.

Az ^1H -NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 2,3 ppm (szingulett, 3H); 5,3 ppm (szingulett, 2H); 6,7–6,9 ppm (multiplett, 2H); 7,0–7,2 ppm (multiplett, 2H); 7,4 ppm (triplett, 1H); 7,6 ppm (triplett, 1H); 7,9 ppm (duplett, 1H); 8,3 ppm (duplett, 1H).

Az infravörös spektrum adatai [cm^{-1}]: 1737, 1495, 1243, 1026, 1185, 1124, 886, 743, 716, 673.

A (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észterek képletében a szubsztituensek jelentése a következő:

X, Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám;

n 0 és 3 közötti egész szám.

Az irodalomban különböző eljárásokat ismertetnek az aromás α -ketokarbonsav-észtereknek a megfelelő benzoi-cianid-származékokból való előállítására. Az Angew. Chemie 68, 430 (1956)-ban, Angew. Chemie 94, 1 (1982)-ben, Org. Synth. 24, 16 (1944)-ben, valamint a J. Org. Chem. 29, 278 (1964)-ben módszereket írnak le, amelyek szerint benzoi-cianid-származékokat tömény ásványi savval hidrolizálnak, és az így keletkező ketokarbonsavakat fenil-glioxilsav-észterekké alakítják át, amikor is azonban melléktermékként benzo-sav-észterek is keletkeznek.

Az US-A 4234 739 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásból és a DE-A 2708 189 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi iratból, valamint a Tetrah. Lett., 3539 (1980)-ból nyert ismeretek szerint a benzo-sav-észterek képződését halogenid hozzáadásával számos esetben messzemenően vissza lehet szorítani.

Ismeretes ezenkívül, hogy benzoi-cianidok általa-

kíthatók vagy a megfelelő (IX) általános képletű terc-butil-ketokarbonsavamid-származékokká a Ritter-reakció segítségével (lásd az EP-A 034 240 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést), vagy a (X) általános képletű N-acil-ketokarbonsavamid-származékokká (lásd az EP-A 35 707 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést). Mindkét vegyület átalakítható azután ketokarbonsavakká és ketokarbonsav-észterekké a [D] reakcióvázlat szerint.

Az említett módszerekkel azonban a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észterek nem állíthatók elő a (VI) általános képletű benzoi-cianid-származékokból. Különösen erre utal az Angew. Chem. 68, 430 (1956)-ban és az Angew. Chem. 94, 10 (1982)-ben ismertetett azon tény, hogy a Pinner-reakció benzoi-cianidokkal szobahőmérsékleten, savas közegben alkohol jelenlétében végrehajtva a megfelelő benzo-sav-észterekhez és nem a ketokarbonsav-észterekhez vezet.

Ennek megfelelően kísérleteink során új eljárást találtunk a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észtereknek az előállítására, amelynek lényege, hogy

a) egy (VI) általános képletű o-(fenoxi-metil)-benzoi-cianidot sav jelenlétében metanollal reagáltatunk,

b) kívánt esetben a melléktermékként keletkező

(VIIb) általános képletű ketokarbonsav-észter-dimetilketál-származékokat savas körülmények között hasítjuk, és kívánt esetben a melléktermékként keletkező (VIIc) általános képletű α -ketokarbonsavamidokkal, amelyek képletében R hidrogénatomot vagy acilcsoportot jelent, újból elvégezzük az (a) reakciólépést.

Az intermedier (VIIc) általános képletű új α -ketokarbonsavamid képletében a szubsztituensek jelentése: X, Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám;

n 0 és 3 közötti egész szám;

R hidrogénatom vagy acilcsoport,

és (VIIa') általános képletű új o-(fenoxi-metil)-fenilglioxilsav-észter-származékok képletében a szubsztituensek jelentése:

X', Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám;

n 0 és 3 közötti egész szám

azzal a fenntartással, hogy n jelentése csak akkor lehet 0, ha X' jelentése 2-klór-, 2-fluoratom, 2-metil-, 4-metil-, 4-terc-butil-, 2-metoxi- vagy 2-trifluor-metil-csoport, és m jelentése 0 vagy 1, vagy X' jelentése 2,4-diklór- vagy 4-klór-2-metil-csoport, és m jelentése 2.

A kiindulási anyagként szolgáló (VI) általános képletű o-(fenoxi-metil)-benzoi-cianid-származékok például az [E] reakcióvázlat szerint állíthatók elő.

Ennek az eljárásnak az első fokozatában (II) általános képletű fenolszármazékokat (III) általános képletű ftalidokkal reagáltatunk előnyösen bázisos reakcióköri-
 55
 60

tscher Verlag der Wissenschaften, 16. kiadás, Berlin 1986, 423 f. oldal), és ezekből azután előállítjuk a (VI) általános képletű o-(fenoxi-metil)-benzoi-cianid-származékokat.

Az eljárást általában inert oldó- vagy hígítószerben, például valamilyen éterben, így dietil-éterben, tetrahidrofuranban és dioxánban, klórozott szénhidrogénben, így metilén-dikloridban, kloroformban, szén-tetrakloridban és diklór-etánban, vagy egy aromás szénhidrogénben, így toluolban vagy o-, m-, p-xilolban hajtjuk végre. Előnyösek az aromás szénhidrogének, különösen a toluol és xilol.

Savként ásványi savak alkalmasak, különösen a sósav, amelyet előnyösen gáz alakban vezetünk az oldószerbe.

Különösen előnyös víz vagy egy (VIII) általános képletű acilezőszer jelenlétében dolgozni, ahol L jelentése halogénatom, hidrox-, metoxi- vagy acetyl-csoport.

Normál esetben valamennyi reakciópartnert legalább sztöchiometrikus arányokban alkalmazzuk, ha csak nem kívánatos egyik vagy másik komponensnek a körülbelül 10 mól%-ig terjedő feleslege. Előnyösen a (VI) általános képletű vegyület mennyiségére vonatkoztatott 2–20-szoros, különösen mintegy 3-szoros mennyiségű savval dolgozunk. A víz jelenlétében végzett reagáltatásnál különösen előnyös a (VI) általános képletű vegyület mennyiségére vonatkoztatott 1–2-szeres moláris mennyiségű víz alkalmazása.

Általában légköri nyomáson dolgozunk, amikor is -80°C és 80°C , különösen -20°C és 40°C közötti reakció-hőmérséklet az ajánlatos.

A reakcióelegy feldolgozása a szokásos módon történik.

Az eljárásnál melléktermékként keletkezhetnek a (VIIa) általános képletű intermedierek (VIIb) általános képletű megfelelő ketokarbonsav-észter-dimetil-ketáljai. Ezek a melléktermékek azonban a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észtereknek az (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észter E-oximéterek előállítására céljából való további felhasználásánál nem zavarhatnak, minthogy az ezt követő eljárás reakciókörülményei között hasadnak, és a főtermékkel együtt átalakulnak. Kívánt esetben azonban a (VIIb) általános képletű ketokarbonsav-észter-dimetil-ketálok savas körülmények között és például inert oldószer jelenlétében, sósavgáz bevezetésével átalakíthatók a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észterekké.

Az eljárásnál képződhetnek továbbá a (VIIa) általános képletű intermedierek megfelelő (VIIc) általános képletű α -ketokarbonsav-amidjai. Amennyiben a (VIIc) általános képletű α -ketokarbonsavamidok nem kívánatosak, úgy a nyersanyag-eleggyel célszerűen újból elvégezzük az eljárást, és pedig adott esetben többször is.

A (VIIc) általános képletű α -ketokarbonsavamidok metanolízise azonban külön reakciólépésben is megtörténhet, például a (VIIc) általános képletű vegyületek savas kezelésével, kívánt esetben egy hígítószer, például egy szénhidrogén, így toluol, egy halogénezett szén-

hidrogén, így metilén-diklorid, kloroform és szén-tetraklorid, vagy valamilyen éter, így dietil-éter, dietil-lénglikol és dioxán jelenlétében.

Savként például ásványi savak, így sósav, kénsav és foszforsav, karbonsavak, így ecetsav és trifluor-ecetsav vagy szulfonsavak, így p-toluolszulfonsav jönnek tekintetbe. Előnyös savak a kénsav, különösen tömény vizes oldat formájában és a sósav, amelyet különösen előnyösen gáz alakban vezetünk a reakció-elegybe.

Az eljárást folyamatosan és szakaszosan is elvégezhetjük. A folyamatos munkamódszernél a reakciópartnereket például csőreaktoron vagy keverős reaktorkaszkádon vezetjük át.

Az eljárásnál jó kitermeléssel és nagyon nagy tisztaságban kapjuk a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észtereket.

Az előállítás ismertett módja eredményesen alkalmazható valamennyi, a meghatározás szerinti (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észter-származék szintézisére, mindenekelőtt az olyan vegyületek esetében, amelyek képletében a szubsztituensek jelentése a következő:

X és Y halogénatom, így fluor-, klór-, bróm- és jód-atom, különösen fluor- és klóratom; elágazó és el nem ágazó 1–4 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil-, propil-, izopropil-, izobutil-, szek-butyl- és butilcsoport, különösen metil- és etil-csoport; elágazó és el nem ágazó 1–4 szénatomos alkoxi-csoport, így metoxi-, etoxi-, izopropoxi-, propoxi-, butoxi-, izobutoxi- és szek-butoxi-csoport; trifluor-metil-csoport;

m 0, 1, 2, 3 vagy 4, különösen 0, 1 vagy 2;

n 0, 1, 2 vagy 3, különösen 0 vagy 1.

Újak az olyan (VII') általános képletű o-(fenoxi-metil)-fenil-glioxilsav-észter-származékok, amelyek képletében a szubsztituensek jelentése a következő:

X', Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám;

n 0 és 3 közötti egész szám,

azzal a megkötéssel, hogy n jelentése csak akkor lehet 0, ha X' jelentése 2-klór-, 2-fluoratom, 2-metil-, 4-metil-, 4-terc-butyl-, 2-metoxi-csoport vagy 2-trifluor-metil-csoport, és m jelentése 0 vagy 1, vagy X' jelentése 2,4-diklór- vagy 4-klór-2-metil-csoport, és m jelentése 2.

Ugyancsak újak a (VIIc) általános képletű α -ketokarbonsavamidok, amelyek képletében a szubsztituensek jelentése a következő:

X, Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám;

n 0 és 3 közötti egész szám;

R hidrogénatom vagy acil-csoport.

A különösen jól alkalmazható (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-metil-észter-származékokat, valamint a (VIIc) általános képletű előnyös új α -ketokarbonsavamid-származékokat az 1. táblázatban soroljuk fel.

1. táblázat
(VIIa) és (VIIc) általános képletű vegyületek

Szám	X	m	Y	n
1.001	–	0	–	0
1.002	2-F	1	–	0
1.003	2-Cl	1	–	0
1.004	3-Cl	1	–	0
1.005	4-Cl	1	–	0
1.006	2,4-Cl ₂	2	–	0
1.007	2-CH ₃ , 4-Cl	2	–	0
1.008	2-CH ₃	1	–	0
1.009	4-CH ₃	1	–	0
1.010	4-terc-butil	1	–	0
1.011	–	–	3-F	1
1.012	2-F	1	3-F	1
1.013	3-F	1	3-F	1
1.014	4-F	1	3-F	1
1.015	2-Cl	1	3-F	1
1.016	3-Cl	1	3-F	1
1.017	4-Cl	1	3-F	1
1.018	2-CH ₃	1	3-F	1
1.019	3-CH ₃	1	3-F	1
1.020	4-CH ₃	1	3-F	1
1.021	2-OCH ₃	1	3-F	1
1.022	3-OCH ₃	1	3-F	1
1.023	4-OCH ₃	1	3-F	1
1.024	2-CF ₃	1	3-F	1
1.025	3-CF ₃	1	3-F	1
1.026	4-CF ₃	1	3-F	1
1.027	2,3-Cl ₂	2	3-F	1
1.028	2,4-Cl ₂	2	3-F	1
1.029	2,5-Cl ₂	2	3-F	1
1.030	2,6-Cl ₂	2	3-F	1
1.031	3,4-Cl ₂	2	3-F	1
1.032	3,5-Cl ₂	2	3-F	1
1.033	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-F	1
1.034	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-F	1
1.035	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-F	1
1.036	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-F	1
1.037	–	–	3-Cl	1
1.038	2-F	1	3-Cl	1
1.039	3-F	1	3-Cl	1
1.040	4-F	1	3-Cl	1
1.041	2-Cl	1	3-Cl	1
1.042	3-Cl	1	3-Cl	1
1.043	4-Cl	1	3-Cl	1

Szám	X	m	Y	n
1.044	2-CH ₃	1	3-Cl	1
1.045	3-CH ₃	1	3-Cl	1
1.046	4-CH ₃	1	3-Cl	1
1.047	2-OCH ₃	1	3-Cl	1
1.048	3-OCH ₃	1	3-Cl	1
1.049	4-OCH ₃	1	3-Cl	1
1.050	2-CF ₃	1	3-Cl	1
1.051	3-CF ₃	1	3-Cl	1
1.052	4-CF ₃	1	3-Cl	1
1.053	2,3-Cl ₂	2	3-Cl	1
1.054	2,4-Cl ₂	2	3-Cl	1
1.055	2,5-Cl ₂	2	3-Cl	1
1.056	2,6-Cl ₂	2	3-Cl	1
1.057	3,4-Cl ₂	2	3-Cl	1
1.058	3,5-Cl ₂	2	3-Cl	1
1.059	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-Cl	1
1.060	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-Cl	1
1.061	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-Cl	1
1.062	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-Cl	1
1.063	–	–	3-CH ₃	1
1.064	2-F	1	3-CH ₃	1
1.065	3-F	1	3-CH ₃	1
1.066	4-F	1	3-CH ₃	1
1.067	2-Cl	1	3-CH ₃	1
1.068	3-Cl	1	3-CH ₃	1
1.069	4-Cl	1	3-CH ₃	1
1.070	2-CH ₃	1	3-CH ₃	1
1.071	3-CH ₃	1	3-CH ₃	1
1.072	4-CH ₃	1	3-CH ₃	1
1.073	2-OCH ₃	1	3-CH ₃	1
1.074	3-OCH ₃	1	3-CH ₃	1
1.075	4-OCH ₃	1	3-CH ₃	1
1.076	2-CF ₃	1	3-CH ₃	1
1.077	3-CF ₃	1	3-CH ₃	1
1.078	4-CF ₃	1	3-CH ₃	1
1.079	2,3-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
1.080	2,4-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
1.081	2,5-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
1.082	2,6-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
1.083	3,4-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
1.084	3,5-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
1.085	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-CH ₃	1
1.086	3-Cl, 4-CH ₃	2	3-CH ₃	1
1.087	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-CH ₃	1
1.088	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-CH ₃	1

Szám	X	m	Y	n
1.089	–	–	3-OCH ₃	1
1.090	2-F	1	3-OCH ₃	1
1.091	3-F	1	3-OCH ₃	1
1.092	4-F	1	3-OCH ₃	1
1.093	2-Cl	1	3-OCH ₃	1
1.094	3-Cl	1	3-OCH ₃	1
1.095	4-Cl	1	3-OCH ₃	1
1.096	2-CH ₃	1	3-OCH ₃	1
1.097	3-CH ₃	1	3-OCH ₃	1
1.098	4-CH ₃	1	3-OCH ₃	1
1.099	2-OCH ₃	1	3-OCH ₃	1
1.100	3-OCH ₃	1	3-OCH ₃	1
1.101	4-OCH ₃	1	3-OCH ₃	1
1.102	2-CF ₃	1	3-OCH ₃	1
1.103	3-CF ₃	1	3-OCH ₃	1
1.104	4-CF ₃	1	3-OCH ₃	1
1.105	2,3-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1
1.106	2,4-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1
1.107	2,5-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1
1.108	2,6-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1
1.109	3,4-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1
1.110	3,5-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1
1.111	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-OCH ₃	1
1.112	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-OCH ₃	1
1.113	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-OCH ₃	1
1.114	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-OCH ₃	1
1.115	–	–	3-CF ₃	1
1.116	2-F	1	3-CF ₃	1
1.117	3-F	1	3-CF ₃	1
1.118	4-F	1	3-CF ₃	1
1.119	2-Cl	1	3-CF ₃	1
1.120	3-Cl	1	3-CF ₃	1
1.121	4-Cl	1	3-CF ₃	1
1.122	2-CH ₃	1	3-CF ₃	1
1.123	3-CH ₃	1	3-CF ₃	1
1.124	4-CH ₃	1	3-CF ₃	1
1.125	2-OCH ₃	1	3-CF ₃	1
1.126	3-OCH ₃	1	3-CF ₃	1
1.127	4-OCH ₃	1	3-CF ₃	1
1.128	2-CF ₃	1	3-CF ₃	1
1.129	3-CF ₃	1	3-CF ₃	1
1.130	4-CF ₃	1	3-CF ₃	1
1.131	2,3-Cl ₂	2	3-CF ₃	1
1.132	2,4-Cl ₂	2	3-CF ₃	1
1.133	2,5-Cl ₂	2	3-CF ₃	1

Szám	X	m	Y	n
1.134	2,6-Cl ₂	2	3-CF ₃	1
1.135	3,4-Cl ₂	2	3-CF ₃	1
1.136	3,5-Cl ₂	2	3-CF ₃	1
1.137	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-CF ₃	1
1.138	3-Cl, 4-CH ₃	2	3-CF ₃	1
1.139	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-CF ₃	1
1.140	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-CF ₃	1
1.141	–	–	4-F	1
1.142	2-F	1	4-F	1
1.143	3-F	1	4-F	1
1.144	4-F	1	4-F	1
1.145	2-Cl	1	4-F	1
1.146	3-Cl	1	4-F	1
1.147	4-Cl	1	4-F	1
1.148	2-CH ₃	1	4-F	1
1.149	3-CH ₃	1	4-F	1
1.150	4-CH ₃	1	4-F	1
1.151	2-OCH ₃	1	4-F	1
1.152	3-OCH ₃	1	4-F	1
1.153	4-OCH ₃	1	4-F	1
1.154	2-CF ₃	1	4-F	1
1.155	3-CF ₃	1	4-F	1
1.156	4-CF ₃	1	4-F	1
1.157	2,3-Cl ₂	2	4-F	1
1.158	2,4-Cl ₂	2	4-F	1
1.159	2,5-Cl ₂	2	4-F	1
1.160	2,6-Cl ₂	2	4-F	1
1.161	3,4-Cl ₂	2	4-F	1
1.162	3,5-Cl ₂	2	4-F	1
1.163	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-F	1
1.164	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-F	1
1.165	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-F	1
1.166	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-F	1
1.167	–	–	4-Cl	1
1.168	2-F	1	4-Cl	1
1.169	3-F	1	4-Cl	1
1.170	4-F	1	4-Cl	1
1.171	2-Cl	1	4-Cl	1
1.172	3-Cl	1	4-Cl	1
1.173	4-Cl	1	4-Cl	1
1.174	2-CH ₃	1	4-Cl	1
1.175	3-CH ₃	1	4-Cl	1
1.176	4-CH ₃	1	4-Cl	1
1.177	2-OCH ₃	1	4-Cl	1
1.178	3-OCH ₃	1	4-Cl	1

Szám	X	m	Y	n
1.179	4-OCH ₃	1	4-Cl	1
1.180	2-CF ₃	1	4-Cl	1
1.181	3-CF ₃	1	4-Cl	1
1.182	4-CF ₃	1	4-Cl	1
1.183	2,3-Cl ₂	2	4-Cl	1
1.184	2,4-Cl ₂	2	4-Cl	1
1.185	2,5-Cl ₂	2	4-Cl	1
1.186	2,6-Cl ₂	2	4-Cl	1
1.187	3,4-Cl ₂	2	4-Cl	1
1.188	3,5-Cl ₂	2	4-Cl	1
1.189	3-CH ₃ , 4-Cl	2	4-Cl	1
1.190	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-Cl	1
1.191	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-Cl	1
1.192	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-Cl	1
1.193	–	–	4-Me	1
1.194	2-F	1	4-Me	1
1.195	3-F	1	4-Me	1
1.196	4-F	1	4-Me	1
1.197	2-Cl	1	4-Me	1
1.198	3-Cl	1	4-Me	1
1.199	4-Cl	1	4-Me	1
1.200	2-CH ₃	1	4-Me	1
1.201	3-CH ₃	1	4-Me	1
1.202	4-CH ₃	1	4-Me	1
1.203	2-OCH ₃	1	4-Me	1
1.204	3-OCH ₃	1	4-Me	1
1.205	4-OCH ₃	1	4-Me	1
1.206	2-CF ₃	1	4-Me	1
1.207	3-CF ₃	1	4-Me	1
1.208	4-CF ₃	1	4-Me	1
1.209	2,3-Cl ₂	2	4-Me	1
1.210	2,4-Cl ₂	2	4-Me	1
1.211	2,5-Cl ₂	2	4-Me	1
1.212	2,6-Cl ₂	2	4-Me	1
1.213	3,4-Cl ₂	2	4-Me	1
1.214	3,5-Cl ₂	2	4-Me	1
1.215	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-Me	1
1.216	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-Me	1
1.217	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-Me	1
1.218	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-Me	1
1.219	–	–	4-OCH ₃	1
1.220	2-F	1	4-OCH ₃	1
1.221	3-F	1	4-OCH ₃	1
1.222	4-F	1	4-OCH ₃	1
1.223	2-Cl	1	4-OCH ₃	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
1.224	3-Cl	1	4-OCH ₃	1
1.225	4-Cl	1	4-OCH ₃	1
1.226	2-CH ₃	1	4-OCH ₃	1
1.227	3-CH ₃	1	4-OCH ₃	1
1.228	4-CH ₃	1	4-OCH ₃	1
1.229	2-OCH ₃	1	4-OCH ₃	1
1.230	3-OCH ₃	1	4-OCH ₃	1
1.232	4-OCH ₃	1	4-OCH ₃	1
1.232	2-CF ₃	1	4-OCH ₃	1
1.233	3-CF ₃	1	4-OCH ₃	1
1.234	4-CF ₃	1	4-OCH ₃	1
1.235	2,3-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
1.236	2,4-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
1.237	2,5-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
1.238	2,6-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
1.239	3,4-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
1.240	3,5-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
1.241	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-OCH ₃	1
1.242	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-OCH ₃	1
1.243	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-OCH ₃	1
1.244	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-OCH ₃	1
1.245	–	–	4-CF ₃	1
1.246	2-F	1	4-CF ₃	1
1.247	3-F	1	4-CF ₃	1
1.248	4-F	1	4-CF ₃	1
1.249	2-Cl	1	4-CF ₃	1
1.250	3-Cl	1	4-CF ₃	1
1.251	4-Cl	1	4-CF ₃	1
1.252	2-CH ₃	1	4-CF ₃	1
1.253	3-CH ₃	1	4-CF ₃	1
1.254	4-CH ₃	1	4-CF ₃	1
1.255	2-OCH ₃	1	4-CF ₃	1
1.256	3-OCH ₃	1	4-CF ₃	1
1.257	4-OCH ₃	1	4-CF ₃	1
1.258	2-CF ₃	1	4-CF ₃	1
1.259	3-CF ₃	1	4-CF ₃	1
1.260	4-CF ₃	1	4-CF ₃	1
1.261	2,3-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
1.262	2,4-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
1.263	2,5-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
1.264	2,6-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
1.265	3,4-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
1.266	3,5-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
1.267	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-CF ₃	1
1.268	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-CF ₃	1

Szám	X	m	Y	n
1.269	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-CF ₃	1
1.270	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-CF ₃	1
1.271	-	-	5-F	1
1.272	2-F	1	5-F	1
1.273	3-F	1	5-F	1
1.274	4-F	1	5-F	1
1.275	2-Cl	1	5-F	1
1.276	3-Cl	1	5-F	1
1.277	4-Cl	1	5-F	1
1.278	2-CH ₃	1	5-F	1
1.279	3-CH ₃	1	5-F	1
1.280	4-CH ₃	1	5-F	1
1.281	2-OCH ₃	1	5-F	1
1.282	3-OCH ₃	1	5-F	1
1.283	4-OCH ₃	1	5-F	1
1.284	2-CF ₃	1	5-F	1
1.285	3-CF ₃	1	5-F	1
1.286	4-CF ₃	1	5-F	1
1.287	2,3-Cl ₂	2	5-F	1
1.288	2,4-Cl ₂	2	5-F	1
1.289	2,5-Cl ₂	2	5-F	1
1.290	2,6-Cl ₂	2	5-F	1
1.291	3,4-Cl ₂	2	5-F	1
1.292	3,5-Cl ₂	2	5-F	1
1.293	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-F	1
1.294	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-F	1
1.295	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-F	1
1.296	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-F	1
1.297	-	-	5-Cl	1
1.298	2-F	1	5-Cl	1
1.299	3-F	1	5-Cl	1
1.300	4-F	1	5-Cl	1
1.301	2-Cl	1	5-Cl	1
1.302	3-Cl	1	5-Cl	1
1.303	4-Cl	1	5-Cl	1
1.304	2-CH ₃	1	5-Cl	1
1.305	3-CH ₃	1	5-Cl	1
1.306	4-CH ₃	1	5-Cl	1
1.307	2-OCH ₃	1	5-Cl	1
1.308	3-OCH ₃	1	5-Cl	1
1.309	4-OCH ₃	1	5-Cl	1
1.310	2-CF ₃	1	5-Cl	1
1.311	3-CF ₃	1	5-Cl	1
1.312	4-CF ₃	1	5-Cl	1
1.313	2,3-Cl ₂	2	5-Cl	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
1.314	2,4-Cl ₂	2	5-Cl	1
1.315	2,5-Cl ₂	2	5-Cl	1
1.316	2,6-Cl ₂	2	5-Cl	1
1.317	3,4-Cl ₂	2	5-Cl	1
1.318	3,5-Cl ₂	2	5-Cl	1
1.319	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-Cl	1
1.320	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-Cl	1
1.321	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-Cl	1
1.322	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-Cl	1
1.323	-	-	5-Me	1
1.324	2-F	1	5-Me	1
1.325	3-F	1	5-Me	1
1.326	4-F	1	5-Me	1
1.327	2-Cl	1	5-Me	1
1.328	3-Cl	1	5-Me	1
1.329	4-Cl	1	5-Me	1
1.330	2-CH ₃	1	5-Me	1
1.331	3-CH ₃	1	5-Me	1
1.332	4-CH ₃	1	5-Me	1
1.333	2-OCH ₃	1	5-Me	1
1.334	3-OCH ₃	1	5-Me	1
1.335	4-OCH ₃	1	5-Me	1
1.336	2-CF ₃	1	5-Me	1
1.337	3-CF ₃	1	5-Me	1
1.338	4-CF ₃	1	5-Me	1
1.339	2,3-Cl ₂	2	5-Me	1
1.340	2,4-Cl ₂	2	5-Me	1
1.341	2,5-Cl ₂	2	5-Me	1
1.342	2,6-Cl ₂	2	5-Me	1
1.343	3,4-Cl ₂	2	5-Me	1
1.344	3,5-Cl ₂	2	5-Me	1
1.345	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-Me	1
1.346	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-Me	1
1.347	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-Me	1
1.348	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-Me	1
1.349	-	-	5-OCH ₃	1
1.350	2-F	1	5-OCH ₃	1
1.351	3-F	1	5-OCH ₃	1
1.352	4-F	1	5-OCH ₃	1
1.353	2-Cl	1	5-OCH ₃	1
1.354	3-Cl	1	5-OCH ₃	1
1.355	4-Cl	1	5-OCH ₃	1
1.356	2-CH ₃	1	5-OCH ₃	1
1.357	3-CH ₃	1	5-OCH ₃	1
1.358	4-CH ₃	1	5-OCH ₃	1

Szám	X	m	Y	n
1.359	2-OCH ₃	1	5-OCH ₃	1
1.360	3-OCH ₃	1	5-OCH ₃	1
1.361	4-OCH ₃	1	5-OCH ₃	1
1.362	2-CF ₃	1	5-OCH ₃	1
1.363	3-CF ₃	1	5-OCH ₃	1
1.364	4-CF ₃	1	5-OCH ₃	1
1.365	2,3-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
1.366	2,4-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
1.367	2,5-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
1.368	2,6-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
1.369	3,4-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
1.370	3,5-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
1.371	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-OCH ₃	1
1.372	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-OCH ₃	1
1.373	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-OCH ₃	1
1.374	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-OCH ₃	1
1.375	-	-	5-CF ₃	1
1.376	2-F	1	5-CF ₃	1
1.377	3-F	1	5-CF ₃	1
1.378	4-F	1	5-CF ₃	1
1.379	2-Cl	1	5-CF ₃	1
1.380	3-Cl	1	5-CF ₃	1
1.381	4-Cl	1	5-CF ₃	1
1.382	2-CH ₃	1	5-CF ₃	1
1.383	3-CH ₃	1	5-CF ₃	1
1.384	4-CH ₃	1	5-CF ₃	1
1.385	2-OCH ₃	1	5-CF ₃	1
1.386	3-OCH ₃	1	5-CF ₃	1
1.387	4-OCH ₃	1	5-CF ₃	1
1.388	2-CF ₃	1	5-CF ₃	1
1.389	3-CF ₃	1	5-CF ₃	1
1.390	4-CF ₃	1	5-CF ₃	1
1.391	2,3-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
1.392	2,4-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
1.393	2,5-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
1.394	2,6-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
1.395	3,4-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
1.396	3,5-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
1.397	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-CF ₃	1
1.398	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-CF ₃	1
1.399	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-CF ₃	1
1.400	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-CF ₃	1
1.401	-	-	6-F	1
1.402	2-F	1	6-F	1
1.403	3-F	1	6-F	1

Szám	X	m	Y	n
1.404	4-F	1	6-F	1
1.405	2-Cl	1	6-F	1
1.406	3-Cl	1	6-F	1
1.407	4-Cl	1	6-F	1
1.408	2-CH ₃	1	6-F	1
1.409	3-CH ₃	1	6-F	1
1.410	4-CH ₃	1	6-F	1
1.411	2-OCH ₃	1	6-F	1
1.412	3-OCH ₃	1	6-F	1
1.413	4-OCH ₃	1	6-F	1
1.414	2-CF ₃	1	6-F	1
1.415	3-CF ₃	1	6-F	1
1.416	4-CF ₃	1	6-F	1
1.417	2,3-Cl ₂	2	6-F	1
1.418	2,4-Cl ₂	2	6-F	1
1.419	2,5-Cl ₂	2	6-F	1
1.420	2,6-Cl ₂	2	6-F	1
1.421	3,4-Cl ₂	2	6-F	1
1.422	3,5-Cl ₂	2	6-F	1
1.423	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-F	1
1.424	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-F	1
1.425	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-F	1
1.426	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-F	1
1.427	-	-	6-Cl	1
1.428	2-F	1	6-Cl	1
1.429	3-F	1	6-Cl	1
1.430	4-F	1	6-Cl	1
1.431	2-Cl	1	6-Cl	1
1.432	3-Cl	1	6-Cl	1
1.433	4-Cl	1	6-Cl	1
1.434	2-CH ₃	1	6-Cl	1
1.435	3-CH ₃	1	6-Cl	1
1.436	4-CH ₃	1	6-Cl	1
1.437	2-OCH ₃	1	6-Cl	1
1.438	3-OCH ₃	1	6-Cl	1
1.439	4-OCH ₃	1	6-Cl	1
1.440	2-CF ₃	1	6-Cl	1
1.441	3-CF ₃	1	6-Cl	1
1.442	4-CF ₃	1	6-Cl	1
1.443	2,3-Cl ₂	2	6-Cl	1
1.444	2,4-Cl ₂	2	6-Cl	1
1.445	2,5-Cl ₂	2	6-Cl	1
1.446	2,6-Cl ₂	2	6-Cl	1
1.447	3,4-Cl ₂	2	6-Cl	1
1.448	3,5-Cl ₂	2	6-Cl	1

Szám	X	m	Y	n
1.449	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-Cl	1
1.450	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-Cl	1
1.451	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-Cl	1
1.452	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-Cl	1
1.453	–	–	6-CH ₃	1
1.454	2-F	1	6-CH ₃	1
1.455	3-F	1	6-CH ₃	1
1.456	4-F	1	6-CH ₃	1
1.457	2-Cl	1	6-CH ₃	1
1.458	3-Cl	1	6-CH ₃	1
1.459	4-Cl	1	6-CH ₃	1
1.460	2-CH ₃	1	6-CH ₃	1
1.461	3-CH ₃	1	6-CH ₃	1
1.462	4-CH ₃	1	6-CH ₃	1
1.463	2-OCH ₃	1	6-CH ₃	1
1.464	3-OCH ₃	1	6-CH ₃	1
1.465	4-OCH ₃	1	6-CH ₃	1
1.466	2-CF ₃	1	6-CH ₃	1
1.467	3-CF ₃	1	6-CH ₃	1
1.468	4-CF ₃	1	6-CH ₃	1
1.469	2,3-Cl ₂	2	6-CH ₃	1
1.470	2,4-Cl ₂	2	6-CH ₃	1
1.471	2,5-Cl ₂	2	6-CH ₃	1
1.472	2,6-Cl ₂	2	6-CH ₃	1
1.473	3,4-Cl ₂	2	6-CH ₃	1
1.474	3,5-Cl ₂	2	6-CH ₃	1
1.475	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-CH ₃	1
1.476	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-CH ₃	1
1.477	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-CH ₃	1
1.478	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-CH ₃	1
1.479	–	–	6-OCH ₃	1
1.480	2-F	1	6-OCH ₃	1
1.481	3-F	1	6-OCH ₃	1
1.482	4-F	1	6-OCH ₃	1
1.483	2-Cl	1	6-OCH ₃	1
1.484	3-Cl	1	6-OCH ₃	1
1.485	4-Cl	1	6-OCH ₃	1
1.486	2-CH ₃	1	6-OCH ₃	1
1.487	3-CH ₃	1	6-OCH ₃	1
1.488	4-CH ₃	1	6-OCH ₃	1
1.489	2-OCH ₃	1	6-OCH ₃	1
1.490	3-OCH ₃	1	6-OCH ₃	1
1.491	4-OCH ₃	1	6-OCH ₃	1
1.492	2-CF ₃	1	6-OCH ₃	1
1.493	3-CF ₃	1	6-OCH ₃	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
1.494	4-CF ₃	1	6-OCH ₃	1
1.495	2,3-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
1.496	2,4-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
1.497	2,5-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
1.498	2,6-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
1.499	3,4-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
1.500	3,5-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
1.501	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-OCH ₃	1
1.502	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-OCH ₃	1
1.503	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-OCH ₃	1
1.504	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-OCH ₃	1
1.505	–	–	6-CF ₃	1
1.506	2-F	1	6-CF ₃	1
1.507	3-F	1	6-CF ₃	1
1.508	4-F	1	6-CF ₃	1
1.509	2-Cl	1	6-CF ₃	1
1.510	3-Cl	1	6-CF ₃	1
1.511	4-Cl	1	6-CF ₃	1
1.512	2-CH ₃	1	6-CF ₃	1
1.513	3-CH ₃	1	6-CF ₃	1
1.514	4-CH ₃	1	6-CF ₃	1
1.515	2-OCH ₃	1	6-CF ₃	1
1.516	3-OCH ₃	1	6-CF ₃	1
1.517	4-OCH ₃	1	6-CF ₃	1
1.518	2-CF ₃	1	6-CF ₃	1
1.519	3-CF ₃	1	6-CF ₃	1
1.520	4-CF ₃	1	6-CF ₃	1
1.521	2,3-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
1.522	2,4-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
1.523	2,5-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
1.524	2,6-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
1.525	3,4-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
1.526	3,5-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
1.527	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-CF ₃	1
1.528	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-CF ₃	1
1.529	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-CF ₃	1
1.530	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-CF ₃	1
1.531	–	–	3,5-Cl ₂	1
1.532	2-F	1	3,5-Cl ₂	1
1.533	3-F	1	3,5-Cl ₂	1
1.534	4-F	1	3,5-Cl ₂	1
1.535	2-Cl	1	3,5-Cl ₂	1
1.536	3-Cl	1	3,5-Cl ₂	1
1.537	4-Cl	1	3,5-Cl ₂	1
1.538	2-CH ₃	1	3,5-Cl ₂	1

Szám	X	m	Y	n
1.539	3-CH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
1.540	4-CH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
1.541	2-OCH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
1.542	3-OCH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
1.543	4-OCH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
1.544	2-CF ₃	1	3,5-Cl ₂	1
1.545	3-CF ₃	1	3,5-Cl ₂	1
1.546	4-CF ₃	1	3,5-Cl ₂	1
1.547	2,3-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
1.548	2,4-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
1.549	2,5-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
1.550	2,6-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
1.551	3,4-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
1.552	3,5-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
1.553	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,5-Cl ₂	1
1.554	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,5-Cl ₂	1
1.555	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,5-Cl ₂	1
1.556	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,5-Cl ₂	1
1.557	-	-	3-Cl, 5-F	1
1.558	2-F	1	3-Cl, 5-F	1
1.559	3-F	1	3-Cl, 5-F	1
1.560	4-F	1	3-Cl, 5-F	1
1.561	2-Cl	1	3-Cl, 5-F	1
1.562	3-Cl	1	3-Cl, 5-F	1
1.563	4-Cl	1	3-Cl, 5-F	1
1.564	2-CH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
1.565	3-CH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
1.566	4-CH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
1.567	2-OCH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
1.568	3-OCH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
1.569	4-OCH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
1.570	2-CF ₃	1	3-Cl, 5-F	1
1.571	3-CF ₃	1	3-Cl, 5-F	1
1.572	4-CF ₃	1	3-Cl, 5-F	1
1.573	2,3-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
1.574	2,4-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
1.575	2,5-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
1.576	2,6-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
1.577	3,4-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
1.578	3,5-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
1.579	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-Cl, 5-F	1
1.580	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-Cl, 5-F	1
1.581	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-Cl, 5-F	1
1.582	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-Cl, 5-F	1
1.583	-	-	3-F, 5-Cl	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
1.584	2-F	1	3-F, 5-Cl	1
1.585	3-F	1	3-F, 5-Cl	1
1.586	4-F	1	3-F, 5-Cl	1
1.587	2-Cl	1	3-F, 5-Cl	1
1.588	3-Cl	1	3-F, 5-Cl	1
1.589	4-Cl	1	3-F, 5-Cl	1
1.590	2-CH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
1.591	3-CH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
1.592	4-CH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
1.593	2-OCH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
1.594	3-OCH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
1.595	4-OCH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
1.596	2-CF ₃	1	3-F, 5-Cl	1
1.597	3-CF ₃	1	3-F, 5-Cl	1
1.598	4-CF ₃	1	3-F, 5-Cl	1
1.599	2,3-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
1.600	2,4-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
1.601	2,5-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
1.602	2,6-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
1.603	3,4-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
1.604	3,5-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
1.605	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-F, 5-Cl	1
1.606	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-F, 5-Cl	1
1.607	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-F, 5-Cl	1
1.608	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-F, 5-Cl	1
1.609	-	-	3,5,6-F ₃	1
1.610	2-F	1	3,5,6-F ₃	1
1.611	3-F	1	3,5,6-F ₃	1
1.612	4-F	1	3,5,6-F ₃	1
1.613	2-Cl	1	3,5,6-F ₃	1
1.614	3-Cl	1	3,5,6-F ₃	1
1.615	4-Cl	1	3,5,6-F ₃	1
1.616	2-CH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
1.617	3-CH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
1.618	4-CH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
1.619	2-OCH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
1.620	3-OCH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
1.621	4-OCH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
1.622	2-CF ₃	1	3,5,6-F ₃	1
1.623	3-CF ₃	1	3,5,6-F ₃	1
1.624	4-CF ₃	1	3,5,6-F ₃	1
1.625	2,3-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
1.626	2,4-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
1.627	2,5-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
1.628	2,6-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1

Szám	X	m	Y	n
1.629	3,4-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
1.630	3,5-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
1.631	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,5,6-F ₃	1
1.632	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,5,6-F ₃	1
1.633	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,5,6-F ₃	1
1.634	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,5,6-F ₃	1
1.635	–	–	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.636	2-F	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.637	3-F	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.638	4-F	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.639	2-Cl	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.640	3-Cl	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.641	4-Cl	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.642	2-CH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.643	3-CH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.644	4-CH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.645	2-OCH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.646	3-OCH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.647	4-OCH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.648	2-CF ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.649	3-CF ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.650	4-CF ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.651	2,3-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.652	2,4-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.653	2,5-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.654	2,6-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.655	3,4-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.656	3,5-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.657	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.658	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.659	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.660	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
1.661	–	–	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.662	2-F	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.663	3-F	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.664	4-F	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.665	2-Cl	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.666	3-Cl	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.667	4-Cl	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.668	2-CH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.669	3-CH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.670	4-CH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.671	2-OCH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.672	3-OCH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.673	4-OCH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
1.674	2-CF ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.675	3-CF ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.676	4-CF ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.677	2,3-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.678	2,4-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.679	2,5-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.680	2,6-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.681	3,4-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.682	3,5-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.683	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.684	2-Cl, 4-CH ₃	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.685	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.686	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
1.687	–	–	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.688	2-F	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.689	3-F	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.690	4-F	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.691	2-Cl	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.692	3-Cl	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.693	4-Cl	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.694	2-CH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.695	3-CH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.696	4-CH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.697	2-OCH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.698	3-OCH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.699	4-OCH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.700	2-CF ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.701	3-CF ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.702	4-CF ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.703	2,3-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.704	2,4-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.705	2,5-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.706	2,6-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.707	3,4-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.708	3,5-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.709	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.710	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.711	3-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.712	3-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
1.713	–	–	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.714	2-F	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.715	3-F	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.716	4-F	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.717	2-Cl	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.718	3-Cl	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1

Szám	X	m	Y	n
1.719	4-Cl	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.720	2-CH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.721	3-CH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.722	4-CH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.723	2-OCH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.724	3-OCH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.725	4-OCH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.726	2-CF ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.727	3-CF ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.728	4-CF ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.729	2,3-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.730	2,4-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.731	2,5-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.732	2,6-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.733	3,4-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.734	3,5-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.735	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.736	2-Cl, 4-CH ₃	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.737	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
1.738	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1

A (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észterek értékes intermedierek, különösen az (I) általános képletű (fenoxi-metil)-fenil-glioxilsav-észter E-oximéterek szintézisének, amelyek a növényvédelemben gombaölő szerként előnyösen nyernek felhasználást (lásd az EP-A 253 213 és EP-A 254 426 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést).

Az (I) általános képletű végtermékeket úgy állítjuk elő, hogy a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észtereket, adott esetben nyertermék-elegyként a (VIIb) általános képletű ketokarbonsav-észter-dimetil-ketálokkal együtt O-metilhidroxil-ammónium- vagy annak egy savaddíció sósójával reagáltatjuk, amikor is az oximéterek így kapott E/Z-izomerelegyeit a Z-izomernek az E-izomerbe való további átalakítása céljából egyidejűleg vagy utólag savval kezeljük.

6. példa

2-[(2-Metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter

6.1 példa

(Hígítószer nélkül)

10 g (40 mmól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoin-cianid 150 ml metanollal készített oldatához 4,1 g (40 mmól) ecetsavanhidridet adunk. Ezután -5 °C és -10 °C közötti hőmérsékleten 65 g (1,78 mól) hidrogén-klorid gázt vezetünk az elegybe, azt 20 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten még további 15 órán keresztül keverjük. Ezután a képződött ammónium-kloridot leszűrjük, és 100 ml metilén-dikloriddal mosuk, majd az egyesített szerves fázist betöményítjük.

Kitermelés 11,3 g sárgásbarna szilárd anyag, amelynek gázkromatográfiás analízise a következő összetételt adja:

- 19,3 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoesav-metil-észter (melléktermék),
12,9 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter [(VIIa) általános képletű termék],
11,8 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter-dimetil-ketál [(VIIb) általános képletű termék],
60,9 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-amid [(VIIc) általános képletű termék].

6.2 példa

(Toluol hígítószerrel)

- 50 g (0,2 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoin-cianid 150 ml toluollal készített szuszpenziójához 30 ml metanolt és 20,4 g (0,2 mól) ecetsavanhidridet adunk. Ezután 25 °C és 30 °C közötti hőmérsékleten 22 g (0,6 mól) hidrogén-klorid gázt vezetünk az elegybe, és még 15 órán át keverjük. A képződött ammónium-kloridot ekkor leszűrjük és 100 ml metilén-dikloriddal mosuk, majd az egyesített szerves fázis betöményítjük.

- 25 Kitermelés 50 g sárgásbarna szilárd anyag, amelynek gázkromatográfiás analízise a következő összetételt adja:

7,8 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoesav-metil-észter (melléktermék),

- 30 34,1 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter [(VIIa) általános képletű termék],
54,1 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-amid [(VIIc) általános képletű termék].

- 35 A 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter ¹H-NMR spektrumának adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 2,28 ppm (szingulett, 3H); 3,77 ppm (szingulett, 3H); 5,38 ppm (szingulett, 2H); 6,83–7,79 ppm (multiplett, 8H).

- 40 A 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsavamid ¹H-NMR spektrumának adatai (deuterokloroform, TMS belső standard): 2,23 ppm (szingulett, 3H); 5,31 ppm (szingulett, 2H); 5,81 ppm (sáv, 2H); 6,87–7,99 ppm (multiplett, 8H).

- 45 7. példa

A 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsavamid átalakítása 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észterre.

- Egy nagynyomású folyadékkromatográfiás (HPLC) elemzés szerint 38,9 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsavamidot és 57,6 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észtert tartalmazó keverék 39,4 g-jának 200 ml metanollal készített oldatához 10 ml tömény vizes kénsavoldatot adunk. A reakcióelegyet visszacsépező hűtő alkalmazásával 2,5 órán keresztül forraljuk, majd utána 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten még körülbelül 15 órán át keverjük. Az ekkor vett próba HPLC-analízise azt mutatja, hogy az oldott anyag már 81,6 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észtert és csak 1,4 mól% 2-[(2-

metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsavamidot tartalmaz. Az elegy szokásos feldolgozásával a nyerstermék közvetlenül fel lehet használni az (I) általános képletű megfelelő végtermék szintéziséhez.

8. példa

A 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter-dimetil-ketál hasítása 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenilglioxilsav-metil-észterré.

Egy gázkromatográfiás analízis szerint 55,5 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter, 32,3 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter-dimetil-ketált és 12,2 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoesav-metil-észtert tartalmazó elegy 130,2 g-jának 300 ml metilén-dikloriddal készített oldatához 100 ml tömény vizes sósavoldatot adunk. A reakcióelegyet 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten 15 órán keresztül keverjük, majd mossuk 100 ml vízzel, 100 ml tömény vizes nátrium-karbonát oldattal és még egyszer 100 ml vízzel, majd megszáritjuk, és betöményítjük.

Kitermelés 117,9 g sárga olaj, amely gázkromatográfiás analízis szerint 83,9 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észtert és 12,3 mól% változatlan 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoesav-metil-észtert tartalmaz.

9. példa

(A technika mai állása szerinti összehasonlító példák)

9.1 példa

2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-cianid átalakítása nátrium-bromidos katalízis segítségével (lásd az US-A 4234 739 számú nyilvánosságra hozott amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírást).

Főreakció: átalakítás benzoesav-metil-észterré.

9.1.1 példa

(Oldatban)

19,6 ml 85 tömeg%-os kénsav és 1,09 g nátrium-bromid elegyéhez 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten 20,5 g (81 mmól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-cianid 80 ml metilén-dikloriddal készített oldatát csöpögtetjük. Ezután az elegyhez 40 °C hőmérsékleten 38,9 ml metanolt adunk, és ezen a hőmérsékleten még 3 órán át keverjük. Az elegyből ekkor vett minta nagy nyomású folyadékkromatográfiás (HPLC) analízise a 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoesav-metil-észter (nemkívánatos konkuráló termék) kvantitatív képződését mutatja. 100 ml víz hozzáadása után az így kapott elegyet 2x50 ml metilén-dikloriddal extraháljuk, majd az egyesített szerves fázist a termékre a szokásos módon feldolgozzuk.

Kitermelés 95% konkurens termék.

9.1.2 példa

(Oldószer nélkül)

20 ml 85 tömeg%-os kénsav és 1,0 g nátrium-bromid elegyéhez körülbelül 20 °C hőmérsékleten 18,9 g (78 mmól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-cianidot

adunk. Ezután 100 ml metanolt csepegtetünk az elegyhez, amikor is a reakcióelegy hőmérséklete 80 °C-ra emelkedik, és hidrogén-cianid keletkezik. A reakcióelegyet 80 °C-on további 3 órán át keverjük, és körülbelül 25 °C-ra való lehűtés után 100 ml toluollal extraháljuk. A gázkromatográfiás analízis ennél a szintézisváltozatnál is a 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoesav-metil-észter (a nemkívánatos konkurens termék) kvantitatív képződését mutatja.

5

10

Olvadáspont : 33–37 °C.

Az ¹H-NMR spektrum adatai (deuterokloroform, TMS belső standard): 2,33 ppm (szingulett, 3H); 3,87 ppm (szingulett, 3H); 5,48 ppm (szingulett, 2H); 6,83–8,01 ppm (multiplett, 8H).

15

9.2 példa

2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-cianid átalakítása Ritter módszere szerint (lásd az EP-A 034240 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést).

20

Főreakció: cianidlehasítás és a fenoximaradék alkilezése.

4,2 g ecetsav és 3 g tömény vizes kénsavoldat elegyéhez körülbelül 20 °C hőmérsékleten 5 g (20 mmól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-cianid 80 ml metil-terc-butyl-éterrel készített oldatát adjuk. 2 órás keverés után az elegyhez 10 ml tömény vizes kénsavoldatot adunk. A reakcióelegyet visszacsepegtető hűtő alkalmazásával még 2 órán át forraljuk, majd 10 ml vizet adunk hozzá. A szerves fázist elválasztjuk, szárítjuk és betöményítjük. Kitermelés 5,9 g nyerstermék, amelynek gázkromatográfiás és tömegspektroszkópiás analízise a következő összetételt mutatja:

30

35

15 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoesav-metil-észter (nemkívánatos konkurens termék),

17 mól% a 2-[(2-metil-4-terc-butyl-fenoxi)-metil]-benzoesav-metil-észter (nemkívánatos konkurens termék),

13 mól% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-N-terc-butyl-amid,

40

23 mól% 2-[(2-metil-4-terc-butyl-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-N-terc-butyl-amid (nemkívánatos melléktermék).

9.3 példa

A 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-cianid átalakítása kénsavval és ecetsavanhidriddel (lásd az EP-A 035 707 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést).

45

Főreakció: cianidlehasítás és a fenoxi-csoport szulfonilezése.

50

80 ml ecetsavanhidrid és 50 g (0,199 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-cianid elegyéhez 20 °C hőmérsékleten lassan 39 g tömény vizes kénsavoldatot adunk. Az ekkor 90 °C-ra melegedett reakcióelegyhez 25 °C-ra való lehűtés után 100 ml vizet és pH=3-ig tömény vizes nátrium-hidroxid oldatot adunk. Ezután a képződött barna csapadékot leszűrjük és szárítjuk.

55

Kitermelés 83,8% 2-[(2-metil-4-szulfo-fenoxi)-metil]-benzoesav (nemkívánatos termék).

60

Olvadáspont: 242–244 °C.

Az ^1H -NMR spektrum adatai (perdeutero-dimetil-szulfoxid, TMS belső standard): 2,25 ppm (szingulett, 3H); 5,50 ppm (szingulett, 2H); 6,93–7,98 ppm (multiplett, 7H).

A (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észterek képletében a szubsztituensek jelentése a következő: X, Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám; és

n 0 és 3 közötti egész szám.

Az irodalomban különböző eljárásokat írnak le az aromás α -ketokarbonsav-észterek előállítására, ezek azonban nem tartalmazznak fenoxi-metil-csoportot az aromás gyűrűn.

Így a Synth. Commun. 11, 943 (1981)-ből ismert a fenil-glioxilsav-etil-észternek fenil-magnézium-bromidból és oxálsav-dietil-észterből Grignard-reakcióval való előállítása.

Az Angew. Chemie 68, 430 (1956), Angew. Chemie 94, 1 (1982), Org. Synth. 24, 16 (1944) és J. Org. Chem. 29, 278 (1964)-ben módszereket írnak le, amelyekben benzoil-cianidokat tömény ásványi savakkal hidrolizálnak, és az így keletkező ketokarbonsavakat fenil-glioxilsav-észterekké alakítják át, amikor is azonban melléktermékként benzoészterek is keletkeznek.

Az US-A 4234739 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésből, a DE-A 2708189 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi iratból és a Tetrah. Lett., 3539 (1980)-ból ismertek szerint a benzoészterek képződését sok esetben halogénid hozzáadásával messzemenően visszaszoríthatjuk.

A (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észterek előállítására azonban mindkét módszer alkalmatlan, mert a terjedelmes orto-helyzetű fenoxi-metil-csoport sztérikusan gátolónak hat. A Grignard-reakció ezért csak nagyon gyenge kitermeléssel vezet a kívánt (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észterekhez. Az o-(fenoxi-metil)-benzoil-cianidoknak a Pinner-reakció szerinti metanollal való átalakításánál kompetitív reakcióban túlnyomórészt o-(fenoxi-metil)-benzoészterek keletkeznek az [F] reakcióvázlat szerint.

Az α -ketokarbonsav-észterek mindenesetre β -ketoszulfoxidokból is előállíthatók nátrium-hidrid mint bázis jelenlétében brómmal [lásd J. Am. Chem. Soc. 88, 5498 (1966)] vagy N-bróm-szukcinimiddal [lásd Synthesis 41, (1982)] végzett brómozással és a reakcióterméknek a Pummerer-reakció szerint sav jelenlétében metanollal történő forralásával (lásd a [G] reakcióvázlatot).

Az itt szükséges drasztikus reakciókörülmények (halogénezőszer, erős sav, magas hőmérséklet), valamint a J. Am. Chem. Soc.-ban megadott változat szerinti nem kielégítő ketokarbonsav-észter kitermelés ezt az eljárást is alkalmatlanná teszi a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észter-származékok előállítására. A terjedelmes, orto-állású fenoxi-metil-csoporttól függően különösen nagy mennyiségű melléktermék képződése várható például a fenoxi-metil-csoport aro-

más részének vagy a metilén-csoportnak a halogénezésével vagy akár a benzil-éter-kötés hasításával.

Ismeretes ezenkívül benzoil-cianidoknak a Ritter-reakció szerinti átalakítása a megfelelő (IX) általános képletű ketokarbonsav-terc-butil-amidokká (lásd az EP-A 034240 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést) vagy a (X) általános képletű ketokarbonsav-N-acil-amidokká (lásd az EP-A 35707 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést). Mindkét vegyületfésleség azután átalakítható a [D] reakcióvázlat szerint ketokarbonsavakká és ketokarbonsav-észterekké.

E módszer szerint a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észterek azonban nem állíthatók elő.

Kísérleteink során eljárást dolgoztunk ki a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észter-származékok előállítására, amely hogy

a) egy (VII) általános képletű o-(fenoxi-metil)-benzoésztert, amelynek képletében R 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent, bázis jelenlétében dimetilszulfoxiddal reagáltatunk,

b) a képződött (VIa) általános képletű β -ketoszulfidot halogénezőszerrel elegyítjük, és

c) ezt az elegyet sav jelenlétében metanollal reagáltatjuk.

Kísérleteink során találtunk továbbá intermediereként (VIa) általános képletű új β -ketoszulfid-származékokat, amelyek képletében a szubsztituensek jelentése a következő:

X, Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám; és

n 0 és 3 közötti egész szám,

és (VIIa') általános képletű új α -ketokarbonsav-észter-származékokat, amelyek képletében a szubsztituensek jelentése a következő:

X', Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám; és

n 0 és 3 közötti egész szám,

azzal a fenntartással, hogy n jelentése csak akkor lehet 0, ha X' jelentése 2-klór-, 2-fluoratom, 2-metil-, 4-metil-, 4-terc-butil-, 2-metoxi- vagy 2-trifluor-metil-csoport és m jelentése 0 vagy 1, vagy X' jelentése 2,4-diklór- vagy 4-klór-2-metil-csoport és m jelentése 2.

A kiindulási anyagként szolgáló (VII) általános képletű fenoxi-metil-benzoészter-származékokat például a [H] reakcióvázlat szerint úgy állíthatjuk elő, hogy (II) általános képletű fenolszármazékokat (III) általános képletű ftalidokkal, előnyösen bázisos reakciókörülmények között, reagáltatunk [lásd például Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 3448 (1967)], és az így kapott o-(fenoxi-metil)-benzoésztereket észterekké alakítjuk (lásd Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. kiadás, Berlin 1977, 499. oldal).

Az (a) reakciólépést általában inert oldó- vagy hígítószerben, például valamilyen éterben, így tetrahydrofuránban vagy előnyösen oldószer nélkül, dimetilszulfid fölőslégében végezzük.

Bázisként alkoholátok, így nátrium-metanolát, nátrium-etanolát, nátrium-terc-butanolát és kálium-terc-butanolát, alkáliföldfém-hidridek, így nátrium-hidrid, valamint alkáliföldfémamidok, így nátrium-amid alkalmasak; különösen előnyös a nátrium-metanolát, amikor is ebben az esetben célszerűen metanol oldószerben dolgozunk.

Általában sztöchiometrikus arányokban alkalmazzuk a (VII) általános képletű o-fenoxi-metil-benzo-sav-észter-származékokat, a bázist és dimetil-szulfoxidot, azonban előnyös lehet egyik vagy másik komponens 10 mól%-ig terjedő feleslege is. Ha oldószer nélkül dimetil-szulfoxidban dolgozunk, akkor azt nagyobb feleslegben alkalmazzuk. Előnyösen 100 és 300 mól% közötti bázis felesleggel dolgozunk.

Általában légköri nyomáson dolgozunk, amikor is a 0 °C és 120 °C közötti, különösen 50 °C és 70 °C közötti hőmérséklet ajánlatos.

Az eljárás (b) lépésében a (VIa) általános képletű p-ketoszulfoxidokat halogénezőszerszel, például elemi halogénnel, így klórral vagy brómmal, egy N-halogén-szukcinimiddal, így N-klór-szukcinimiddal vagy N-bróm-szukcinimiddal, szulfonil-kloriddal, vagy 5,5-dibróm-3,3-dimetil-hidantoinnal keverve és kívánt esetben bázis jelenlétében visszük reakcióba.

Általában inert oldó- vagy hígítószerben, például valamilyen szénhidrogénban, így ciklohexánban vagy valamilyen ketonban, így acetonban végezzük a reakciót.

Bázisként például alkoholátok, így nátrium-metanolát és nátrium-etanolát, valamint tercier aminok, így trietil-amin és piridin jönnek számításba.

Normál esetben a β -ketoszulfoxidokat, a halogénezőszert és bázist sztöchiometrikus arányokban alkalmazzuk, azonban előnyös lehet egyik vagy másik komponens mintegy 10 mól%-ig terjedő feleslege. Előnyösen a halogénezőszert 100 és 300 mól% közötti mennyiségével dolgozunk.

Ezt a reakciólépést is célszerűen légköri nyomásnál végezzük, amikor is 0 °C és 80 °C, különösen 20 °C és 65 °C közötti reakció-hőmérséklet ajánlatos.

A halogénezett β -ketoszulfoxidokat végezetül katalitikus mennyiségű ásványi sav jelenlétében metanollal reagáltatjuk.

Ásványi savként alkalmas a sósav és kénsav, különösen a sósav, amelyet előnyösen tömény vizes oldatként használunk.

A metanol mennyisége nem kritikus. Általában sztöchiometrikus mennyiségű halogénezett β -ketoszulfoxid-származékkal és metanollal vagy a metanol 300 mól%-os fölöslegével dolgozunk. Ha metanolban mint oldószerben dolgozunk, úgy természetesen nagyobb feleslegben alkalmazzuk azt.

A reakció-hőmérséklet és nyomás tekintetében a (b) reakciólépésnél mondottak érvényesek.

A (VIa) általános képletű (3-ketoszulfoxidokat egyidejűleg is elegyíthetjük és reagáltathatjuk halogénezőszerszel, metanollal és katalitikus mennyiségű savval.

A reakcióelegy feldolgozása a szokásos módon történik.

Az eljárás egy változata szerint a (VII) általános képletű o-(fenoxi-metil)-benzo-sav-észternek dimetil-szulfoxiddal való reagáltatásával kapott (VIa) általános képletű reakcióterméket a reakcióelegyből való izolálás nélkül halogénezőszerszel elegyítjük, és ezt az elegyet egyidejűleg vagy azután sav jelenlétében metanollal reagáltatjuk.

Az eljárást folyamatosan és szakaszosan is végrehajthatjuk. A folyamatos munkamódnál a reakciópartnereket előnyösen csőreaktoron vagy keverős reaktorkaskádon vezetjük át.

Az eljárással jó kitermeléssel és nagy tisztaságban kapjuk a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észtereket.

Az előállítás leírt módja eredményesen alkalmazható minden, a meghatározás szerinti (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észter szintézisére, mindelelőtt az olyan vegyületekre, amelyek képletében a szubsztituensek jelentése a következő:

X, Y halogénatom, így fluor-, klór-, bróm- és jódatom, különösen fluor- és klóratom;

elágazó vagy el nem ágazó 1-4 szénatomos alkil-csoport, így metil-, etil-, izopropil- és propil-csoport, különösen metil- és etil-csoport;

elágazó vagy el nem ágazó 1-4 szénatomos alkoxi-csoport, így metoxi-, etoxi-, izopropoxi- és propoxi-csoport; trifluor-metil-csoport;

m 0, 1, 2, 3 vagy 4, különösen 0, 1 vagy 2; és

n 0, 1, 2 vagy 3, különösen 0 vagy 1.

Néhány (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észter-származék már ismert az EP-A 253 213 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentésből.

Újak azok a (VIIa') általános képletű α -ketokarbonsav-észter-származékok, amelyek képletében a szubsztituensek jelentése a következő:

X', Y halogénatom, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám; és

n 0 és 3 közötti egész szám,

azzal a fenntartással, hogy n csak akkor lehet 0, ha X' jelentése 2-klór-, 2-fluoratom, 2-metil-, 4-metil-, 4-

terc-butil-, 2-metoxi- vagy 2-trifluor-metil-csoport és m jelentése 0 vagy 1, vagy X' jelentése 2,4-diklór- vagy 4-klór-2-metil-csoport és m jelentése 2.

Ugyancsak újak az (a) reakciólépésben kapott (VIa) általános képletű β -ketoszulfoxidok, amelyek képletében a szubsztituensek jelentése a következő:

X, Y halogénatom, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;

m 0 és 4 közötti egész szám; és

n 0 és 3 közötti egész szám.

Különösen alkalmas (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-metil-észter-származékok a 2. táblázatban és előnyösen (VIa) általános képletű új β -ketoszulfoxid-származékok a 3. táblázatban láthatók. (A szubsztituenseknél Me jelentése metil-csoport.)

2. táblázat
(VIIa) általános képletű vegyületek

Szám	X	m	Y	n
2.001	–	0	–	0
2.002	2-F	1	–	0
2.003	2-Cl	1	–	0
2.004	3-Cl	1	–	0
2.005	4-Cl	1	–	0
2.006	2,4-Cl ₂	2	–	0
2.007	2-CH ₃ , 4-Cl	2	–	0
2.008	2-CH ₃	1	–	0
2.009	4-CH ₃	1	–	0
2.010	4-terc-butil	1	–	0
2.011	–	–	3-F	1
2.012	2-F	1	3-F	1
2.013	3-F	1	3-F	1
2.014	4-F	1	3-F	1
2.015	2-Cl	1	3-F	1
2.016	3-Cl	1	3-F	1
2.017	4-Cl	1	3-F	1
2.018	2-CH ₃	1	3-F	1
2.019	3-CH ₃	1	3-F	1
2.020	4-CH ₃	1	3-F	1
2.021	2-OCH ₃	1	3-F	1
2.022	3-OCH ₃	1	3-F	1
2.023	4-OCH ₃	1	3-F	1
2.024	2-CF ₃	1	3-F	1
2.025	3-CF ₃	1	3-F	1
2.026	4-CF ₃	1	3-F	1
2.027	2,3-Cl ₂	2	3-F	1
2.028	2,4-Cl ₂	2	3-F	1
2.029	2,5-Cl ₂	2	3-F	1
2.030	2,6-Cl ₂	2	3-F	1
2.031	3,4-Cl ₂	2	3-F	1
2.032	3,5-Cl ₂	2	3-F	1
2.033	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-F	1
2.034	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-F	1
2.035	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-F	1
2.036	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-F	1
2.037	–	–	3-Cl	1
2.038	2-F	1	3-Cl	1
2.039	3-F	1	3-Cl	1
2.040	4-F	1	3-Cl	1
2.041	2-Cl	1	3-Cl	1
2.042	3-Cl	1	3-Cl	1
2.043	4-Cl	1	3-Cl	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
2.044	2-CH ₃	1	3-Cl	1
2.045	3-CH ₃	1	3-Cl	1
2.046	4-CH ₃	1	3-Cl	1
2.047	2-OCH ₃	1	3-Cl	1
2.048	3-OCH ₃	1	3-Cl	1
2.049	4-OCH ₃	1	3-Cl	1
2.050	2-CF ₃	1	3-Cl	1
2.051	3-CF ₃	1	3-Cl	1
2.052	4-CF ₃	1	3-Cl	1
2.053	2,3-Cl ₂	2	3-Cl	1
2.054	2,4-Cl ₂	2	3-Cl	1
2.055	2,5-Cl ₂	2	3-Cl	1
2.056	2,6-Cl ₂	2	3-Cl	1
2.057	3,4-Cl ₂	2	3-Cl	1
2.058	3,5-Cl ₂	2	3-Cl	1
2.059	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-Cl	1
2.060	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-Cl	1
2.061	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-Cl	1
2.062	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-Cl	1
2.063	–	–	3-CH ₃	1
2.064	2-F	1	3-CH ₃	1
2.065	3-F	1	3-CH ₃	1
2.066	4-F	1	3-CH ₃	1
2.067	2-Cl	1	3-CH ₃	1
2.068	3-Cl	1	3-CH ₃	1
2.069	4-Cl	1	3-CH ₃	1
2.070	2-CH ₃	1	3-CH ₃	1
2.071	3-CH ₃	1	3-CH ₃	1
2.072	4-CH ₃	1	3-CH ₃	1
2.073	2-OCH ₃	1	3-CH ₃	1
2.074	3-OCH ₃	1	3-CH ₃	1
2.075	4-OCH ₃	1	3-CH ₃	1
2.076	2-CF ₃	1	3-CH ₃	1
2.077	3-CF ₃	1	3-CH ₃	1
2.078	4-CF ₃	1	3-CH ₃	1
2.079	2,3-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
2.080	2,4-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
2.081	2,5-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
2.082	2,6-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
2.083	3,4-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
2.084	3,5-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
2.085	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-CH ₃	1
2.086	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-CH ₃	1
2.087	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-CH ₃	1
2.088	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-CH ₃	1

Szám	X	m	Y	n
2.089	–	–	3–OCH ₃	1
2.090	2–F	1	3–OCH ₃	1
2.091	3–F	1	3–OCH ₃	1
2.092	4–F	1	3–OCH ₃	1
2.093	2–Cl	1	3–OCH ₃	1
2.094	3–Cl	1	3–OCH ₃	1
2.095	4–Cl	1	3–OCH ₃	1
2.096	2–CH ₃	1	3–OCH ₃	1
2.097	3–CH ₃	1	3–OCH ₃	1
2.098	4–CH ₃	1	3–OCH ₃	1
2.099	2–OCH ₃	1	3–OCH ₃	1
2.100	3–OCH ₃	1	3–OCH ₃	1
2.101	4–OCH ₃	1	3–OCH ₃	1
2.102	2–CF ₃	1	3–OCH ₃	1
2.103	3–CF ₃	1	3–OCH ₃	1
2.104	4–CF ₃	1	3–OCH ₃	1
2.105	2,3–Cl ₂	2	3–OCH ₃	1
2.106	2,4–Cl ₂	2	3–OCH ₃	1
2.107	2,5–Cl ₂	2	3–OCH ₃	1
2.108	2,6–Cl ₂	2	3–OCH ₃	1
2.109	3,4–Cl ₂	2	3–OCH ₃	1
2.110	3,5–Cl ₂	2	3–OCH ₃	1
2.111	2–CH ₃ , 4–Cl	2	3–OCH ₃	1
2.112	2–Cl, 4–CH ₃	2	3–OCH ₃	1
2.113	2–CF ₃ , 4–CH ₃	2	3–OCH ₃	1
2.114	2–CH ₃ , 4–CF ₃	2	3–OCH ₃	1
2.115	–	–	3–CF ₃	1
2.116	2–F	1	3–CF ₃	1
2.117	3–F	1	3–CF ₃	1
2.118	4–F	1	3–CF ₃	1
2.119	2–Cl	1	3–CF ₃	1
2.120	3–Cl	1	3–CF ₃	1
2.121	4–Cl	1	3–CF ₃	1
2.122	2–CH ₃	1	3–CF ₃	1
2.123	3–CH ₃	1	3–CF ₃	1
2.124	4–CH ₃	1	3–CF ₃	1
2.125	2–OCH ₃	1	3–CF ₃	1
2.126	3–OCH ₃	1	3–CF ₃	1
2.127	4–OCH ₃	1	3–CF ₃	1
2.128	2–CF ₃	1	3–CF ₃	1
2.129	3–CF ₃	1	3–CF ₃	1
2.130	4–CF ₃	1	3–CF ₃	1
2.131	2,3–Cl ₂	2	3–CF ₃	1
2.132	2,4–Cl ₂	2	3–CF ₃	1
2.133	2,5–Cl ₂	2	3–CF ₃	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
2.134	2,6–Cl ₂	2	3–CF ₃	1
2.135	3,4–Cl ₂	2	3–CF ₃	1
2.136	3,5–Cl ₂	2	3–CF ₃	1
2.137	2–CH ₃ , 4–Cl	2	3–CF ₃	1
2.138	2–Cl, 4–CH ₃	2	3–CF ₃	1
2.139	2–CF ₃ , 4–CH ₃	2	3–CF ₃	1
2.140	2–CH ₃ , 4–CF ₃	2	3–CF ₃	1
2.141	–	–	4–F	1
2.142	2–F	1	4–F	1
2.143	3–F	1	4–F	1
2.144	4–F	1	4–F	1
2.145	2–Cl	1	4–F	1
2.146	3–Cl	1	4–F	1
2.147	4–Cl	1	4–F	1
2.148	2–CH ₃	1	4–F	1
2.149	3–CH ₃	1	4–F	1
2.150	4–CH ₃	1	4–F	1
2.151	2–OCH ₃	1	4–F	1
2.152	3–OCH ₃	1	4–F	1
2.153	4–OCH ₃	1	4–F	1
2.154	2–CF ₃	1	4–F	1
2.155	3–CF ₃	1	4–F	1
2.156	4–CF ₃	1	4–F	1
2.157	2,3–Cl ₂	2	4–F	1
2.158	2,4–Cl ₂	2	4–F	1
2.159	2,5–Cl ₂	2	4–F	1
2.160	2,6–Cl ₂	2	4–F	1
2.161	3,4–Cl ₂	2	4–F	1
2.162	3,5–Cl ₂	2	4–F	1
2.163	2–CH ₃ , 4–Cl	2	4–F	1
2.164	2–Cl, 4–CH ₃	2	4–F	1
2.165	3–CF ₃ , 4–CH ₃	2	4–F	1
2.166	2–CH ₃ , 4–CF ₃	2	4–F	1
2.167	–	–	4–Cl	1
2.168	2–F	1	4–Cl	1
2.169	3–F	1	4–Cl	1
2.170	4–F	1	4–Cl	1
2.171	2–Cl	1	4–Cl	1
2.172	3–Cl	1	4–Cl	1
2.173	4–Cl	1	4–Cl	1
2.174	2–CH ₃	1	4–Cl	1
2.175	3–CH ₃	1	4–Cl	1
2.176	4–CH ₃	1	4–Cl	1
2.177	2–OCH ₃	1	4–Cl	1
2.178	3–OCH ₃	1	4–Cl	1

Szám	X	m	Y	n
2.179	4-OCH ₃	1	4-Cl	1
2.180	2-CF ₃	1	4-Cl	1
2.181	3-CF ₃	1	4-Cl	1
2.182	4-CF ₃	1	4-Cl	1
2.183	2,3-Cl ₂	2	4-Cl	1
2.184	2,4-Cl ₂	2	4-Cl	1
2.185	2,5-Cl ₂	2	4-Cl	1
2.186	2,6-Cl ₂	2	4-Cl	1
2.187	3,4-Cl ₂	2	4-Cl	1
2.188	3,5-Cl ₂	2	4-Cl	1
2.189	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-Cl	1
2.190	2-Cl, 3-CH ₃	2	4-Cl	1
2.191	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-Cl	1
2.192	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-Cl	1
2.193	-	-	4-Me	1
2.194	2-F	1	4-Me	1
2.195	3-F	1	4-Me	1
2.196	4-F	1	4-Me	1
2.197	2-Cl	1	4-Me	1
2.198	3-Cl	1	4-Me	1
2.199	4-Cl	1	4-Me	1
2.200	2-CH ₃	1	4-Me	1
2.201	3-CH ₃	1	4-Me	1
2.202	4-CH ₃	1	4-Me	1
2.203	2-OCH ₃	1	4-Me	1
2.204	3-OCH ₃	1	4-Me	1
2.205	4-OCH ₃	1	4-Me	1
2.206	2-CF ₃	1	4-Me	1
2.207	3-CF ₃	1	4-Me	1
2.208	4-CF ₃	1	4-Me	1
2.209	2,3-Cl ₂	2	4-Me	1
2.210	2,4-Cl ₂	2	4-Me	1
2.211	2,5-Cl ₂	2	4-Me	1
2.212	2,6-Cl ₂	2	4-Me	1
2.213	3,4-Cl ₂	2	4-Me	1
2.214	3,5-Cl ₂	2	4-Me	1
2.215	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-Me	1
2.216	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-Me	1
2.217	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-Me	1
2.218	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-Me	1
2.219	-	-	4-OCH ₃	1
2.220	2-F	1	4-OCH ₃	1
2.221	3-F	1	4-OCH ₃	1
2.222	4-F	1	4-OCH ₃	1
2.223	2-Cl	1	4-OCH ₃	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
2.224	3-Cl	1	4-OCH ₃	1
2.225	4-Cl	1	4-OCH ₃	1
2.226	2-CH ₃	1	4-OCH ₃	1
2.227	3-CH ₃	1	4-OCH ₃	1
2.228	4-CH ₃	1	4-OCH ₃	1
2.229	2-OCH ₃	1	4-OCH ₃	1
2.230	3-OCH ₃	1	4-OCH ₃	1
2.231	4-OCH ₃	1	4-OCH ₃	1
2.232	2-CF ₃	1	4-OCH ₃	1
2.233	3-CF ₃	1	4-OCH ₃	1
2.234	4-CF ₃	1	4-OCH ₃	1
2.235	2,3-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
2.236	2,4-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
2.237	2,5-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
2.238	2,6-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
2.239	3,4-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
2.240	3,5-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
2.241	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-OCH ₃	1
2.242	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-OCH ₃	1
2.243	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-OCH ₃	1
2.244	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-OCH ₃	1
2.245	-	-	4-CF ₃	1
2.246	2-F	1	4-CF ₃	1
2.247	3-F	1	4-CF ₃	1
2.248	4-F	1	4-CF ₃	1
2.249	2-Cl	1	4-CF ₃	1
2.250	3-Cl	1	4-CF ₃	1
2.251	4-Cl	1	4-CF ₃	1
2.252	2-CH ₃	1	4-CF ₃	1
2.253	3-CH ₃	1	4-CF ₃	1
2.254	4-CH ₃	1	4-CF ₃	1
2.255	2-OCH ₃	1	4-CF ₃	1
2.256	3-OCH ₃	1	4-CF ₃	1
2.257	4-OCH ₃	1	4-CF ₃	1
2.258	2-CF ₃	1	4-CF ₃	1
2.259	3-CF ₃	1	4-CF ₃	1
2.260	4-CF ₃	1	4-CF ₃	1
2.261	2,3-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
2.262	2,4-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
2.263	2,5-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
2.264	2,6-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
2.265	3,4-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
2.266	3,5-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
2.267	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-CF ₃	1
2.268	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-CF ₃	1

Szám	X	m	Y	n
2.269	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-CF ₃	1
2.270	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-CF ₃	1
2.271	–	–	5-F	1
2.272	2-F	1	5-F	1
2.273	3-F	1	5-F	1
2.274	4-F	1	5-F	1
2.275	2-Cl	1	5-F	1
2.276	3-Cl	1	5-F	1
2.277	4-Cl	1	5-F	1
2.278	2-CH ₃	1	5-F	1
2.279	3-CH ₃	1	5-F	1
2.280	4-CH ₃	1	5-F	1
2.281	2-OCH ₃	1	5-F	1
2.282	3-OCH ₃	1	5-F	1
2.283	4-OCH ₃	1	5-F	1
2.284	2-CF ₃	1	5-F	1
2.285	3-CF ₃	1	5-F	1
2.286	4-CF ₃	1	5-F	1
2.287	2,3-Cl ₂	2	5-F	1
2.288	2,4-Cl ₂	2	5-F	1
2.289	2,5-Cl ₂	2	5-F	1
2.290	2,6-Cl ₂	2	5-F	1
2.291	3,4-Cl ₂	2	5-F	1
2.292	3,5-Cl ₂	2	5-F	1
2.293	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-F	1
2.294	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-F	1
2.295	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-F	1
2.296	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-F	1
2.297	–	–	5-Cl	1
2.298	2-F	1	5-Cl	1
2.299	3-F	1	5-Cl	1
2.300	4-F	1	5-Cl	1
2.301	2-Cl	1	5-Cl	1
2.302	3-Cl	1	5-Cl	1
2.303	4-Cl	1	5-Cl	1
2.304	2-CH ₃	1	5-Cl	1
2.305	3-CH ₃	1	5-Cl	1
2.306	4-CH ₃	1	5-Cl	1
2.307	2-OCH ₃	1	5-Cl	1
2.308	3-OCH ₃	1	5-Cl	1
2.309	4-OCH ₃	1	5-Cl	1
2.310	2-CF ₃	1	5-Cl	1
2.311	3-CF ₃	1	5-Cl	1
2.312	4-CF ₃	1	5-Cl	1
2.313	2,3-Cl ₂	2	5-Cl	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
2.314	2,4-Cl ₂	2	5-Cl	1
2.315	2,5-Cl ₂	2	5-Cl	1
2.316	2,6-Cl ₂	2	5-Cl	1
2.317	3,4-Cl ₂	2	5-Cl	1
2.318	3,5-Cl ₂	2	5-Cl	1
2.319	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-Cl	1
2.320	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-Cl	1
2.321	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-Cl	1
2.322	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-Cl	1
2.323	–	–	5-Me	1
2.324	2-F	1	5-Me	1
2.325	3-F	1	5-Me	1
2.326	4-F	1	5-Me	1
2.327	2-Cl	1	5-Me	1
2.328	3-Cl	1	5-Me	1
2.329	4-Cl	1	5-Me	1
2.330	2-CH ₃	1	5-Me	1
2.331	3-CH ₃	1	5-Me	1
2.332	4-CH ₃	1	5-Me	1
2.333	2-OCH ₃	1	5-Me	1
2.334	3-OCH ₃	1	5-Me	1
2.335	4-OCH ₃	1	5-Me	1
2.336	2-CF ₃	1	5-Me	1
2.337	3-CF ₃	1	5-Me	1
2.338	4-CF ₃	1	5-Me	1
2.339	2,3-Cl ₂	2	5-Me	1
2.340	2,4-Cl ₂	2	5-Me	1
2.341	2,5-Cl ₂	2	5-Me	1
2.342	2,6-Cl ₂	2	5-Me	1
2.343	3,4-Cl ₂	2	5-Me	1
2.344	3,5-Cl ₂	2	5-Me	1
2.345	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-Me	1
2.346	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-Me	1
2.347	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-Me	1
2.348	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-Me	1
2.349	–	–	5-OCH ₃	1
2.350	2-F	1	5-OCH ₃	1
2.351	3-F	1	5-OCH ₃	1
2.352	4-F	1	5-OCH ₃	1
2.353	2-Cl	1	5-OCH ₃	1
2.354	3-Cl	1	5-OCH ₃	1
2.355	4-Cl	1	5-OCH ₃	1
2.356	2-CH ₃	1	5-OCH ₃	1
2.357	3-CH ₃	1	5-OCH ₃	1
2.358	4-CH ₃	1	5-OCH ₃	1

Szám	X	m	Y	n
2.359	2-OCH ₃	1	5-OCH ₃	1
2.360	3-OCH ₃	1	5-OCH ₃	1
2.361	4-OCH ₃	1	5-OCH ₃	1
2.362	2-CF ₃	1	5-OCH ₃	1
2.363	3-CF ₃	1	5-OCH ₃	1
2.364	4-CF ₃	1	5-OCH ₃	1
2.365	2,3-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
2.366	2,4-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
2.367	2,5-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
2.368	2,6-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
2.369	3,4-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
2.370	3,5-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
2.371	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-OCH ₃	1
2.372	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-OCH ₃	1
2.373	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-OCH ₃	1
2.374	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-OCH ₃	1
2.375	–	–	5-CF ₃	1
2.376	2-F	1	5-CF ₃	1
2.377	3-F	1	5-CF ₃	1
2.378	4-F	1	5-CF ₃	1
2.379	2-Cl	1	5-CF ₃	1
2.380	3-Cl	1	5-CF ₃	1
2.381	4-Cl	1	5-CF ₃	1
2.382	2-CH ₃	1	5-CF ₃	1
2.383	3-CH ₃	1	5-CF ₃	1
2.384	4-CH ₃	1	5-CF ₃	1
2.385	2-OCH ₃	1	5-CF ₃	1
2.386	3-OCH ₃	1	5-CF ₃	1
2.387	4-OCH ₃	1	5-CF ₃	1
2.388	2-CF ₃	1	5-CF ₃	1
2.389	3-CF ₃	1	5-CF ₃	1
2.390	4-CF ₃	1	5-CF ₃	1
2.391	2,3-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
2.392	2,4-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
2.393	2,5-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
2.394	2,6-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
2.395	3,4-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
2.396	3,5-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
2.397	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-CF ₃	1
2.398	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-CF ₃	1
2.399	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-CF ₃	1
2.400	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-CF ₃	1
2.401	–	–	6-F	1
2.402	2-F	1	6-F	1
2.403	3-F	1	6-F	1

Szám	X	m	Y	n
2.404	4-F	1	6-F	1
2.405	2-Cl	1	6-F	1
2.406	3-Cl	1	6-F	1
2.407	4-Cl	1	6-F	1
2.408	2-CH ₃	1	6-F	1
2.409	3-CH ₃	1	6-F	1
2.410	4-CH ₃	1	6-F	1
2.411	2-OCH ₃	1	6-F	1
2.412	3-OCH ₃	1	6-F	1
2.413	4-OCH ₃	1	6-F	1
2.414	2-CF ₃	1	6-F	1
2.415	3-CF ₃	1	6-F	1
2.416	4-CF ₃	1	6-F	1
2.417	2,3-Cl ₂	2	6-F	1
2.418	2,4-Cl ₂	2	6-F	1
2.419	2,5-Cl ₂	2	6-F	1
2.420	2,6-Cl ₂	2	6-F	1
2.421	3,4-Cl ₂	2	6-F	1
2.422	3,5-Cl ₂	2	6-F	1
2.423	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-F	1
2.424	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-F	1
2.425	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-F	1
2.426	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-F	1
2.427	–	–	6-Cl	1
2.428	2-F	1	6-Cl	1
2.429	3-F	1	6-Cl	1
2.430	4-F	1	6-Cl	1
2.431	2-Cl	1	6-Cl	1
2.432	3-Cl	1	6-Cl	1
2.433	4-Cl	1	6-Cl	1
2.434	2-CH ₃	1	6-Cl	1
2.435	3-CH ₃	1	6-Cl	1
2.436	4-CH ₃	1	6-Cl	1
2.437	2-OCH ₃	1	6-Cl	1
2.438	3-OCH ₃	1	6-Cl	1
2.439	4-OCH ₃	1	6-Cl	1
2.440	2-CF ₃	1	6-Cl	1
2.441	3-CF ₃	1	6-Cl	1
2.442	4-CF ₃	1	6-Cl	1
2.443	2,3-Cl ₂	2	6-Cl	1
2.444	2,4-Cl ₂	2	6-Cl	1
2.445	2,5-Cl ₂	2	6-Cl	1
2.446	2,6-Cl ₂	2	6-Cl	1
2.447	3,4-Cl ₂	2	6-Cl	1
2.480	3,5-Cl ₂	2	6-Cl	1

Szám	X	m	Y	n		Szám	X	m	Y	n
2.449	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-Cl	1	5	2.494	4-CF ₃	1	6-OCH ₃	1
2.450	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-Cl	1		2.495	2,3-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
2.451	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-Cl	1		2.496	2,4-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
2.452	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-Cl	1		2.497	2,5-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
2.453	-	-	6-CH ₃	1		2.498	2,6-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
2.454	2-F	1	6-CH ₃	1	10	2.499	3,4-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
2.455	3-F	1	6-CH ₃	1		2.500	3,5-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
2.456	4-F	1	6-CH ₃	1		2.501	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-OCH ₃	1
2.457	2-Cl	1	6-CH ₃	1		2.502	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-OCH ₃	1
2.458	3-Cl	1	6-CH ₃	1		2.503	3-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-OCH ₃	1
2.459	4-Cl	1	6-CH ₃	1	15	2.504	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-OCH ₃	1
2.460	2-CH ₃	1	6-CH ₃	1		2.505	-	-	6-CF ₃	1
2.461	3-CH ₃	1	6-CH ₃	1		2.506	2-F	1	6-CF ₃	1
2.462	4-CH ₃	1	6-CH ₃	1		2.507	3-F	1	6-CF ₃	1
2.463	2-OCH ₃	1	6-CH ₃	1		2.508	4-F	1	6-CF ₃	1
2.464	3-OCH ₃	1	6-CH ₃	1	20	2.509	2-Cl	1	6-CF ₃	1
2.465	4-OCH ₃	1	6-CH ₃	1		2.510	3-Cl	1	6-CF ₃	1
2.466	2-CF ₃	1	6-CH ₃	1		2.511	4-Cl	1	6-CF ₃	1
2.467	3-CF ₃	1	6-CH ₃	1		2.512	2-CH ₃	1	6-CF ₃	1
2.468	4-CF ₃	1	6-CH ₃	1		2.513	3-CH ₃	1	6-CF ₃	1
2.469	2,3-Cl ₂	2	6-CH ₃	1	25	2.514	4-CH ₃	1	6-CF ₃	1
2.470	2,4-Cl ₂	2	6-CH ₃	1		2.515	2-OCH ₃	1	6-CF ₃	1
2.471	2,5-Cl ₂	2	6-CH ₃	1		2.516	3-OCH ₃	1	6-CF ₃	1
2.472	2,6-Cl ₂	2	6-CH ₃	1		2.517	4-OCH ₃	1	6-CF ₃	1
2.473	3,4-Cl ₂	2	6-CH ₃	1		2.518	2-CF ₃	1	6-CF ₃	1
2.474	3,5-Cl ₂	2	6-CH ₃	1	30	2.519	3-CF ₃	1	6-CF ₃	1
2.475	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-CH ₃	1		2.520	4-CF ₃	1	6-CF ₃	1
2.476	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-CH ₃	1		2.521	2,3-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
2.477	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-CH ₃	1		2.522	2,4-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
2.478	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-CH ₃	1		2.523	2,5-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
2.479	-	-	6-OCH ₃	1	35	2.524	2,6-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
2.480	2-F	1	6-OCH ₃	1		2.525	3,4-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
2.481	3-F	1	6-OCH ₃	1		2.526	3,5-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
2.482	4-F	1	6-OCH ₃	1		2.527	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-CF ₃	1
2.483	2-Cl	1	6-OCH ₃	1		2.528	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-CF ₃	1
2.484	3-Cl	1	6-OCH ₃	1	40	2.529	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-CF ₃	1
2.485	4-Cl	1	6-OCH ₃	1		2.530	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-CF ₃	1
2.486	2-CH ₃	1	6-OCH ₃	1		2.531	-	-	3,5-Cl ₂	1
2.487	3-CH ₃	1	6-OCH ₃	1		2.532	2-F	1	3,5-Cl ₂	1
2.488	4-CH ₃	1	6-OCH ₃	1		2.533	3-F	1	3,5-Cl ₂	1
2.489	2-OCH ₃	1	6-OCH ₃	1	45	2.534	4-F	1	3,5-Cl ₂	1
2.490	3-OCH ₃	1	6-OCH ₃	1		2.535	2-Cl	1	3,5-Cl ₂	1
2.491	4-OCH ₃	1	6-OCH ₃	1		2.536	3-Cl	1	3,5-Cl ₂	1
2.492	2-CF ₃	1	6-OCH ₃	1		2.537	4-Cl	1	3,5-Cl ₂	1
2.493	3-CF ₃	1	6-OCH ₃	1		2.538	2-CH ₃	1	3,5-Cl ₂	1

Szám	X	m	Y	n
2.539	3-CH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
2.540	4-CH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
2.541	2-OCH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
2.542	3-OCH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
2.543	4-OCH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
2.544	2-CF ₃	1	3,5-Cl ₂	1
2.545	3-CF ₃	1	3,5-Cl ₂	1
2.546	4-CF ₃	1	3,5-Cl ₂	1
2.547	2,3-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
2.548	2,4-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
2.549	2,5-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
2.550	2,6-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
2.551	3,4-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
2.552	3,5-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
2.553	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,5-Cl ₂	1
2.554	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,5-Cl ₂	1
2.555	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,5-Cl ₂	1
2.556	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,5-Cl ₂	1
2.557	-	-	3-Cl, 5-F	1
2.558	2-F	1	3-Cl, 5-F	1
2.559	3-F	1	3-Cl, 5-F	1
2.560	4-F	1	3-Cl, 5-F	1
2.561	2-Cl	1	3-Cl, 5-F	1
2.562	3-Cl	1	3-Cl, 5-F	1
2.563	4-Cl	1	3-Cl, 5-F	1
2.564	2-CH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
2.565	3-CH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
2.566	4-CH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
2.567	2-OCH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
2.568	3-OCH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
2.569	4-OCH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
2.570	2-CF ₃	1	3-Cl, 5-F	1
2.571	3-CF ₃	1	3-Cl, 5-F	1
2.572	4-CF ₃	1	3-Cl, 5-F	1
2.573	2,3-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
2.574	2,4-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
2.575	2,5-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
2.576	2,6-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
2.577	3,4-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
2.578	3,5-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
2.579	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-Cl, 5-F	1
2.580	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-Cl, 5-F	1
2.581	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-Cl, 5-F	1
2.582	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-Cl, 5-F	1
2.583	-	-	3-F, 5-Cl	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
2.584	2-F	1	3-F, 5-Cl	1
2.585	3-F	1	3-F, 5-Cl	1
2.586	4-F	1	3-F, 5-Cl	1
2.587	2-Cl	1	3-F, 5-Cl	1
2.588	3-Cl	1	3-F, 5-Cl	1
2.589	4-Cl	1	3-F, 5-Cl	1
2.590	2-CH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
2.591	3-CH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
2.592	4-CH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
2.593	2-OCH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
2.594	3-OCH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
2.595	4-OCH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
2.596	2-CF ₃	1	3-F, 5-Cl	1
2.597	3-CF ₃	1	3-F, 5-Cl	1
2.598	4-CF ₃	1	3-F, 5-Cl	1
2.599	2,3-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
2.600	2,4-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
2.601	2,5-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
2.602	2,6-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
2.603	3,4-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
2.604	3,5-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
2.605	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-F, 5-Cl	1
2.606	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-F, 5-Cl	1
2.607	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-F, 5-Cl	1
2.608	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-F, 5-Cl	1
2.609	-	-	3,5,6-F ₃	1
2.610	2-F	1	3,5,6-F ₃	1
2.611	3-F	1	3,5,6-F ₃	1
2.612	4-F	1	3,5,6-F ₃	1
2.613	2-Cl	1	3,5,6-F ₃	1
2.614	3-Cl	1	3,5,6-F ₃	1
2.615	4-Cl	1	3,5,6-F ₃	1
2.616	2-CH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
2.617	3-CH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
2.618	4-CH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
2.619	2-OCH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
2.620	3-OCH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
2.621	4-OCH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
2.622	2-CF ₃	1	3,5,6-F ₃	1
2.623	3-CF ₃	1	3,5,6-F ₃	1
2.624	4-CF ₃	1	3,5,6-F ₃	1
2.625	2,3-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
2.626	2,4-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
2.627	2,5-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
2.628	2,6-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1

Szám	X	m	Y	n
2.629	3,4-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
2.630	3,5-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
2.631	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,5,6-F ₃	1
2.632	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,5,6-F ₃	1
2.633	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,5,6-F ₃	1
2.634	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,5,6-F ₃	1
2.635	–	–	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.636	2-F	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.637	3-F	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.638	4-F	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.639	2-Cl	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.640	3-Cl	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.641	4-Cl	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.642	2-CH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.643	3-CH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.644	4-CH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.645	2-OCH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.646	3-OCH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.647	4-OCH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.648	2-CF ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.649	3-CF ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.650	4-CF ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.651	2,3-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.652	2,4-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.653	2,5-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.654	2,6-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.655	3,4-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.656	3,5-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.657	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.658	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.659	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.660	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
2.661	–	–	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.662	2-F	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.663	3-F	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.664	4-F	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.665	2-Cl	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.666	3-Cl	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.667	4-Cl	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.668	2-CH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.669	3-CH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.670	4-CH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.671	2-OCH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.672	3-OCH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.673	4-OCH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1

Szám	X	m	Y	n
2.674	2-CF ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.675	3-CF ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.676	4-CF ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.677	2,3-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.678	2,4-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.679	2,5-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.680	2,6-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.681	3,4-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.682	3,5-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.683	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.684	2-Cl, 4-CH ₃	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.685	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.686	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
2.687	–	–	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.688	2-F	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.689	3-F	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.690	4-F	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.691	2-Cl	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.692	3-Cl	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.693	4-Cl	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.694	2-CH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.695	3-CH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.696	4-CH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.697	2-OCH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.698	3-OCH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.699	4-OCH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.700	2-CF ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.701	3-CF ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.702	4-CF ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.703	2,3-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.704	2,4-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.705	2,5-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.706	2,6-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.707	3,4-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.708	3,5-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.709	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.710	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.711	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.712	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
2.713	–	–	4,6-(OCH ₃) ₂	1'
2.714	2-F	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.715	3-F	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.716	4-F	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.717	2-Cl	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.718	3-Cl	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1

Szám	X	m	Y	n
2.719	4-Cl	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.720	2-CH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.721	3-CH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.722	4-CH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.723	2-OCH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.724	3-OCH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.725	4-OCH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.726	2-CF ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.727	3-CF ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.728	4-CF ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.729	2,3-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.730	2,4-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.731	2,5-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.732	2,6-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.733	3,4-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.734	3,5-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.735	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.736	2-Cl, 4-CH ₃	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.737	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
2.738	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1

3. táblázat
(VIa) általános képletű vegyületek

Szám	X	m	Y	n
3.001	–	0	–	0
3.002	2-F	1	–	0
3.003	2-Cl	1	–	0
3.004	3-Cl	1	–	0
3.005	4-Cl	1	–	0
3.006	2,4-Cl ₂	2	–	0
3.007	2-CH ₃ , 4-Cl	2	–	0
3.008	2-CH ₃	1	–	0
3.009	3-CH ₃	1	–	0
3.010	4-terc-butyl	1	–	0
3.011	–	–	3-F	1
3.012	2-F	1	3-F	1
2.013	3-F	1	3-F	1
3.014	4-F	1	3-F	1
3.015	2-Cl	1	3-F	1
3.016	3-Cl	1	3-F	1
3.017	4-Cl	1	3-F	1
3.018	2-CH ₃	1	3-F	1
3.019	3-CH ₃	1	3-F	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
3.020	4-CH ₃	1	3-F	1
3.021	2-OCH ₃	1	3-F	1
3.022	3-OCH ₃	1	3-F	1
3.023	4-OCH ₃	1	3-F	1
3.024	2-CF ₃	1	3-F	1
3.025	3-CF ₃	1	3-F	1
3.026	4-CF ₃	1	3-F	1
3.027	2,3-Cl ₂	2	3-F	1
3.028	2,4-Cl ₂	2	3-F	1
3.029	2,5-Cl ₂	2	3-F	1
3.030	2,6-Cl ₂	2	3-F	1
3.031	3,4-Cl ₂	2	3-F	1
3.032	3,5-Cl ₂	2	3-F	1
3.033	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-F	1
3.034	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-F	1
3.035	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-F	1
3.036	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-F	1
3.037	–	–	3-Cl	1
3.038	2-F	1	3-Cl	1
3.039	3-F	1	3-Cl	1
3.040	4-F	1	3-Cl	1
3.041	2-Cl	1	3-Cl	1
3.042	3-Cl	1	3-Cl	1
3.043	4-Cl	1	3-Cl	1
3.044	2-CH ₃	1	3-Cl	1
3.045	3-CH ₃	1	3-Cl	1
3.046	4-CH ₃	1	3-Cl	1
3.047	2-OCH ₃	1	3-Cl	1
3.048	3-OCH ₃	1	3-Cl	1
3.049	4-OCH ₃	1	3-Cl	1
3.050	2-CF ₃	1	3-Cl	1
3.051	3-CF ₃	1	3-Cl	1
3.052	4-CF ₃	1	3-Cl	1
3.053	2,3-Cl ₂	2	3-Cl	1
3.054	2,4-Cl ₂	2	3-Cl	1
3.055	2,5-Cl ₂	2	3-Cl	1
3.056	2,6-Cl ₂	2	3-Cl	1
3.057	3,4-Cl ₂	2	3-Cl	1
3.058	3,5-Cl ₂	2	3-Cl	1
3.059	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-Cl	1
3.060	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-Cl	1
3.061	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-Cl	1
3.062	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-Cl	1
3.063	–	–	3-CH ₃	1
3.064	2-F	1	3-CH ₃	1

Szám	X	m	Y	n
3.065	3-F	1	3-CH ₃	1
3.066	4-F	1	3-CH ₃	1
3.067	2-Cl	1	3-CH ₃	1
3.068	3-Cl	1	3-CH ₃	1
3.069	4-Cl	1	3-CH ₃	1
3.070	2-CH ₃	1	3-CH ₃	1
3.071	3-CH ₃	1	3-CH ₃	1
3.072	4-CH ₃	1	3-CH ₃	1
3.073	2-OCH ₃	1	3-CH ₃	1
3.074	3-OCH ₃	1	3-CH ₃	1
3.075	4-OCH ₃	1	3-CH ₃	1
3.076	2-CF ₃	1	3-CH ₃	1
3.077	3-CF ₃	1	3-CH ₃	1
3.078	4-CF ₃	1	3-CH ₃	1
3.079	2,3-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
3.080	2,4-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
3.081	2,5-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
3.082	2,6-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
3.083	3,4-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
3.084	3,5-Cl ₂	2	3-CH ₃	1
3.085	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-CH ₃	1
3.086	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-CH ₃	1
3.087	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-CH ₃	1
3.088	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-CH ₃	1
3.089	-	-	3-OCH ₃	1
3.090	2-F	1	3-OCH ₃	1
3.091	3-F	1	3-OCH ₃	1
3.092	4-F	1	3-OCH ₃	1
3.093	2-Cl	1	3-OCH ₃	1
3.094	3-Cl	1	3-OCH ₃	1
3.095	4-Cl	1	3-OCH ₃	1
3.096	2-CH ₃	1	3-OCH ₃	1
3.097	3-CH ₃	1	3-OCH ₃	1
3.098	4-CH ₃	1	3-OCH ₃	1
3.099	2-OCH ₃	1	3-OCH ₃	1
3.100	3-OCH ₃	1	3-OCH ₃	1
3.101	4-OCH ₃	1	3-OCH ₃	1
3.102	2-CF ₃	1	3-OCH ₃	1
3.103	3-CF ₃	1	3-OCH ₃	1
3.104	4-CF ₃	1	3-OCH ₃	1
3.105	2,3-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1
3.106	2,4-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1
3.107	2,5-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1
3.108	2,6-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1
3.109	3,4-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
3.110	3,5-Cl ₂	2	3-OCH ₃	1
3.111	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-OCH ₃	1
3.112	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-OCH ₃	1
3.113	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-OCH ₃	1
3.114	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-OCH ₃	1
3.115	-	-	3-CF ₃	1
3.116	2-F	1	3-CF ₃	1
3.117	3-F	1	3-CF ₃	1
3.118	4-F	1	3-CF ₃	1
3.119	2-Cl	1	3-CF ₃	1
3.120	3-Cl	1	3-CF ₃	1
3.121	4-Cl	1	3-CF ₃	1
3.122	2-CH ₃	1	3-CF ₃	1
3.123	3-CH ₃	1	3-CF ₃	1
3.124	4-CH ₃	1	3-CF ₃	1
3.125	2-OCH ₃	1	3-CF ₃	1
3.126	3-OCH ₃	1	3-CF ₃	1
3.127	4-OCH ₃	1	3-CF ₃	1
3.128	2-CF ₃	1	3-CF ₃	1
3.129	3-CF ₃	1	3-CF ₃	1
3.130	4-CF ₃	1	3-CF ₃	1
3.131	2,3-Cl ₂	2	3-CF ₃	1
3.132	2,4-Cl ₂	2	3-CF ₃	1
3.133	2,5-Cl ₂	2	3-CF ₃	1
3.134	2,6-Cl ₂	2	3-CF ₃	1
3.135	3,4-Cl ₂	2	3-CF ₃	1
3.136	3,5-Cl ₂	2	3-CF ₃	1
3.137	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-CF ₃	1
3.138	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-CF ₃	1
3.139	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-CF ₃	1
3.140	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-CF ₃	1
3.141	-	-	4-F	1
3.142	2-F	1	4-F	1
3.143	3-F	1	4-F	1
3.144	4-F	1	4-F	1
3.145	2-Cl	1	4-F	1
3.146	3-Cl	1	4-F	1
3.147	4-Cl	1	4-F	1
3.148	2-CH ₃	1	4-F	1
3.149	3-CH ₃	1	4-F	1
3.150	4-CH ₃	1	4-F	1
3.151	2-OCH ₃	1	4-F	1
3.152	3-OCH ₃	1	4-F	1
3.153	4-OCH ₃	1	4-F	1
3.154	2-CF ₃	1	4-F	1

Szám	X	m	Y	n
3.155	3-CF ₃	1	4-F	1
3.156	4-CF ₃	1	4-F	1
3.157	2,3-Cl ₂	2	4-F	1
3.158	2,4-Cl ₂	2	4-F	1
3.159	2,5-Cl ₂	2	4-F	1
3.160	2,6-Cl ₂	2	4-F	1
3.161	3,4-Cl ₂	2	4-F	1
3.162	3,5-Cl ₂	2	4-F	1
3.163	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-F	1
3.164	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-F	1
3.165	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-F	1
3.166	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-F	1
3.167	-	-	4-Cl	1
3.168	2-F	1	4-Cl	1
3.169	3-F	1	4-Cl	1
3.170	4-F	1	4-Cl	1
3.171	2-Cl	1	4-Cl	1
3.172	3-Cl	1	4-Cl	1
3.173	4-Cl	1	4-Cl	1
3.174	2-CH ₃	1	4-Cl	1
3.175	3-CH ₃	1	4-Cl	1
3.176	4-CH ₃	1	4-Cl	1
3.177	2-OCH ₃	1	4-Cl	1
3.178	3-OCH ₃	1	4-Cl	1
3.179	4-OCH ₃	1	4-Cl	1
3.180	2-CF ₃	1	4-Cl	1
3.181	3-CF ₃	1	4-Cl	1
3.182	4-CF ₃	1	4-Cl	1
3.183	2,3-Cl ₂	2	4-Cl	1
3.184	2,4-Cl ₂	2	4-Cl	1
3.185	2,5-Cl ₂	2	4-Cl	1
3.186	2,6-Cl ₂	2	4-Cl	1
3.187	3,4-Cl ₂	2	4-Cl	1
3.188	3,5-Cl ₂	2	4-Cl	1
3.189	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-Cl	1
3.190	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-Cl	1
3.191	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-Cl	1
3.192	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-Cl	1
3.193	-	-	4-Me	1
3.194	2-F	1	4-Me	1
3.195	3-F	1	4-Me	1
3.196	4-F	1	4-Me	1
3.197	2-Cl	1	4-Me	1
3.198	3-Cl	1	4-Me	1
3.199	4-Cl	1	4-Me	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
3.200	2-CH ₃	1	4-Me	1
3.201	3-CH ₃	1	4-Me	1
3.202	4-CH ₃	1	4-Me	1
3.203	2-OCH ₃	1	4-Me	1
3.204	3-OCH ₃	1	4-Me	1
3.205	4-OCH ₃	1	4-Me	1
3.206	2-CF ₃	1	4-Me	1
3.207	3-CF ₃	1	4-Me	1
3.208	4-CF ₃	1	4-Me	1
3.209	2,3-Cl ₂	2	4-Me	1
3.210	2,4-Cl ₂	2	4-Me	1
3.211	2,5-Cl ₂	2	4-Me	1
3.212	2,6-Cl ₂	2	4-Me	1
3.213	3,4-Cl ₂	2	4-Me	1
3.214	3,5-Cl ₂	2	4-Me	1
3.215	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-Me	1
3.216	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-Me	1
3.217	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-Me	1
3.218	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-Me	1
3.219	-	-	4-OCH ₃	1
3.220	2-F	1	4-OCH ₃	1
3.221	3-F	1	4-OCH ₃	1
3.222	4-F	1	4-OCH ₃	1
3.223	2-Cl	1	4-OCH ₃	1
3.224	3-Cl	1	4-OCH ₃	1
3.225	4-Cl	1	4-OCH ₃	1
3.226	2-CH ₃	1	4-OCH ₃	1
3.227	3-CH ₃	1	4-OCH ₃	1
3.228	4-CH ₃	1	4-OCH ₃	1
3.229	2-OCH ₃	1	4-OCH ₃	1
3.230	3-OCH ₃	1	4-OCH ₃	1
3.231	4-OCH ₃	1	4-OCH ₃	1
3.232	2-CF ₃	1	4-OCH ₃	1
3.233	3-CF ₃	1	4-OCH ₃	1
3.234	4-CF ₃	1	4-OCH ₃	1
3.235	2,3-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
3.236	2,4-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
3.237	2,5-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
3.238	2,6-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
3.239	3,4-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
3.240	3,5-Cl ₂	2	4-OCH ₃	1
3.241	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-OCH ₃	1
3.242	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-OCH ₃	1
3.243	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-OCH ₃	1
3.244	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-OCH ₃	1

Szám	X	m	Y	n
3.245	–	–	4-CF ₃	1
3.246	2-F	1	4-CF ₃	1
3.247	3-F	1	4-CF ₃	1
3.248	4-F	1	4-CF ₃	1
3.249	2-Cl	1	4-CF ₃	1
3.250	3-Cl	1	4-CF ₃	1
3.251	4-Cl	1	4-CF ₃	1
3.252	2-CH ₃	1	4-CF ₃	1
3.253	3-CH ₃	1	4-CF ₃	1
3.254	4-CH ₃	1	4-CF ₃	1
3.255	2-OCH ₃	1	4-CF ₃	1
3.256	3-OCH ₃	1	4-CF ₃	1
3.257	4-OCH ₃	1	4-CF ₃	1
3.258	2-CF ₃	1	4-CF ₃	1
3.259	3-CF ₃	1	4-CF ₃	1
3.260	4-CF ₃	1	4-CF ₃	1
3.261	2,3-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
3.262	2,4-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
3.263	2,5-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
3.264	2,6-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
3.265	3,4-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
3.266	3,5-Cl ₂	2	4-CF ₃	1
3.267	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4-CF ₃	1
3.268	2-Cl, 4-CH ₃	2	4-CF ₃	1
3.269	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4-CF ₃	1
3.270	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4-CF ₃	1
3.271	–	–	5-F	1
3.272	2-F	1	5-F	1
3.273	3-F	1	5-F	1
3.274	4-F	1	5-F	1
3.275	2-Cl	1	5-F	1
3.276	3-Cl	1	5-F	1
3.277	4-Cl	1	5-F	1
3.278	2-CH ₃	1	5-F	1
3.279	3-CH ₃	1	5-F	1
3.280	4-CH ₃	1	5-F	1
3.281	2-OCH ₃	1	5-F	1
3.282	3-OCH ₃	1	5-F	1
3.283	4-OCH ₃	1	5-F	1
3.284	2-CF ₃	1	5-F	1
3.285	3-CF ₃	1	5-F	1
3.286	4-CF ₃	1	5-F	1
3.287	2,3-Cl ₂	2	5-F	1
3.288	2,4-Cl ₂	2	5-F	1
3.289	2,5-Cl ₂	2	5-F	1

60

Szám	X	m	Y	n
3.290	2,6-Cl ₂	2	5-F	1
3.291	3,4-Cl ₂	2	5-F	1
3.292	3,5-Cl ₂	2	5-F	1
3.293	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-F	1
3.294	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-F	1
3.295	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-F	1
3.296	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-F	1
3.297	–	–	5-Cl	1
3.298	2-F	1	5-Cl	1
3.299	3-F	1	5-Cl	1
3.300	4-F	1	5-Cl	1
3.301	2-Cl	1	5-Cl	1
3.302	3-Cl	1	5-Cl	1
3.303	4-Cl	1	5-Cl	1
3.304	2-CH ₃	1	5-Cl	1
3.305	3-CH ₃	1	5-Cl	1
3.306	4-CH ₃	1	5-Cl	1
3.307	2-OCH ₃	1	5-Cl	1
3.308	3-OCH ₃	1	5-Cl	1
3.309	4-OCH ₃	1	5-Cl	1
3.310	2-CF ₃	1	5-Cl	1
3.311	3-CF ₃	1	5-Cl	1
3.312	4-CF ₃	1	5-Cl	1
3.313	2,3-Cl ₂	2	5-Cl	1
3.314	2,4-Cl ₂	2	5-Cl	1
3.315	2,5-Cl ₂	2	5-Cl	1
3.316	2,6-Cl ₂	2	5-Cl	1
3.317	3,4-Cl ₂	2	5-Cl	1
3.318	3,5-Cl ₂	2	5-Cl	1
3.319	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-Cl	1
3.320	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-Cl	1
3.321	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-Cl	1
3.322	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-Cl	1
3.323	–	–	5-Me	1
3.324	2-F	1	5-Me	1
3.325	3-F	1	5-Me	1
3.326	4-F	1	5-Me	1
3.327	2-Cl	1	5-Me	1
3.328	3-Cl	1	5-Me	1
3.329	4-Cl	1	5-Me	1
3.330	2-CH ₃	1	5-Me	1
3.331	3-CH ₃	1	5-Me	1
3.332	4-CH ₃	1	5-Me	1
3.333	2-OCH ₃	1	5-Me	1
3.334	3-OCH ₃	1	5-Me	1

Szám	X	m	Y	n
3.335	4-OCH ₃	1	5-Me	1
3.336	2-CF ₃	1	5-Me	1
3.337	3-CF ₃	1	5-Me	1
3.338	4-CF ₃	1	5-Me	1
3.339	2,3-Cl ₂	2	5-Me	1
3.340	2,4-Cl ₂	2	5-Me	1
3.341	2,5-Cl ₂	2	5-Me	1
3.342	2,6-Cl ₂	2	5-Me	1
3.343	3,4-Cl ₂	2	5-Me	1
3.344	3,5-Cl ₂	2	5-Me	1
3.345	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-Me	1
3.346	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-Me	1
3.347	3-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-Me	1
3.348	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-Me	1
3.349	-	-	5-OCH ₃	1
3.350	2-F	1	5-OCH ₃	1
3.351	3-F	1	5-OCH ₃	1
3.352	4-F	1	5-OCH ₃	1
3.353	2-Cl	1	5-OCH ₃	1
3.354	3-Cl	1	5-OCH ₃	1
3.355	4-Cl	1	5-OCH ₃	1
3.356	2-CH ₃	1	5-OCH ₃	1
3.357	3-CH ₃	1	5-OCH ₃	1
3.358	4-CH ₃	1	5-OCH ₃	1
3.359	2-OCH ₃	1	5-OCH ₃	1
3.360	3-OCH ₃	1	5-OCH ₃	1
3.361	4-OCH ₃	1	5-OCH ₃	1
3.362	2-CF ₃	1	5-OCH ₃	1
3.363	3-CF ₃	1	5-OCH ₃	1
3.364	4-CF ₃	1	5-OCH ₃	1
3.365	2,3-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
3.366	2,4-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
3.367	2,5-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
3.368	2,6-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
3.369	3,4-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
3.370	3,5-Cl ₂	2	5-OCH ₃	1
3.371	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-OCH ₃	1
3.372	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-OCH ₃	1
3.373	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-OCH ₃	1
3.374	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-OCH ₃	1
3.375	-	-	5-CF ₃	1
3.376	2-F	1	5-CF ₃	1
3.377	3-F	1	5-CF ₃	1
3.378	4-F	1	5-CF ₃	1
3.379	2-Cl	1	5-CF ₃	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
3.380	3-Cl	1	5-CF ₃	1
3.381	4-Cl	1	5-CF ₃	1
3.382	2-CH ₃	1	5-CF ₃	1
3.383	2-CH ₃	1	5-CF ₃	1
3.384	3-CH ₃	1	5-CF ₃	1
3.385	2-OCH ₃	1	5-CF ₃	1
3.386	3-OCH ₃	1	5-CF ₃	1
3.387	4-OCH ₃	1	5-CF ₃	1
3.388	2-CF ₃	1	5-CF ₃	1
3.389	3-CF ₃	1	5-CF ₃	1
3.390	4-CF ₃	1	5-CF ₃	1
3.391	2,3-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
3.392	2,4-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
3.393	2,5-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
3.394	2,6-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
3.395	3,4-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
3.396	3,5-Cl ₂	2	5-CF ₃	1
3.397	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5-CF ₃	1
3.398	2-Cl, 4-CH ₃	2	5-CF ₃	1
3.399	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5-CF ₃	1
3.400	3-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5-CF ₃	1
3.401	-	-	6-F	1
3.402	2-F	1	6-F	1
3.403	3-F	1	6-F	1
3.404	4-F	1	6-F	1
3.405	2-Cl	1	6-F	1
3.406	3-Cl	1	6-F	1
3.407	4-Cl	1	6-F	1
3.408	2-CH ₃	1	6-F	1
3.409	3-CH ₃	1	6-F	1
3.410	4-CH ₃	1	6-F	1
3.411	2-OCH ₃	1	6-F	1
3.412	3-OCH ₃	1	6-F	1
3.413	4-OCH ₃	1	6-F	1
3.414	2-CF ₃	1	6-F	1
3.415	3-CF ₃	1	6-F	1
3.416	4-CF ₃	1	6-F	1
3.417	2,3-Cl ₂	2	6-F	1
3.418	2,4-Cl ₂	2	6-F	1
3.419	2,5-Cl ₂	2	6-F	1
3.420	2,6-Cl ₂	2	6-F	1
3.421	3,4-Cl ₂	2	6-F	1
3.422	3,5-Cl ₂	2	6-F	1
3.423	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-F	1
3.424	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-F	1

Szám	X	m	Y	n		Szám	X	m	Y	n
3.425	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-F	1	5	3.470	2,4-Cl ₂	2	6-CH ₃	1
3.426	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-F	1		3.471	2,5-Cl ₂	2	6-CH ₃	1
3.427	-	-	6-Cl	1		3.472	2,6-Cl ₂	2	6-CH ₃	1
3.428	2-F	1	6-Cl	1		3.473	3,4-Cl ₂	2	6-CH ₃	1
3.429	3-F	1	6-Cl	1		3.474	3,5-Cl ₂	2	6-CH ₃	1
3.430	4-F	1	6-Cl	1	10	3.475	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-CH ₃	1
3.431	2-Cl	1	6-Cl	1		3.476	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-CH ₃	1
3.432	3-Cl	1	6-Cl	1		3.477	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-CH ₃	1
3.433	4-Cl	1	6-Cl	1		3.478	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-CH ₃	1
3.434	2-CH ₃	1	6-Cl	1		3.479	-	-	6-OCH ₃	1
3.435	3-CH ₃	1	6-Cl	1	15	3.480	2-F	1	6-OCH ₃	1
3.436	4-CH ₃	1	6-Cl	1		3.481	3-F	1	6-OCH ₃	1
3.437	2-OCH ₃	1	6-Cl	1		3.482	4-F	1	6-OCH ₃	1
3.438	3-OCH ₃	1	6-Cl	1		3.483	2-Cl	1	6-OCH ₃	1
3.439	4-OCH ₃	1	6-Cl	1		3.484	3-Cl	1	6-OCH ₃	1
3.440	2-CF ₃	1	6-Cl	1	20	3.485	4-Cl	1	6-OCH ₃	1
3.441	3-CF ₃	1	6-Cl	1		3.486	2-CH ₃	1	6-OCH ₃	1
3.442	4-CF ₃	1	6-Cl	1		3.487	3-CH ₃	1	6-OCH ₃	1
3.443	2,3-Cl ₂	2	6-Cl	1		3.488	4-CH ₃	1	6-OCH ₃	1
3.444	2,4-Cl ₂	2	6-Cl	1		3.489	2-OCH ₃	1	6-OCH ₃	1
3.445	2,5-Cl ₂	2	6-Cl	1	25	3.490	3-OCH ₃	1	6-OCH ₃	1
3.446	2,6-Cl ₂	2	6-Cl	1		3.491	4-OCH ₃	1	6-OCH ₃	1
3.447	3,4-Cl ₂	2	6-Cl	1		3.492	2-CF ₃	1	6-OCH ₃	1
3.448	3,5-Cl ₂	2	6-Cl	1		3.493	3-CF ₃	1	6-OCH ₃	1
3.449	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-Cl	1		3.494	4-CF ₃	1	6-OCH ₃	1
3.450	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-Cl	1	30	3.495	2,3-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
3.451	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-Cl	1		3.496	2,4-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
3.452	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-Cl	1		3.497	2,5-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
3.453	-	-	6-CH ₃	1		3.498	2,6-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
3.454	2-F	1	6-CH ₃	1		3.499	3,4-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
3.455	3-F	1	6-CH ₃	1	35	3.500	3,5-Cl ₂	2	6-OCH ₃	1
3.456	4-F	1	6-CH ₃	1		3.501	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-OCH ₃	1
3.457	2-Cl	1	6-CH ₃	1		3.502	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-OCH ₃	1
3.458	3-Cl	1	6-CH ₃	1		3.503	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-OCH ₃	1
3.459	4-Cl	1	6-CH ₃	1		3.504	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-OCH ₃	1
3.460	2-CH ₃	1	6-CH ₃	1	40	3.505	-	-	6-CF ₃	1
3.461	3-CH ₃	1	6-CH ₃	1		3.506	2-F	1	6-CF ₃	1
3.462	4-CH ₃	1	6-CH ₃	1		3.507	3-F	1	6-CF ₃	1
3.463	2-OCH ₃	1	6-CH ₃	1		3.508	4-F	1	6-CF ₃	1
3.464	3-OCH ₃	1	6-CH ₃	1		3.509	2-Cl	1	6-CF ₃	1
3.465	4-OCH ₃	1	6-CH ₃	1	45	3.510	3-Cl	1	6-CF ₃	1
3.466	2-CF ₃	1	6-CH ₃	1		3.511	4-Cl	1	6-CF ₃	1
3.467	3-CF ₃	1	6-CH ₃	1		3.512	2-CH ₃	1	6-CF ₃	1
3.468	4-CF ₃	1	6-CH ₃	1		3.513	3-CH ₃	1	6-CF ₃	1
3.469	2,3-Cl ₂	2	6-CH ₃	1		3.514	4-CH ₃	1	6-CF ₃	1

Szám	X	m	Y	n
3.515	2-OCH ₃	1	6-CF ₃	1
3.516	3-OCH ₃	1	6-CF ₃	1
3.517	4-OCH ₃	1	6-CF ₃	1
3.518	2-CF ₃	1	6-CF ₃	1
3.519	3-CF ₃	1	6-CF ₃	1
3.520	4-CF ₃	1	6-CF ₃	1
3.521	2,3-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
3.522	2,4-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
3.523	2,5-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
3.524	2,6-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
3.525	3,4-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
3.526	3,5-Cl ₂	2	6-CF ₃	1
3.527	2-CH ₃ , 4-Cl	2	6-CF ₃	1
3.528	2-Cl, 4-CH ₃	2	6-CF ₃	1
3.529	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	6-CF ₃	1
3.530	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	6-CF ₃	1
3.531	–	–	3,5-Cl ₂	1
3.532	2-F	1	3,5-Cl ₂	1
3.533	3-F	1	3,5-Cl ₂	1
3.534	4-F	1	3,5-Cl ₂	1
3.535	2-Cl	1	3,5-Cl ₂	1
3.536	3-Cl	1	3,5-Cl ₂	1
3.537	4-Cl	1	3,5-Cl ₂	1
3.538	2-CH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
3.539	3-CH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
3.540	4-CH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
3.541	2-OCH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
3.542	3-OCH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
3.543	4-OCH ₃	1	3,5-Cl ₂	1
3.544	2-CF ₃	1	3,5-Cl ₂	1
3.545	3-CF ₃	1	3,5-Cl ₂	1
3.546	4-CF ₃	1	3,5-Cl ₂	1
3.547	2,3-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
3.548	2,4-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
3.549	2,5-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
3.550	2,6-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
3.551	3,4-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
3.552	3,5-Cl ₂	2	3,5-Cl ₂	1
3.553	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,5-Cl ₂	1
3.554	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,5-Cl ₂	1
3.555	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,5-Cl ₂	1
3.556	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,5-Cl ₂	1
3.557	–	–	3-Cl, 5-F	1
3.558	2-F	1	3-Cl, 5-F	1
3.559	3-F	1	3-Cl, 5-F	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
3.560	4-F	1	3-Cl, 5-F	1
3.561	2-Cl	1	3-Cl, 5-F	1
3.562	3-Cl	1	3-Cl, 5-F	1
3.563	4-Cl	1	3-Cl, 5-F	1
3.564	2-CH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
3.565	3-CH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
3.566	4-CH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
3.567	2-OCH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
3.568	3-OCH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
3.569	4-OCH ₃	1	3-Cl, 5-F	1
3.570	2-CF ₃	1	3-Cl, 5-F	1
3.571	3-CF ₃	1	3-Cl, 5-F	1
3.572	4-CF ₃	1	3-Cl, 5-F	1
3.573	2,3-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
3.574	2,4-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
3.575	2,5-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
3.576	2,6-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
3.577	3,4-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
3.578	3,5-Cl ₂	2	3-Cl, 5-F	1
3.579	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-Cl, 5-F	1
3.580	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-Cl, 5-F	1
3.581	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-Cl, 5-F	1
3.582	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-Cl, 5-F	1
3.583	–	–	3-F, 5-Cl	1
3.584	2-F	1	3-F, 5-Cl	1
3.585	3-F	1	3-F, 5-Cl	1
3.586	4-F	1	3-F, 5-Cl	1
3.587	2-Cl	1	3-F, 5-Cl	1
3.588	3-Cl	1	3-F, 5-Cl	1
3.589	4-Cl	1	3-F, 5-Cl	1
3.590	2-CH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
3.591	3-CH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
3.592	4-CH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
3.593	2-OCH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
3.594	3-OCH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
3.595	4-OCH ₃	1	3-F, 5-Cl	1
3.596	2-CF ₃	1	3-F, 5-Cl	1
3.597	3-CF ₃	1	3-F, 5-Cl	1
3.598	4-CF ₃	1	3-F, 5-Cl	1
3.599	2,3-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
3.600	2,4-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
3.601	2,5-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
3.602	2,6-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
3.603	3,4-Cl ₂	2	3-F, 5-Cl	1
3.604	3,5-Cl ₂	2	3-F, 5-C	1

Szám	X	m	Y	n
3.605	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3-F, 5-Cl	1
3.606	2-Cl, 4-CH ₃	2	3-F, 5-Cl	1
3.607	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3-F, 5-Cl	1
3.608	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3-F, 5-Cl	1
3.609	–	–	3,5,6-F ₃	1
3.610	2-F	1	3,5,6-F ₃	1
3.611	3-F	1	3,5,6-F ₃	1
3.612	4-F	1	3,5,6-F ₃	1
3.613	2-Cl	1	3,5,6-F ₃	1
3.614	3-Cl	1	3,5,6-F ₃	1
3.615	4-Cl	1	3,5,6-F ₃	1
3.616	2-CH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
3.617	3-CH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
3.618	4-CH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
3.619	2-OCH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
3.620	3-OCH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
3.621	4-OCH ₃	1	3,5,6-F ₃	1
3.622	2-CF ₃	1	3,5,6-F ₃	1
3.623	3-CF ₃	1	3,5,6-F ₃	1
3.624	4-CF ₃	1	3,5,6-F ₃	1
3.625	2,3-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
3.626	2,4-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
3.627	2,5-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
3.628	2,6-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
3.629	3,4-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
3.630	3,5-Cl ₂	2	3,5,6-F ₃	1
3.631	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,5,6-F ₃	1
3.632	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,5,6-F ₃	1
3.633	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,5,6-F ₃	1
3.634	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,5,6-F ₃	1
3.635	–	–	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.636	2-F	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.637	3-F	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.638	4-F	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.639	2-Cl	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.640	3-Cl	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.641	4-Cl	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.642	2-CH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.643	3-CH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.644	4-CH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.645	2-OCH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.646	3-OCH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.647	4-OCH ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.648	2-CF ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.649	3-CF ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	X	m	Y	n
3.650	4-CF ₃	1	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.651	2,3-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.652	2,4-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.653	2,5-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.654	2,6-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.655	3,4-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.656	3,5-Cl ₂	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.657	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.658	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.659	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.660	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,5-(CH ₃) ₂	1
3.661	–	–	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.662	2-F	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.663	3-F	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.664	4-F	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.665	2-Cl	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.666	3-Cl	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.667	4-Cl	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.668	2-CH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.669	3-CH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.670	4-CH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.671	2-OCH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.672	2-OCH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.673	4-OCH ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.674	2-CF ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.675	3-CF ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.676	4-CF ₃	1	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.677	2,3-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.678	2,4-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.679	2,5-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.680	2,6-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.681	3,4-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.682	3,5-Cl ₂	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.683	2-CH ₃ , 4-Cl	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.684	2-Cl, 4-CH ₃	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.685	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.686	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	5,6-(CH ₃) ₂	1
3.687	–	–	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.688	2-F	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.689	3-F	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.690	4-F	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.691	2-Cl	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.692	3-Cl	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.693	4-Cl	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.694	2-CH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1

Szám	X	m	Y	n
3.695	3-CH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.696	4-CH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.697	2-OCH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.698	3-OCH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.699	4-OCH ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.700	2-CF ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.701	3-CF ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.702	4-CF ₃	1	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.703	2,3-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.704	2,4-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.705	2,5-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.706	2,6-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.707	3,4-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.708	3,5-Cl ₂	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.709	2-CH ₃ , 4-Cl	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.710	2-Cl, 4-CH ₃	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.711	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.712	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	3,4-(CH ₃) ₂	1
3.713	-	-	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.714	2-F	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.715	3-F	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.716	4-F	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.717	2-Cl	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.718	3-Cl	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.719	4-Cl	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.720	2-CH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.721	3-CH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.722	4-CH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.723	2-OCH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.724	3-OCH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.725	4-OCH ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.726	2-CF ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.727	3-CF ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.728	4-CF ₃	1	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.729	2,3-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.730	2,4-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.731	2,5-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.732	2,6-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.733	3,4-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.734	3,5-Cl ₂	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.735	2-CH ₃ , 4-Cl	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.736	2-Cl, 4-CH ₃	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.737	2-CF ₃ , 4-CH ₃	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1
3.738	2-CH ₃ , 4-CF ₃	2	4,6-(OCH ₃) ₂	1

A (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észter-származékok értékes intermedierek, különösen az (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észter E-oximéterek szintézisének, amelyeket a növényvédelemben bomba-ölőszerként alkalmazunk (lásd az EP-A 253 213 és EP-A 254 426 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést).

Az (I) általános képletű végtermékek előállíthatók úgy, hogy a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észter-származékokat O-metil-hidroxil-aminnal vagy annak egy savaddíciós sójával reagáltatjuk, amikor is az így keletkező E/Z-izomerelegyet a Z-izomernek az E-izomerré való további átalakítása céljából egyidejűleg vagy azt követően savval kezeljük.

10. példa

(Intermedierek)

10a példa

20 2-[(2-Metil-fenoxi)-metil]-benzoesav

160 g (1,48 mól) o-krezol, 106 g 85 tömeg%-os vizes kálium-hidroxid oldat és 1,5 l xilol elegyét a víz folyamatos eltávolításával, visszacsépegő hűtő alkalmazásával forraljuk. Ezután 100 °C-ra hűtjük a reakcióelegyet, és ezen a hőmérsékleten 195 g (1,45 mól) ftaliddal és 57 ml N,N-dimetil-formamiddal elegyítjük. Az így kapott keveréket még 15 órán át tartjuk 100 °C-on, majd 20 °C és 25 °C közé hűtjük, 2x2 l vízzel extraháljuk, és utána 140 ml 38 tömeg%-os vizes sósavoldatot adunk hozzá. A képződött kristályokat leszűrjük, 500 ml vízzel mossuk, és szárítjuk. Tisztítás céljából a terméket 550 ml meleg acetonban oldjuk, és 3 l víz hozzáadásával újból kicsapjuk.

35 Kitermelés 85%.

Olvadáspont: 154 °C.

Az ¹H-NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 2,39 ppm (szingulett, 3H); 5,38 ppm (szingulett, 2H); 6,9–8,2 ppm (multiplett, 8H).

10b példa

2-[(2-Metil-fenoxi)-metil]-benzoesav-metil-észter

24,3 g (0,1 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoesav 100 ml metanollal készített oldatához 12,5 g (0,1 mól) szulfinil-kloridot csepegtetünk. Az elegyet 4,5 órán át 20–25 °C-on tartjuk, majd az oldószert eltávolítjuk.

Kitermelés : 89%.

50 Olvadáspont: 51 °C.

Az ¹H-NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 2,4 ppm (szingulett, 3H); 3,98 ppm (szingulett, 3H); 5,58 ppm (szingulett 2H); 6,95–8,05 ppm (multiplett, 8H).

11. példa

2-[(2-Metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter

a) reakciólépés

60 Száraz lombikban 64 ml (0,9 mól) dimetil-szulfoksi-

dot és 8,6 g (0,12 mól) nátrium-metanolátot elegyítünk. A reakcióelegyet 65 °C-ra melegítjük, és 2 óra elteltével ezen a hőmérsékleten 20,5 g (0,08 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoesav-metil-észter 64 ml dimetil-szulfoxiddal készített oldatát adjuk hozzá. Az elegyet 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten további mintegy 15 órán át keverjük, majd az oldószert vákuumban lepároljuk, és a maradékot jeges vízbe öntjük. A vizes fázis ecetsavval pH = 2-re való savanyítása után kristályok képződnek, amelyeket leszűrünk, egymás után telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, vízzel és diizopropil-éterrel mosunk és megszáritunk.

Kitermelés 77% 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]- ω -(metil-szulfonil)-acetofenon.

Az ¹H-NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 2,3 ppm (szingulett, 3H); 2,8 ppm (szingulett, 3H); 4,4 ppm (kvadruplett, 2H); 5,4 ppm (szingulett, 2H); 6,9–8,0 ppm (multipllett, 8H).

b) és c) reakciólépések

11.1 változat

24,1 g (79,8 mmól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]- ω -(metil-szulfonil)-acetofenon 400 ml acetonnal készített szuszpenziójához 12,6 g (44 mmól) 5,5-dibrom-3,3-dimetil-hidantoin adunk. 20 °C és 25 °C között végzett 30 perc keverés után vákuumban lepároljuk az oldószert, és a maradékhoz 500 ml metanolt és 40 ml tömény vizes sósavoldatot adunk. Ezután 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten további 20 órán keresztül keverjük az elegyet, majd az oldószert vákuumban lepároljuk, és a maradékhoz 500 ml jéghideg vizet adunk. A vizes fázist 3×150 ml metilén-dikloriddal extraháljuk, majd az egyesített extraktumokat a termékre a szokásos módon feldolgozzuk. Így sűrűn folyó olajat kapunk, amely lassan kristályosodik.

Kitermelés: 85%.

11.2 változat

36 g (0,2 mól) 30 tömeg%-os nátrium-metanolát oldat és 150 ml metanol elegyéhez szobahőmérsékleten 30,2 g (0,1 mól) 2-[(metil-fenoxi)-metil]- ω -(metil-szulfonil)-acetofenont adunk. Ezután 20 °C hőmérsékleten 50 ml metanolban oldott 19,8 g (0,124 mól) brómot csepegtetünk az elegyhez. Ennek befejezte után 20 °C-on 30 percig keverjük az elegyet, majd 20 ml tömény vizes sósavoldatot csepegtetünk hozzá. Ezután visszacsépeggő hűtő alkalmazásával az elegyet 30 percig forraljuk (körülbelül 65 °C-on). Lehűtés után a reakcióelegyhez 500 ml etil-acetátot adunk, és 2×100 ml vízzel mossuk. A szerves fázist nátrium-szulfáton szárítjuk és betöményítjük. A nyersterméket 300 g szilikagéllal töltött oszlopon végzett kromatográfiával tisztítjuk, eluensként hexán : etil-acetát 20:1 elegyet használva.

Kitermelés 54% színtelen kristály.

Az ¹H-NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 2,3 ppm (szingulett, 3H; metil); 3,97 ppm (szingulett, 3H; metoxi); 5,2 ppm (szingulett, 2H; metilén); 6,8–7,9 ppm (multipllett, 8H; aromás protonok).

12. példa

(A technika mai állása szerinti összehasonlító példák.)

12.1 példa

2-[(2-Metil-fenoxi)-metil]-bróm-benzol Grignard-reakciója metil-oxalil-imidazollal (lásd az EP-A 280 185 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést).

200 ml tetrahydrofuranban oldott 110,8 g (0,4 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-bróm-benzol 10,4 g (0,4 mól) magnéziumforgáccsal reagáltatunk. Ezután az így kapott Grignard-vegyületet –78 °C hőmérsékleten 61,6 g (0,4 mól) metil-oxalil-imidazol 500 ml tetrahydrofuranal készített oldatába csepegtetjük. Miután a reakcióelegy 20–25 °C-ra melegedett, még további körülbelül 15 órán át keverjük, majd 800 ml jeges vízhez öntjük. Az oldatot 3×200 ml dietil-éterrel extraháljuk, majd az egyesített éteres fázist semlegesre mossuk, szárítjuk és betöményítjük. A nyersterméket 190 g szilikagéllal töltött oszlopon végzett kromatográfiával tisztítjuk, eluensként ciklohexán : etil-acetát 9:1 elegyet használva.

Kitermelés 37,8%.

12.2. példa

2-[(2-Metil-fenoxi)-metil]-benzoi-cianid átalakítása nátrium-bromidos katalízissal (lásd az US-A 4 234 739 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentést).

Egy 19,6 ml 85 tömeg%-os kénsavoldatból és 1,09 g (0,01 ml) nátrium-bromidból álló elegyhez 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten 20,5 g (81 mmól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoi-cianid 80 ml metilén-dikloriddal készített oldatát csepegtetjük. Az elegyhez ezután 40 °C-on 38,9 ml (0,95 mól) metanolt adunk, és ezen a hőmérsékleten még 3 órán át keverjük. Az akkor vett minta nagynyomású folyadékkromatográfiás (HPLC) analízise azt mutatja, hogy nem 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter, hanem teljes egészében 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoesav-metil-észter keletkezett.

180 ml víz hozzáadása után a kapott elegyet 3×50 ml metilén-dikloriddal extraháljuk, majd az egyesített szerves fázist a keletkezett termékre a szokásos módon feldolgozzuk.

Az ¹H-NMR spektrum adatai [deuterokloroform, tetrametil-szilán (TMS) belső standard]: 2,33 ppm (szingulett, 3H); 3,87 ppm (szingulett, 3H); 5,48 ppm (szingulett, 2H); 6,83–6,01 ppm (multipllett, 8H).

A (VII d) általános képletű aril-glioxilsav-észterek, képletében Ar fenil- vagy naftilcsoportot jelent, amely csoportok még további 1–4, az alábbiakból választható szubsztituenssel is szubsztituálva lehetnek: halogénatomok, alkil-, halogénezett alkil-, alkoxi-, halogénezett alkoxi-, alkoxi-alkil-csoportok, valamint fenil-, fenoxi-, benzil-oxi-, naftoxi-, fenoxi-alkil-, benzil-oxi-alkil- és naftoxi-alkil-csoportok, amely utóbbi hét szubsztituens csak egyszer fordulhat elő, és még 1–3 további szubsztituens tartalmazhat a következőkből: halogénatom, alkil-, alkoxi-, fenil-, fenoxicsoport és

ezenkívül annyi halogénatom, ahány további szubsztituálható szénatom van jelen.

Az irodalomban különböző eljárásokat ismertetnek az aromás α -ketokarbonsav-észterek előállítására.

Az Angew. Chemie 68, 430 (1956), Angew. Chemie 94, 1 (1982), Org. Synth. 24, 16 (1944) valamint a J. Org. Chem. 29, 278 (1964)-ben módszereket írnak le, amelyek szerint benzoil-cianidokat tömény ásványi savakkal hidrolizálnak, és a keletkező ketokarbonsavakat fenil-glioxilsav-észterekké alakítják át, amikor is azonban nagy mennyiségű melléktermék, különösen benzoessav-észterek is keletkeznek a [C] reakcióvázlat szerint.

Az US-A 234 739 számú amerikai egyesült államokbeli nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentésből, a DE-A 2 708 189 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi iratból és a Tetrah. Lett., 3539 (1980)-ból nyert ismeretek szerint a benzoessav-észterek képződését sok esetben messzemenően vissza lehet szorítani halogénid-adagolással.

Ismeretes ezenkívül, hogy benzoil-cianidokat vagy a (IX) általános képletű megfelelő terc-butil-keto-amidokká lehet átalakítani a Ritter-reakcióval (lásd az EP-A 034 240 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést) vagy a (X) általános képletű N-acilketokarbonsavamidokká (lásd az EP-A 35 707 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést).

Mindkét vegyületféleséget azután át lehet alakítani ketokarbonsavakká és ketokarbonsav-észterekké a [D] reakcióvázlat szerint.

Ezek az eljárások azonban nem alkalmasak a (VIIa) általános képletű α -ketokarbonsav-észterek előállítására.

Kísérleteink során új eljárást dolgoztunk ki a (VIIa) általános képletű aril-glioxilsav-észter-származékok előállítására, amelynek lényege, hogy

a) (VIb) általános képletű acil-cianidokat hidrogén-kloriddal és terc-butil-metil-éterrel reagáltatunk, és

b) kívánt esetben a melléktermékként keletkező (VIIe) általános képletű aril-glioxilsav-amidokat, ahol R hidrogénatomot vagy acil-csoportot jelent, savanyú körülmények között metanol jelenlétében hidrolizáljuk, és

c) kívánt esetben a melléktermékként keletkező (VIIIf) általános képletű aril-glioxilsav-észter-dimetilketálokat hidrolizáljuk.

Az intermedier (VIIa') általános képletű új o-(fenoxi-metil)-glioxilsav-észter-származékok képletében a szubsztituensek jelentése a következő:

X', Y halogénatom, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport:

m 0 és 4 közötti egész szám; és

n 0 és 3 közötti egész szám,

azzal a fenntartással, hogy n jelentése csak akkor lehet 0, ha X jelentése 2-klór-, 2-fluoratom, 2-metil-, 4-metil-, 4-terc-butil-, 2-metoxi- vagy 2-trifluor-metil-csoport és m jelentése 0 vagy 1, vagy X' jelentése 2,4-diklór- vagy 4-klór-2-metil-csoport és m jelentése 2.

A kiindulási anyagként szolgáló (VI') általános képletű acil-cianidokat például a [J] reakcióvázlat sze-

rint, ahol Ph adott esetben szubsztituált fenil- vagy naftil-csoportot és R valamilyen szubsztituenszt jelent, állíthatjuk elő, amelynek egyes reakciólépései önmagukban ismertek.

Ennek az eljárásnak az első lépésében (II') általános képletű fenolokat, bifenolokat vagy naftolokat (III') általános képletű laktonekkel, előnyösen bázikus reakciókörülmények között, reagáltatunk (lásd például Coll. Czech. Chem. Commun. 32, 3448 (1967)). Az így kapott (IV'') általános képletű o-(fenoxi-metil)-benzoessav-származékokat célszerűen azok (V') általános képletű savkloridjaikká alakítjuk át (lásd Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 16. kiadás, Berlin 1986, 423 f. oldal) és ezekből a megfelelő (VI') általános képletű acil-cianidokat állítjuk elő (lásd az 1.2 és 1.3 példákat is).

Az eljárás (a) reakciólépését rendszerint vízmentes közegben, terc-butil-metil-éter főlegében, kívánt esetben inert oldó- vagy hígítószer, például klórozott szénhidrogén, így metilén-diklorid, kloroform, széntetraklorid és etilén-diklorid, vagy aromás szénhidrogén, így toluol vagy o-, m-, p-xilol jelenlétében végezzük. Előnyösen terc-butil-metil-éterben dolgozunk.

A hidrogén-kloridot célszerűen gáz alakban vezetjük a (VI') általános képletű acil-cianidok oldatába.

Általában minden reakciópartnert legalább sztöchiometrikus arányban alkalmazunk. Különösen előnyösek a (VI') általános képletű vegyület mennyiségére vonatkoztatott alábbi mennyiségi viszonyok:

2-20-szoros, különösen 8-12-szeres sósavmennyiség;

3-15-szörös inert oldószermennyiség;

4-15-szörös mennyiségű metil-terc-butil-éter.

Amennyiben oldószer nélkül, csak terc-butil-metil-éterben dolgozunk, úgy ez nagyobb feleslegben is jelen lehet.

Kívánt esetben a reakciót ecetsavanhidrid jelenlétében is végrehajthatjuk. Az ecetsavanhidrid mennyisége nem kritikus; ezért célszerűen a (VIb) általános képletű vegyület mennyiségére vonatkoztatott 2-szeres moláris főlegleg terjedő mennyiségekkel dolgozunk.

Általában légköri nyomáson dolgozunk, amikor is -20 °C és 60 °C közötti, különösen -5 °C és 30 °C közötti reakció-hőmérséklet ajánlott.

Melléktermékként (VIIe) általános képletű aril-glioxilsav-amidok is képződhetnek. Ezeket, kívánt esetben, savas körülmények között metanol jelenlétében hidrolizálhatjuk [(b) reakciólépés], ahol savként előnyösen erős ásványi savak, különösen a sósav és kénsav jönnek számításba.

Az (a) reakciólépés nyers termék-elegyét előnyösen izolálás nélkül vagy izolálás után inert szerves oldó-, hígítószerben hidrolizáljuk, miként az (a) lépénél megadtuk. A (b) reakciólépésnél a (VI') általános képletű vegyületre vonatkoztatott következő mennyiségi viszonyok különösen előnyösek:

3-10-szeres mennyiségű metanol;

1-15-szörös, különösen 3-10-szeres mennyiségű sósav vagy kénsav.

Általában ennél a reakciólépésnél is légköri nyo-

másnál dolgozunk, amikor is -20°C és 100°C közötti, különösen 20°C és 80°C közötti reakció-hőmérséklet ajánlott.

A (b) reakciólépés körülményei között melléktermékként kis mennyiségben keletkezhetnek a megfelelő (VIIb) általános képletű aril-glioxilsav-észter-dimetilketálok. Ezeket kívánt esetben elhidrolizálhatjuk a (VIIa) általános képletű aril-glioxilsav-észterekké.

A hidrolízist rendszerint savas körülmények között végezzük, amikor is célszerűen, miként az (a) reakciólépésnél megadtuk, inert oldó- vagy hígítószerben, előnyösen metilén-dikloridban, etilén-dikloridban vagy toluolban dolgozunk. Egészen különösen előnyös a reakciónak vizes savoldatból és egy szerves oldószerből álló kétfázisú rendszerben való végrehajtása.

Savként alkalmazhatunk szerves savakat, így ecetsavat, trifluor-ecetsavat és p-toluolszulfonsavat, valamint ásványi savakat, így sósavat, kénsavat és foszforsavat, amikor is előnyös a sósav és kénsav. Szokásosan ajánlott a savak 2–12 normál oldatának az alkalmazása.

A sav mennyisége általában a (VI') általános képletű vegyület mennyiségére vonatkoztatott 10–500 mól%.

Normál esetben atmoszferikus nyomásnál dolgozunk, amikor is -20°C és 80°C közötti, különösen 0°C és 40°C közötti reakció-hőmérséklet ajánlatos.

Az eljárást folyamatosan és szakaszosan is elvégezhetjük. A folyamatos munkamódnál a reakciópartneret például csőreaktoron vagy keverős reaktor-kaszádón vezetjük át.

A (VIIa) általános képletű aril-glioxilsav-észtereket jó kitermeléssel és kitűnő tisztaságban kapjuk.

Az előállítás leírt módja eredményesen alkalmazható minden, a meghatározás szerinti (VIIa) általános képletű aril-glioxilsav-észter szintézisére, mindenképp az olyan vegyületekre, amelyekben Ar olyan fenil- vagy naftil-csoportot jelent, amelyek még a következő csoportok közül 1–4 szubsztituenssel szubsztituálva lehetnek:

1–3 halogénatommal, így fluor-, klór-, bróm- és jódatommal, különösen fluor- és klóratommal;
1–3 elágazó vagy el nem ágazó alkilcsoporttal, különösen 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, így metil-, etil-, propil-, izopropil- és butilcsoporttal;
1–3 részlegesen vagy teljesen halogénezett alkilcsoporttal, különösen 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, így fluor-metil-, klór-metil-, trifluor-metil-, triklór-metil-, 1,1,2-triklór-etil- és pentaklór-etil-csoporttal;
1–3 elágazó vagy el nem ágazó alkoxi-csoporttal, különösen 1–4 szénatomos alkoxi-csoporttal, így metoxi-, etoxi-, propoxi-, izopropoxi- és butoxi-csoporttal;
1–3 részlegesen vagy teljesen halogénezett alkoxi-csoporttal, különösen
1–4 szénatomos alkoxi-csoporttal, így trifluor-metoxi- és triklór-metoxi-csoporttal;
1–3 elágazó vagy el nem ágazó alkoxi-alkil-csoporttal, különösen (1–4 szénatomos alkoxi)-(1–4 szénatomos alkil)-csoporttal, így metoxi-metil-, etoxi-metil-, propoxi-metil-, butoxi-metil-, metoxi-etil-, etoxi-etil-, propoxi-etil- és butoxi-etil-csoporttal;

fenil-, fenoxi-, benzil-oxi-, naftoxi-, fenoxi-alkil-csoporttal, különösen fenoxi-(1–4 szénatomos alkil)-csoporttal, így fenoxi-metil- és fenoxi-etil-csoporttal, (benzil-oxi)-alkil-, különösen (benzil-oxi)-(1–4 szénatomos alkil)-csoporttal, így (benzil-oxi)-metil- és (benzil-oxi)-etil-csoporttal, vagy naftoxi-alkil-, különösen naftoxi-(1–4 szénatomos alkil)-csoporttal, így naftoxi-metil- és naftoxi-etil-csoporttal, ahol az utóbbi hét szubsztituens még 1–3, az alábbiak közül választható csoporttal lehet szubsztituálva: három halogénatommal, miként fent megadtuk, különösen fluor- és klóratommal, három alkilcsoporttal, különösen 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, miként fent megadtuk, három alkil-csoporttal, különösen 1–4 szénatomos alkoxi-csoporttal, miként fent megadtuk, egy fenil- és egy fenoxi-csoporttal és ezenkívül még annyi halogénatommal, a fent megadottak szerint különösen fluor- és klóratommal, ahány szubsztituálható szénatom rendelkezésre áll.

Különösen jól alkalmazhatók az olyan (VIIa) általános képletű vegyületek, amelyeknél Ar olyan fenil-csoportot jelent, amely alkil-, alkoxi-, fenoxi-, benzil-oxi- és fenoxi-metil-csoporttal van szubsztituálva, és ahol az aromás szubsztituensek még további olyan X és Y csoporttal lehetnek szubsztituálva, amelyek jelentése a következő lehet:

halogénatom, így fluor-, klór-, bróm- és jódatom, különösen fluor- és klóratom;
elágazó vagy el nem ágazó 1–4 szénatomos alkil-csoport, így metil-, etil-, izopropil- és butil-csoport, különösen metil- és etil-csoport;
elágazó vagy el nem ágazó 1–4 szénatomos alkoxi-csoport, így metoxi-, etoxi-, izopropoxi-, propoxi- és butoxi-csoport; trifluor-metil-csoport.

Különösen előnyös (VIIa) általános képletű aril-glioxilsav-észter-származékok láthatók az 1. táblázatban.

Újak azok a (VIIa') általános képletű o-fenoxi-metil-glioxilsav-észter-származékok, amelyek képletében a szubsztituensek jelentése a következő:

X', Y halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport;
m 0 és 4 közötti egész szám; és
n 0 és 3 közötti egész szám,
azzal a fenntartással, hogy n jelentése csak akkor lehet 0, ha X jelentése 2-klór-, 2-fluoratom, 2-metil-, 4-metil-, 4-terc-butil-, 2-metoxi- vagy 2-trifluor-metil-csoport és m jelentése 0 vagy 1, vagy X' jelentése 2,4-diklór- vagy 4-klór-2-metil-csoport és m jelentése 2.

A (VIIa) és (VIIa') általános képletű aril-glioxilsav-észterek értékes intermedierek, különösen az (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észter E-oximéterek szintézisének, amelyek a növényvédelemben, előnyösen mint gombaölő-szerek nyernek alkalmazást (lásd az EP-A 253 213 és EP-A 254 426 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentést).

Az (I) általános képletű végtermékeket előállíthatjuk úgy, hogy a (VIIa) általános képletű aril-glioxilsav-észtereket, adott esetben a (VIIb) általános képletű dimetil-ketál-származékokkal együtt nyerstermék-elegyként O-metil-hidroxil-aminnal vagy annak egy

savaddíciós sójával reagáltatjuk, amikor is az így kapott E/Z izomerek elegyét a Z-izomer E-izomerré való messzemenő átalakítása érdekében egyidejűleg vagy azt követően savval kezeljük.

13. példa

(1. intermediér)

1-Naftil-oxo-nitril

127 g (0,66 mól) 1-naftoil-kloridból, 36 g (0,73 mól) nátrium-cianidból, 0,2 g (0,6 mól) (tetrabutil-ammónium)-bromidból, 200 ml vízből és 300 ml etilén-dikloridból álló elegyet 2 órán keresztül gyorsan keverünk, közben a hőmérsékletet jeges vízzel való hűtéssel 40 °C alatt tartjuk. A reakcióelegy feldolgozása az 1.3 példában leírtakhoz hasonlóan történik. Kitermelés 55%.

Olvadáspont: 90–91 °C.

14. példa

(2. intermediér)

2-Fenil-benzoil-klorid

19,8 g (0,1 mól) 2-fenil-benzoesav, 10,3 g (0,13 mól) piridin és 100 ml dietil-éter elegyéhez 0 °C és 5 °C közötti hőmérsékleten 15,5 g (0,13 mól) szulfínil-kloridot csepegtetünk. 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten végzett körülbelül 15 órás keverés után a reakcióelegyet a termékre a szokásos módon feldolgozzuk.

Kitermelés 23,4 g nyerste termék.

15. példa

(3. intermediér)

2-Fenil-benzoil-cianid

23,4 g (0,108 mól) 2-fenil-benzoil-klorid, 190 ml metilén-diklorid, 5,8 g (0,119 mól) nátrium-cianid, 0,1 g (0,3 mmól) (tetrabutil-ammónium)-bromid és 75 ml víz elegyét 20 °C hőmérsékleten (jeges fürdő!) 3 órán át keverjük, majd vízzel mossuk, és a termékre a szokásos módon feldolgozzuk.

Kitermelés 89%.

16. példa

2-[(2-Metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter

60 g (0,2 mól) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-benzoil-cianidot szuszpenzálunk 150 ml metil-terc-butil-éter és 20 g (0,2 mól) ecetsavanhidrid elegyében. A reakcióelegyet –5 °C-ra lehűtjük, majd –5 °C és 5 °C közötti hőmérsékleten telítésig hidrogén-klorid gázt vezetünk bele, és azután megszüntetjük a hűtést. Az elegyet 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten még 20 órán át keverjük, és utána 50 ml metanolt adunk hozzá. Ezután visszacsépegető hűtő alkalmazásával 10 órán keresztül forraljuk az elegyet, majd az oldószert vákuumban lepároljuk. Az így kapott maradékot 200 ml vízben oldjuk, és a vizes fázist 300 ml metil-terc-butil-éterrel extraháljuk. Az éteres fázist ezután 3×50 ml vízzel mossuk és betöményítjük. A maradékhoz 120 ml metilén-dikloridot és 40 ml tömény sósavat adunk, utána az elegyet 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten körülbe-

lül 15 órán át gyorsan keverjük. A fázisok elválasztása után a szerves fázist egymás után tömény vizes nátrium-karbonát oldattal és vízzel mossuk, majd betöményítjük.

5 Kitermelés 59 g nyerste termék, amely gázkromatográfiás analízis szerint 84 mól%-ban tartalmazza a kívánt terméket.

A 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter ¹H-NMR spektrumának adatai (deuterokloroform, TMS belső standard): 2,3 ppm (szingulett, 3H); 3,80 ppm (szingulett, 3H); 5,40 ppm (szingulett, 2H); 6,90 ppm (triplett, 2H); 7,15 ppm (triplett, 2H); 7,45 ppm (triplett, 1H); 7,65 ppm (triplett, 1H); 7,80 ppm (duplett, 2H).

17. példa

2-Naftil-glioxilsav-metil-észter

Egy 30 g a 13. példa szerint előállított 1-naftil-oxo-nitrilből, 17 g ecetsavanhidridből és 80 ml metilén-terc-butil-éterből álló elegybe 0 °C és 5 °C közötti hőmérsékleten keverés közben telítésig száraz hidrogén-klorid gázt vezetünk. Ezután 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten még 10 órán át keverjük az elegyet, amikor homogén oldat képződik. 200 ml, metanol hozzáadása után a kapott keveréket visszacsépegető hűtő alkalmazásával 10 órán át forraljuk, majd csökkentett nyomásnál betöményítjük. A maradékot 300 ml metil-terc-butil-éterben oldjuk, és az oldatot 2×200 ml vízzel mossuk, megszáritjuk és betöményítjük.

Kitermelés 34 g olajos elegy, amely gázkromatográfiás analízis szerint 58 mól%-ban a kívánt termékből és 32 mól%-ban 1-naftil-glioxilsav-metil-észter-dimetil-ketálból áll.

18. példa

1-Bifenilil-glioxilsav-metil-észter

20 g (97 mmól) 2-fenil-benzoil-cianidot, 9,9 g (97 mmól) ecetsavanhidridet és 180 ml metil-terc-butil-étert tartalmazó elegybe –5 °C hőmérsékleten keverés közben telítésig száraz hidrogén-klorid gázt vezetünk. 20 °C-ra való melegedés után 55 ml metanolt adunk az elegyhez. Ezután 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten még 72 órán keresztül keverjük a reakcióelegyet, majd az oldószert lepároljuk. A maradékot metilén-dikloriddal oldjuk, és az oldatot vízzel mossuk, és a termékre a szokásos módon feldolgozzuk.

Kitermelés 17,4 g.

SZABADALMI IGÉNYPONT

Eljárás (I) általános képletű fenil-glioxilsav-észterek E-oximéterei –

55 a képletben

X és Y jelentése halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport; m értéke 0 és 4 közötti egész szám;

n értéke 0 és 3 közötti egész szám –

60 előállítására fenil-glioxilsav-észterek O-metil-hidroxi-

aminnal vagy ennek egy savaddíciós sójával történő reakciója útján, *azzal jellemezve*, hogy

a) (i) egy (II) általános képletű fenolszármazékot – a képletben X és m jelentése a fenti – hígítószer jelenlétében bázis segítségével fenoláttá alakítunk át;

(ii) ezt egy (III) általános képletű laktonnal – a képletben Y és n jelentése a fenti – keverjük;

(iii) a hígítószeret ledesztilláljuk, és az elegyet 50 °C és 250 °C közötti hőmérsékleten olvadékban reagáltatjuk; és

(iv) a még folyékony olvadékot vízben feloldjuk, megsavanyítjuk, és az így kapott (IV) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoesav-származékot – a képletben X, Y, m és n jelentése a fenti –

(v) a szokásos módon foszgénnel vagy szulfínil-kloriddal (V) általános képletű megfelelő 2-(fenoxi-metil)-benzoi-klorid-származékká – a képletben X, Y, m és n jelentése a fenti – alakítjuk át; és

(vi) az (V) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoi-klorid-származékot – a képletben X, Y, m és n jelentése a fenti – egy alkálifém- vagy alkáliföldfém-cianiddal, adott esetben hidrogén-cianid jelenlétében reagáltatjuk; és

(vii) az így kapott (VI) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-benzoi-cianidot – a képletben X, Y, m és n jelentése a fenti – sav jelenlétében metanollal reagáltatjuk;

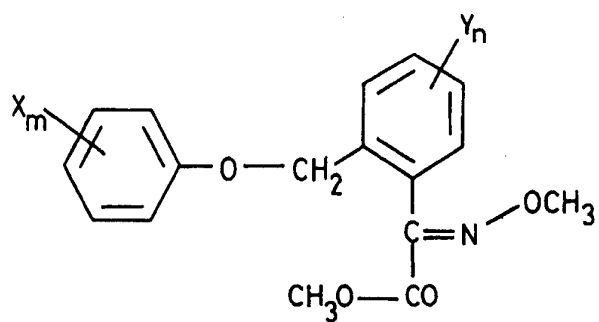
(viii) kívánt esetben a melléktermékként képződő (VIIb) általános képletű ketokarbonsav-észter-dimetil-ketálokat – a képletben X, Y, m és n jelentése a fenti – savas körülmények között hasítjuk, és kívánt esetben a

melléktermékként képződő (VIIc) általános képletű α -ketokarbonsavamidokkal, amelyek képletében X, Y, m és n jelentése a fenti, R hidrogénatomot vagy acilcsoportot jelent, ismét elvégezzük a (vii) reakciólépést; vagy

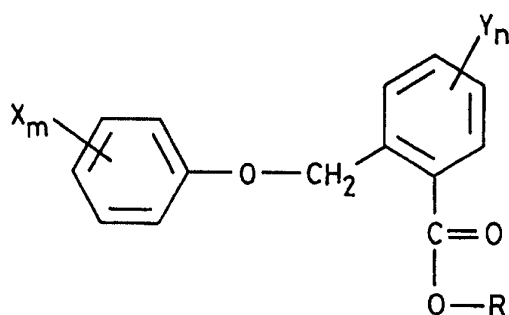
(ix) egy (Va) általános képletű o-(fenoxi-metil)-benzoesav-észtert, ahol X, Y, m és n jelentése a fenti, R 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent, bázis jelenlétében dimetil-szulfoxiddal reagáltatunk, a keletkező (VIa) általános képletű β -ketoszulfoxid-származékot – a képletekben X, Y, m és n jelentése a fenti – egy halogénezőszerezellel elegyítjük, ezt az elegyet sav jelenlétében metanollal reagáltatjuk; és

(x) a kapott (VIIa) általános képletű 2-(fenoxi-metil)-glioxilsav-metil-észter-származékot vagy a (VIIb) általános képletű ketálszármazékot vagy (VIIa) és (VIIb) általános képletű vegyületek – a képletben X, Y, m és n jelentése a fenti – keverékét O-metil-hidroxil-aminnal vagy annak egy savaddíciós sójával reagáltatjuk, és a reakcióelegyet egyidejűleg vagy azt követően savval kezeljük, vagy

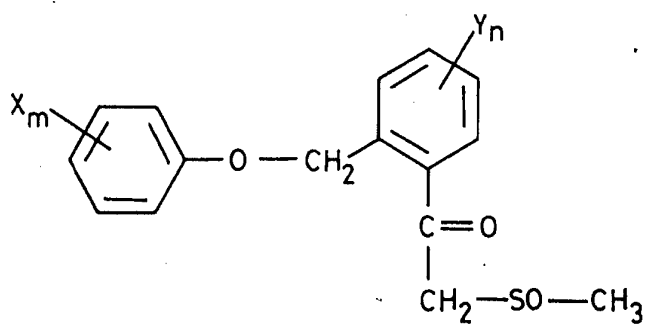
b) (VIIa) általános képletű fenil-glioxilsav-észter-származékot vagy (VIIb) általános képletű fenil-glioxilsav-észter-ketál-származékot vagy a (VIIa) és (VIIb) általános képletű vegyületek – a képletekben X, Y, m és n jelentése a fenti – keverékét O-metil-hidroxil-aminnal vagy annak egy savaddíciós sójával reagáltatjuk, és egyidejűleg vagy azt követően savval kezeljük.



(I)



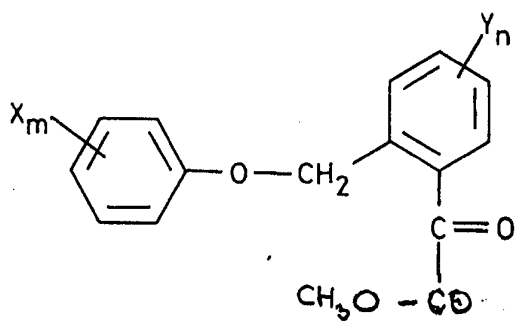
(Va)



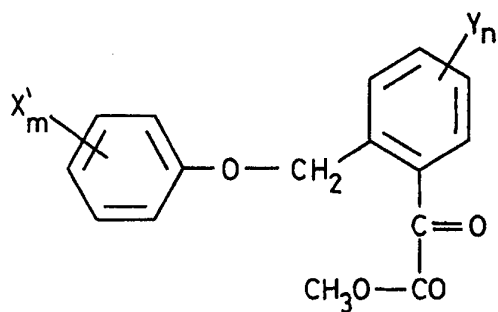
(VIa)



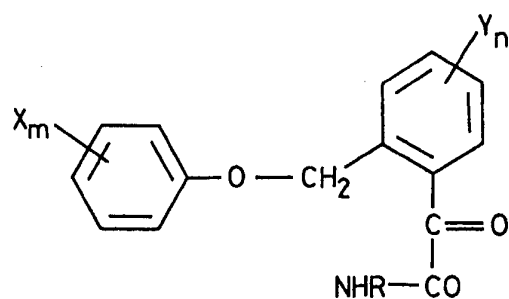
(VIb)



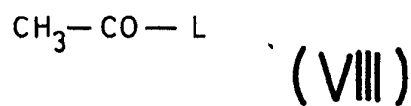
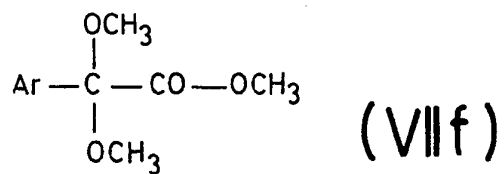
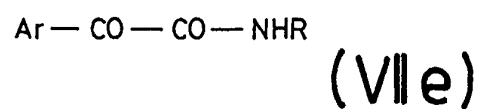
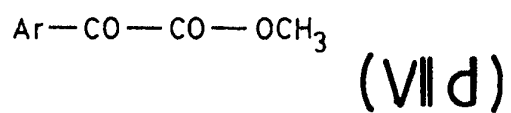
(VII)

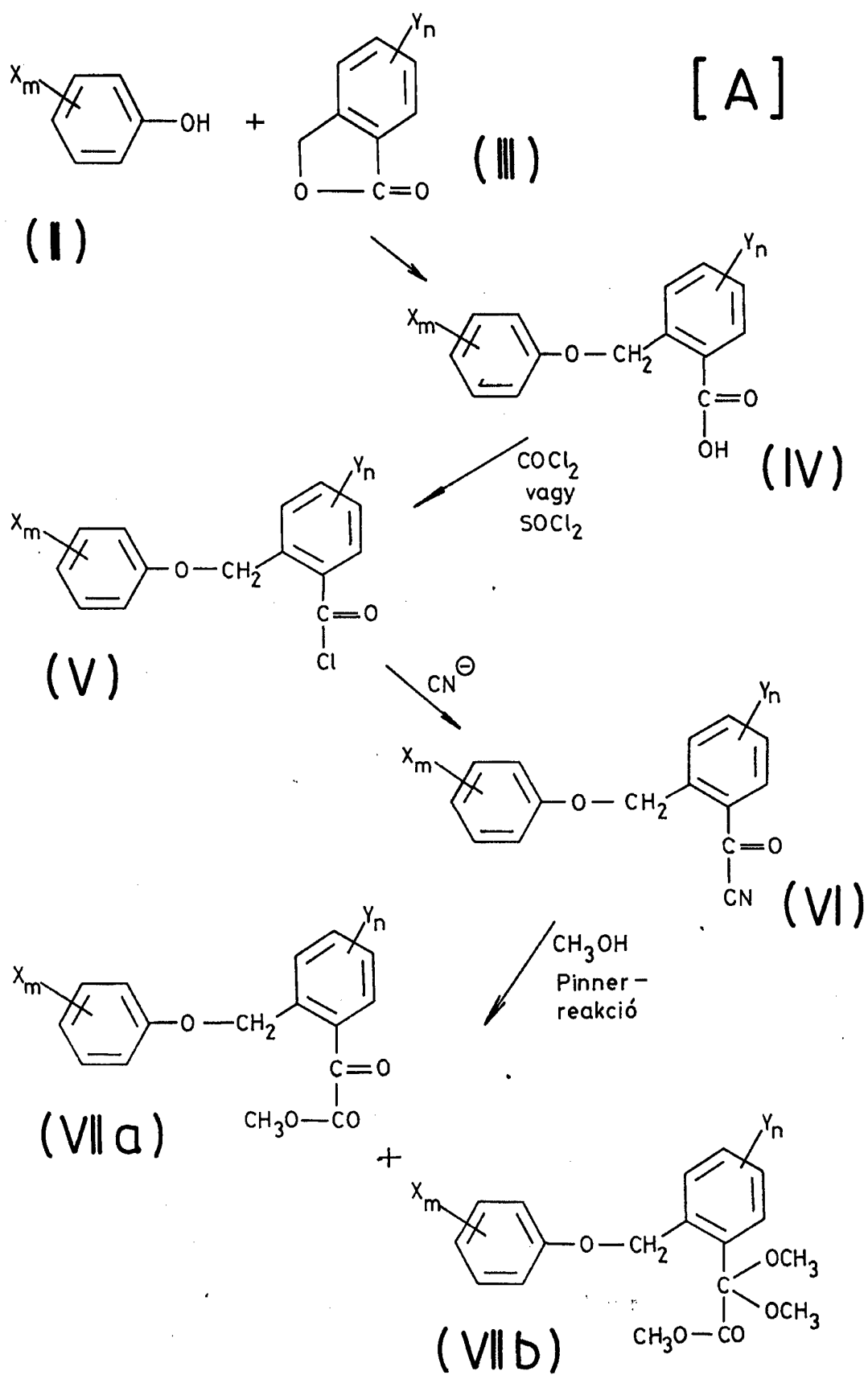


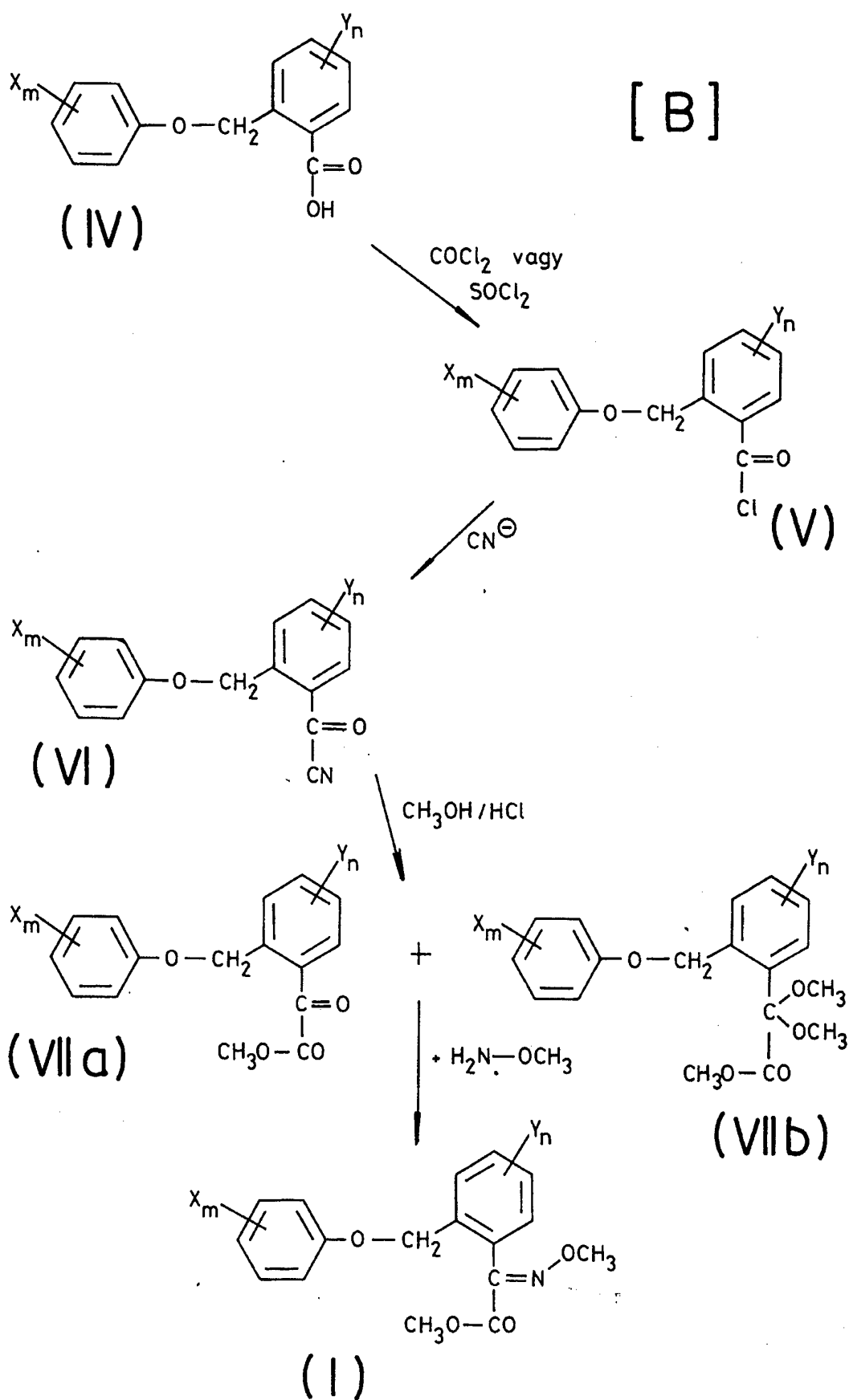
(VIIa')

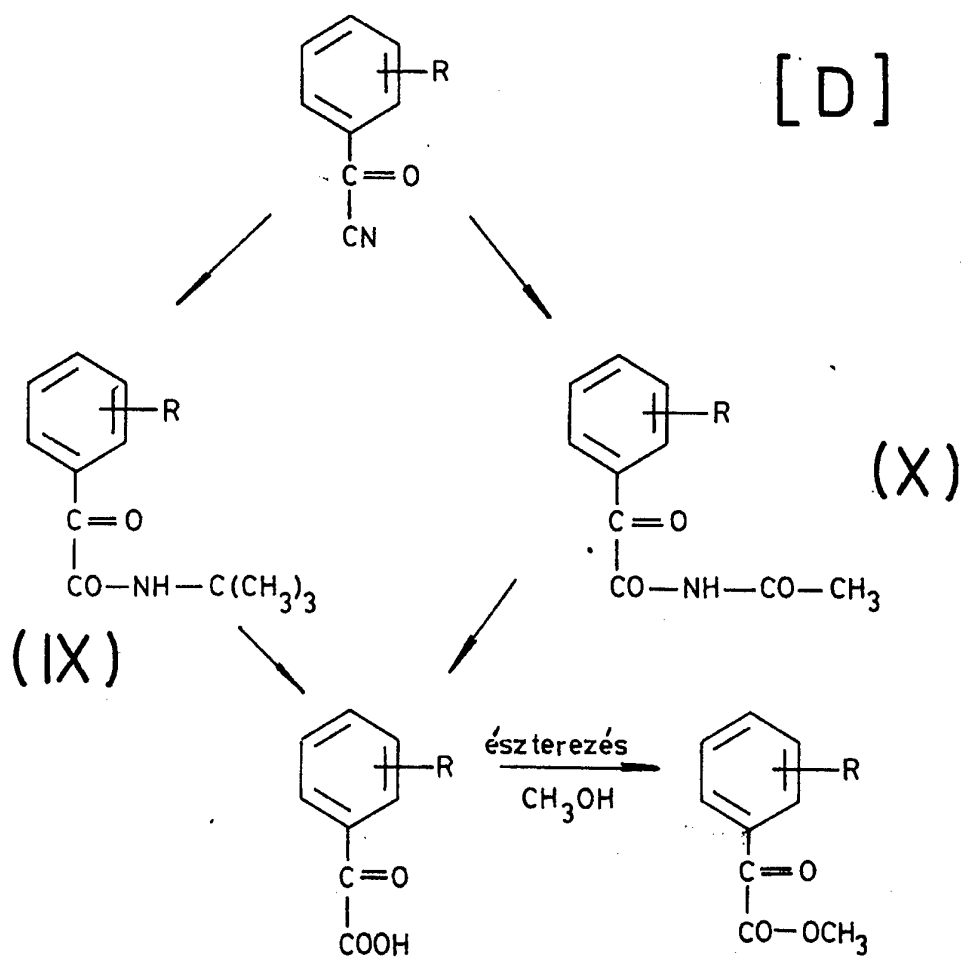
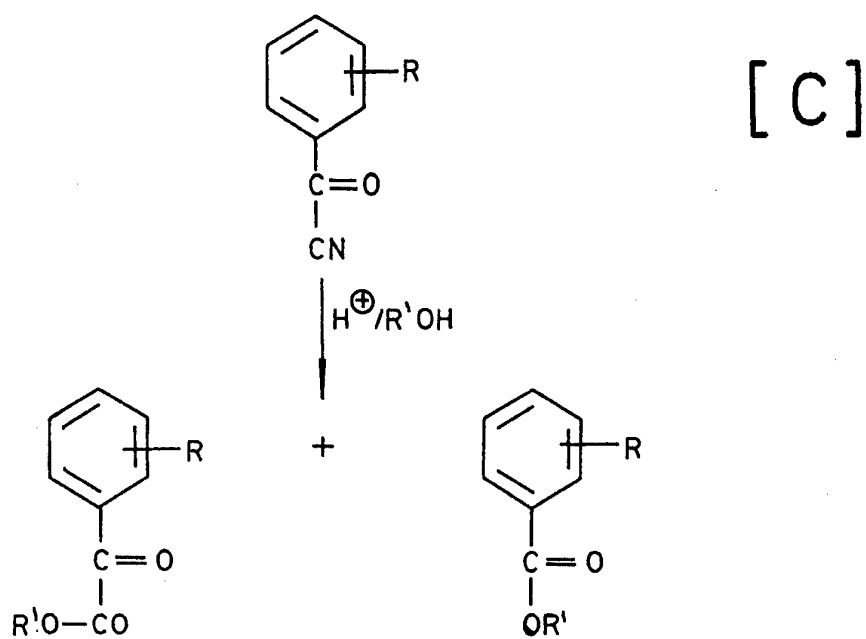


(VIIc)

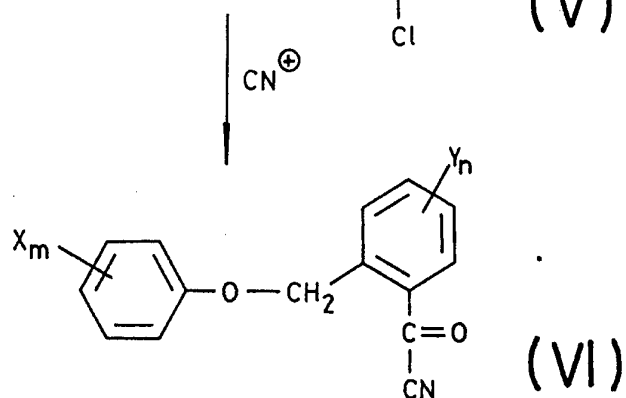
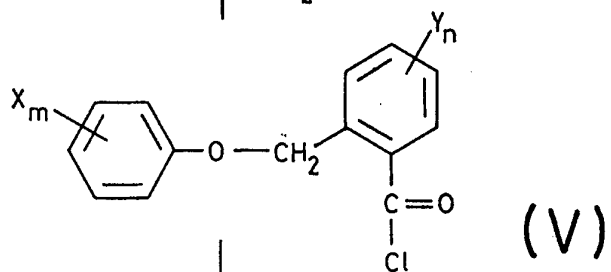
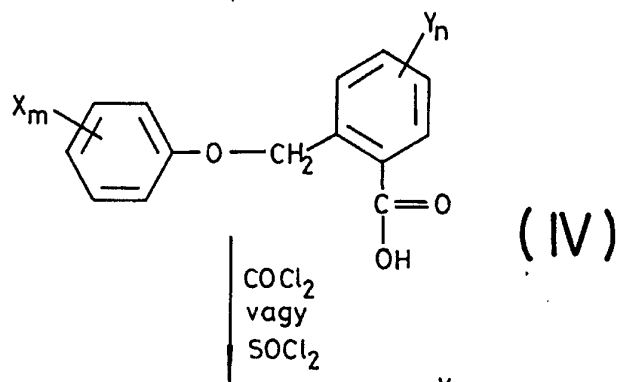
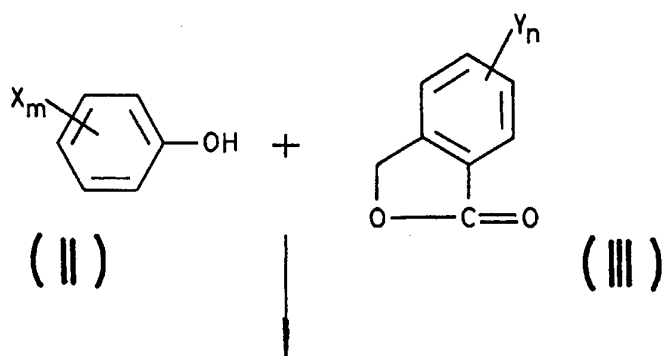


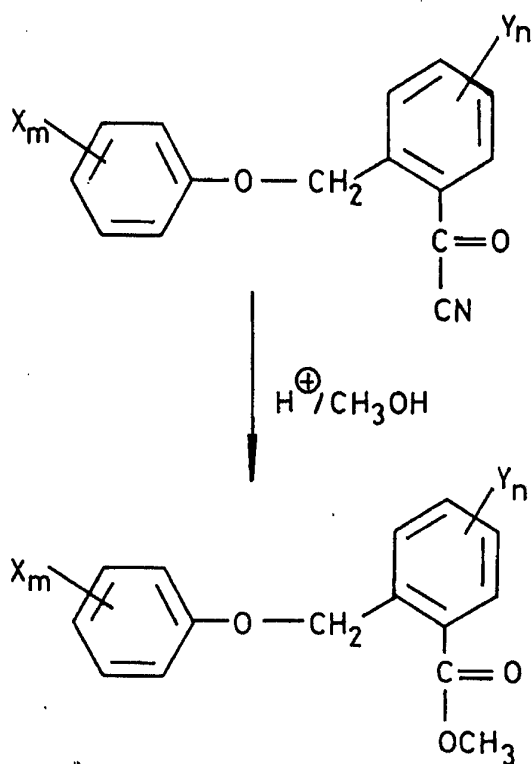




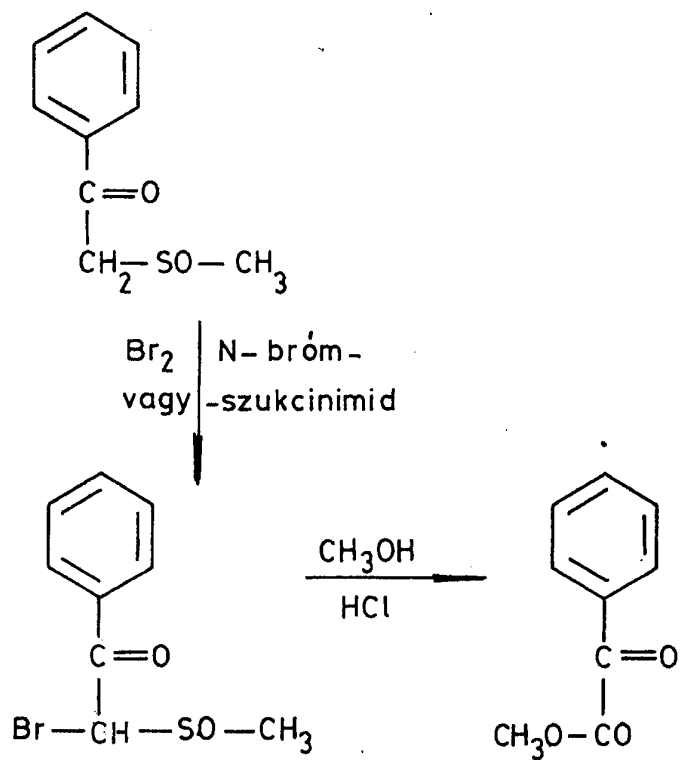


[E]

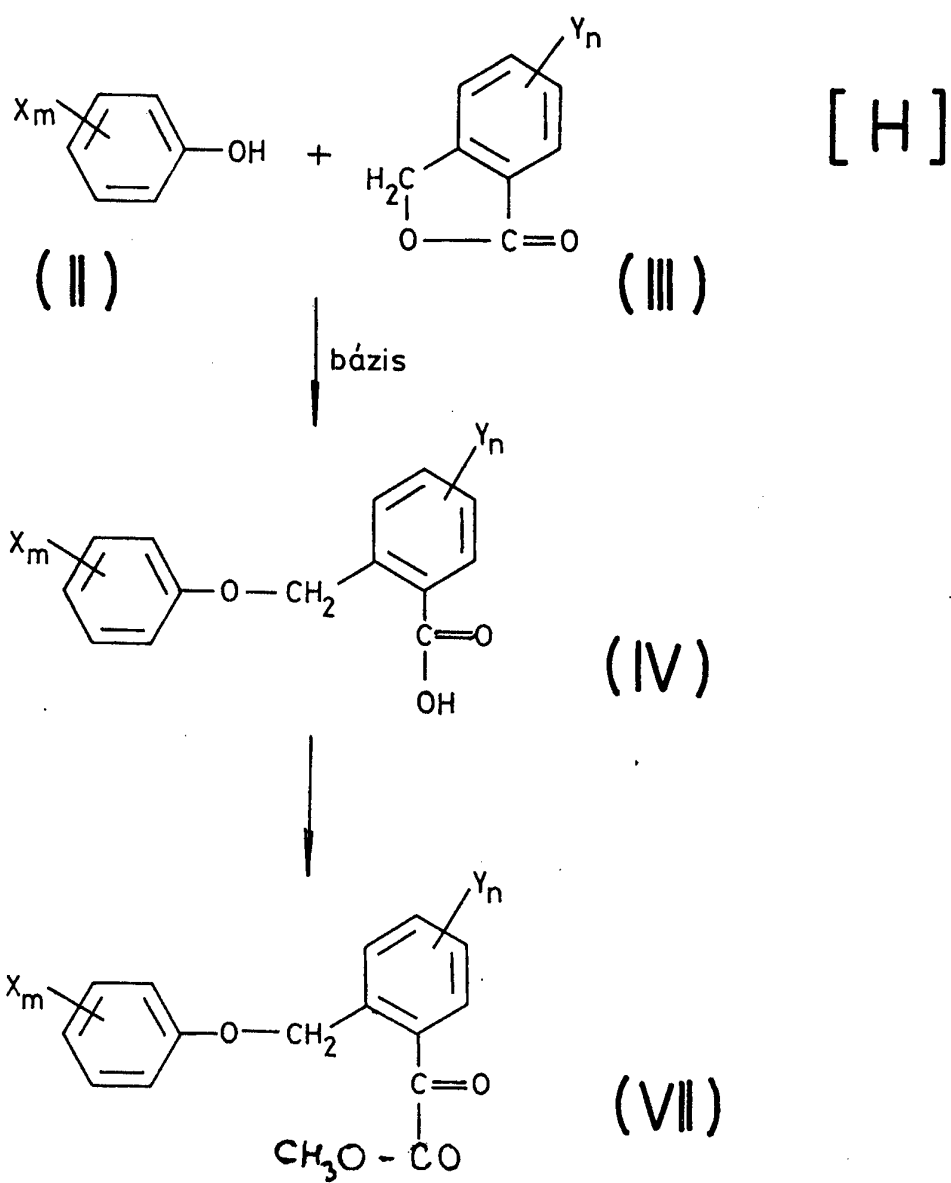




[F]



[G]



[J]

