



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

218 175 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 96 00247
(22) A bejelentés napja: 1994. 08. 01.
(23) Módosítási elsőbbség: 1994. 07. 01.
(30) Elsőbbségi adatok:
191 428/93 1993. 08. 02. JP
071 788/94 1994. 04. 11. JP
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/JP 94/01264
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 95/04054

(51) Int. Cl.⁷

C 07 D 409/06
C 07 D 335/06
A 01 N 43/56

(40) A közzététel napja: 1996. 07. 29.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 06. 28.

(72) Feltalálók:

Koike, Kazuyoshi, Chiba-ken (JP)
Nakamura, Kazufumi, Chiba-ken (JP)
Nasuno, Ichiro, Chiba-ken (JP)
Sakamoto, Masashi, Chiba-ken (JP)

(73) Szabadalmaz:

Idemitsu Kosan Co. Ltd., Tokió (JP)

(74) Képviseelő:

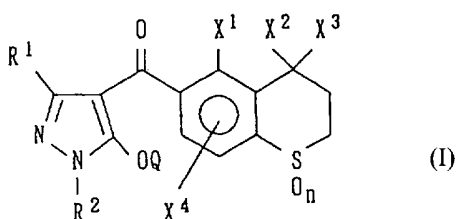
ADVOPATENT Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Pirazolszármazékok, hatóanyagként ezeket tartalmazó herbicid készítmények, intermedierjeik, és eljárás a hatóanyagok és intermedierjeik előállítására

KIVONAT

A találmány (I) általános képletű



pirazolszármazékokra, a képletben

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X¹ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

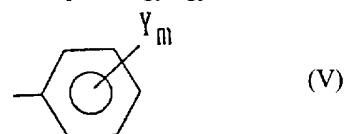
X² és X³ mindegyikének jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X⁴ jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, amely a tiokromángyűrű 7-es vagy 8-as helyzetében kapcsolódik;

Q jelentése hidrogénatom vagy –A–B általános képletű csoport, a képletben

A jelentése –SO₂–, –CO– vagy –CH₂CO– csoport; és

B jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport, 3–8 szénatomos cikloalkilcsoport, vagy egy



(V) általános képletű csoport, a képletben

Y jelentése halogénatom, nitrocsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkoxics csoport; és

m értéke 0, 1 vagy 2; és

n értéke 0, 1 vagy 2;

vagy sóikra, a vegyületeket hatóanyagként tartalmazó herbicid készítményekre és a fenti pirazolszármazékok előállítására alkalmas közbenső termékekre, valamint a pirazolszármazékok és intermedierjeik előállítására vonatkozik.

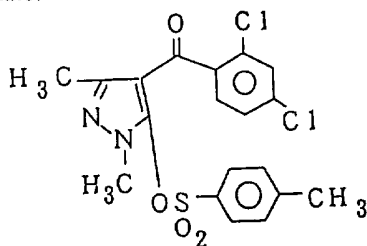
A jelen találmány új pirazolszármazékokra, a vegyületet hatóanyagként tartalmazó herbicid készítményekre és a fenti pirazolszármazékok előállítására alkalmas köz-benső termékekre, valamint eljárásra vonatkozik.

A herbicidek nagyon fontos vegyszerek a gyomirtásban megtakarítható munka és a mezőgazdasági és kertészeti termények hozamának növelése szempontjából. Ezért a herbicideket éveken át intenzíven tanulmányozták és fejlesztették, és jelenleg számos különböző vegyszert használnak a gyakorlatban. Azonban még ma is kívánatos olyan új vegyszerek kifejlesztése, amelyek megkülönböztetett herbicid tulajdonságokkal rendelkeznek, különösen olyanoké, amelyeknek nincs fitotoxicitása a természetett növényre nézve, és amelyek képesek a célgyomot kis dózisban szelektíven irtani.

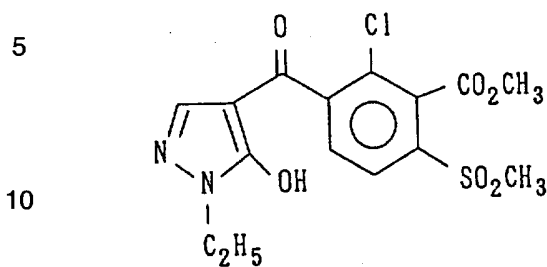
A kukorica növekedési periódusában például szokásosan egy triazinbázisú herbicidet, így atrazint és savanilid alapú herbicideket, így alaklór és metolaklór használják. Azonban az atrazin kevésbé hatásos a pázsitfűfélékhez tartozó gyomokkal szemben, és az alaklór és metolaklór alacsony hatásfokú a széleslevelű gyomokkal szemben. Ezért jelenleg nehéz a pázsitfűfélékhez tartozó gyomok és a széleslevelű gyomok irtását egyetlen herbiciddel megoldani. Emellett a fenti herbicidek nemkívánatosak amiatt, hogy a belőlük alkalmazandó nagy dózisok környezeti problémákat okoznak.

Ismeretes továbbá, hogy a mélyföldi talajon nemcsak a rizs, hanem különféle gyomok, így egynyári pázsitfűfélék, például a kakaslábű, egynyári sásfélék, így a *Cyperus alternifolius*, egynyári széleslevelű gyomok, valamint évelő gyomok, így a *Sagittaria pygmaea* miquel, a hínár, a vízi hídör, a gyékény, a káka, a *Cyperus serotinus* rottboell, a *Trapa natans*, a nyílű és a koloncos bajmóca is megteremnek. Nagyon fontos a rizstermesztés szempontjából, hogy ezeket a gyomokat hatékonyan és oly módon irtsuk, hogy az a rizsre nézve ne legyen toxikus, és a környezetszennyezés szempontjából pedig az, hogy a vegyszert kis dózisban permetezzük. Ismeretes, hogy a kakaslábűvel szemben nagy herbicid hatást mutató vegyszerek nagy valószínűséggel fitotoxikusak a rizsszel szemben, és így különösen lényeges cél marad egy olyan vegyszer kifejlesztése, amely nagy herbicid hatást fejt ki a pázsitfűfélékhez tartozó gyommal, a kakaslábűvel szemben, és amely kiváló nemzetségek közötti szelektivitást mutat a rizst és a kakaslábűvet illetően.

Azt tudjuk, hogy speciális 4-benzoil-pirazol-származékok herbicid hatásúak (lásd a JP-A-63-122672, JP-A-63-122673, JP-A-63-170365, JP-A-1-52759, JP-A-2-173 és JP-A-2-288866 számú japán szabadalmi iratokat). Jelenleg a kereskedelemben az alábbi kémiai képletű pirazolát kapható.



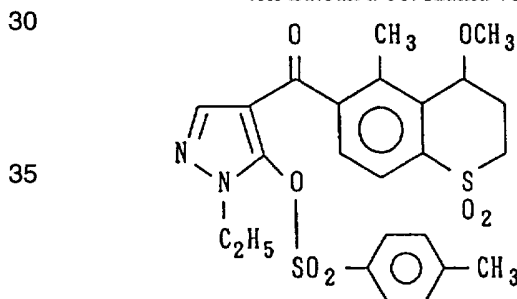
A fenti közleményekben leírt 4-benzoil-pirazolok egy tipikus példája az (A) vegyület (JP-A-2-173, 35. vegyület), amelynek a szerkezete a következő:



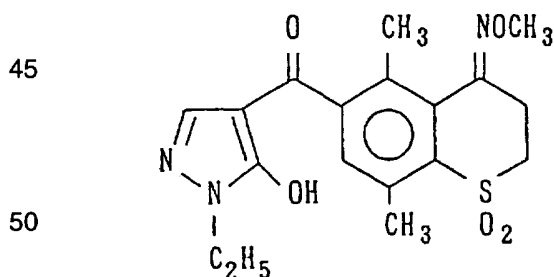
Bár ezeknek a 4-benzoil-pirazol-származékoknak van herbicid hatásuk, gyakorlati alkalmazásra nem megfelelőek. Közelebbről, ezeknek a vegyületeknek a pázsitfűfélékkel, így a kakaslábűvel és az ecsetpázsittal szembeni herbicid hatása gyenge. Továbbá, amikor mélyföldi talajon használják herbicidként ezeket a vegyszereket, a rizsre fitotoxikus hatást fejthetnek ki, mivel rossz a szelektivitásuk a rizst és a pázsitfűfélékhez tartozó gyomokat illetően.

A jelen feltalálók ezért tiokromángyűrűt tartalmazó pirazolszármazékokat ajánlottak egy már benyújtott szabadalmi bejelentésben (4-185526 számú japán szabadalmi bejelentés és WO 93/18031 számú nemzetközi közzétételi irat). A leírásban ismertetett vegyületek jellemző példája a (B) és a (C) vegyület.

(B) vegyület: a WO 93/18031 nemzetközi közzétételi iratban a 66. számú vegyület



(C) vegyület: a 4-185526 számú japán szabadalmi bejelentésben leírt b-3 számú vegyület

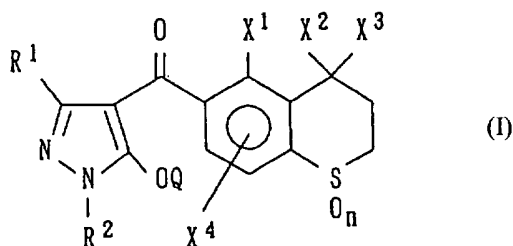


Noha a fenti vegyületek nagy herbicid hatással rendelkeznek, a rizs szempontjából a biztonságosságuk még növelhető.

A jelen találmány a fenti körülmények figyelembevételével készült, és tárgya olyan pirazolszármazék, amely gabonával és rizsszel szemben nem fitotoxikus, és magaslatti és mélyföldi területen élő gyomok széles körét, különösen a kakaslábűvet képes irtani ala-

cseny dózis alkalmazása mellett, valamint a pirazolszármazékot tartalmazó herbicid készítmény és a pirazolszármazékok előállítására alkalmas közbenső termékek.

A jelen találmány elsősorban (I) általános képletű pirazolszármazékra,



a képletben

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X¹ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

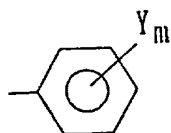
X² és X³ mindegyikének jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X⁴ jelentése hidrogénatom vagy halogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, amely a tiokromángyűrű 7-es vagy 8-as helyzetében kapcsolódik;

Q jelentése hidrogénatom vagy –A–B általános képletű csoport, a képletben

A jelentése –SO₂–, –CO– vagy –CH₂CO– csoport; és

B jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport, 3–8 szénatomos cikloalkilcsoport, vagy egy



(V) általános képletű csoport, a képletben

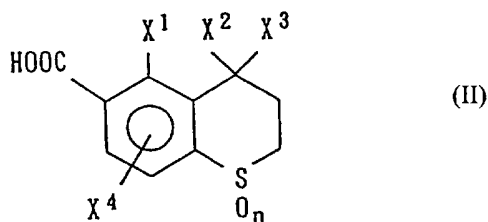
Y jelentése halogénatom, nitrocsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoport; és

m értéke 0, 1 vagy 2; és

n értéke 0, 1 vagy 2, vagy sójára vonatkozik.

A jelen találmány második tárgya herbicid készítmény, amely hatóanyagként (I) általános képletű pirazolszármazékot és/vagy sóját tartalmazza.

A jelen találmány harmadik tárgyát aromás karbonsavszármazék vagy sója képezi, amely a fenti, (I) általános képletű pirazolszármazék előállításánál használható, és (II) általános képlettel jellemezhető,



a képletben

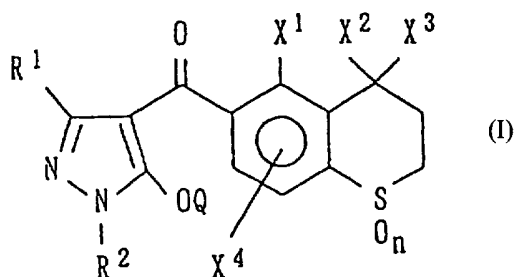
X jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatom;

X² és X³ mindegyikének jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport; és

5 X⁴ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatom, amely a tiokromángyűrű 7-es vagy 8-as helyzetében kapcsolódik.

A jelen találmány szerinti új pirazolszármazékok szerkezete tehát az (I) általános képletnek felel meg.

10



15

20 Az (I) általános képletben R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, és R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport. Az 1–4 szénatomos alkilcsoport R¹ és R² jelentésében metil-, etil-, propil-, így n-propil- és izopropil-, és butil-, így n-butil- és izobutylcsoport.

25 X¹ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport. A halogénatom fluor-, klór-, bróm- és jódatomot jelent. Az 1–4 szénatomos alkilcsoport az R¹ és R² csoportokra megadott jelentésű. X¹ előnyösen 1–4 szénatomos alkilcsoport, előnyösebben metilcsoport.

30 X² és X³ mindegyike egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport. Az 1–4 szénatomos alkilcsoport az R¹ és R² jelentésére vonatkozóan megadott csoportokat jelenti.

35 X⁴ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport. A halogénatom az X¹-re vonatkozóan meghatározott jelentésű. Az 1–4 szénatomos alkilcsoport az R¹ és R² jelentéseként megadott csoportokat foglalja magában. X⁴ jelentése előnyösen 1–4 szénatomos alkilcsoport, előnyösebben metilcsoport. A helyettesítő a tiokromángyűrű 7-es vagy 8-as helyzetében, előnyösen a 8-as helyzetében kapcsolódik.

45 Q jelentése hidrogénatom vagy –A–B általános képletű csoport, amelyben A jelentése –SO₂–, –CO– vagy –CH₂CO– csoport, és B jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport, 3–8 szénatomos cikloalkilcsoport vagy (V) általános képletű csoport.

50 Az 1–8 szénatomos alkilcsoport B jelentésében metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, heptil- és oktillcsoport, és az az alkilcsoport, amely legalább 3 szénatomból áll, egyenes vagy elágazó láncú lehet. B másik jelentése, a 3–8 szénatomos cikloalkilcsoport ciklopropil-, ciklobutil-, ciklopentil-, ciklohexil-, cikloheptil- és ciklooktillcsoport lehet.

55 Az (V) általános képletben, amely B jelentésének egy további tagja, Y jelentése halogénatom, nitrocsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoport. A halogénatom jelentése az X¹ és

60

X^4 vonatkozásában megadottal azonos. Az 1–4 szénatomos alkilcsoport az R^1 és R^2 esetében meghatározott csoportokat foglalja magában. Az 1–4 szénatomos alkoxycsoport metoxycsoport, etoxycsoport, propoxycsoport, amely elágazó láncú is lehet, vagy butoxycsoport, amely adott esetben elágazó láncú.

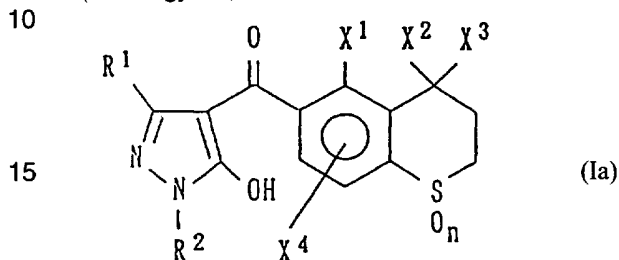
m értéke Y jelentésében 0, 1 vagy 2.

Az –A–B általános képletű csoportban az A és B egy előnyös kombinációja szerint A jelentése $-SO_2-$ csoport és B jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport vagy 1–2 halogénatommal, nitrocsoporttal, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal helyettesített fenilcsoport [(V) általános képletű csoport, amelyben Y jelentése halogénatom, nitrocsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoport és m értéke 1 vagy 2]. Az A és B egy másik előnyös kombinációja, amikor A jelentése $-CO-$ vagy $-CH_2CO-$ csoport és B jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport, vagy halogénatommal helyettesített vagy helyettesítetlen fenilcsoport [(V) általa-

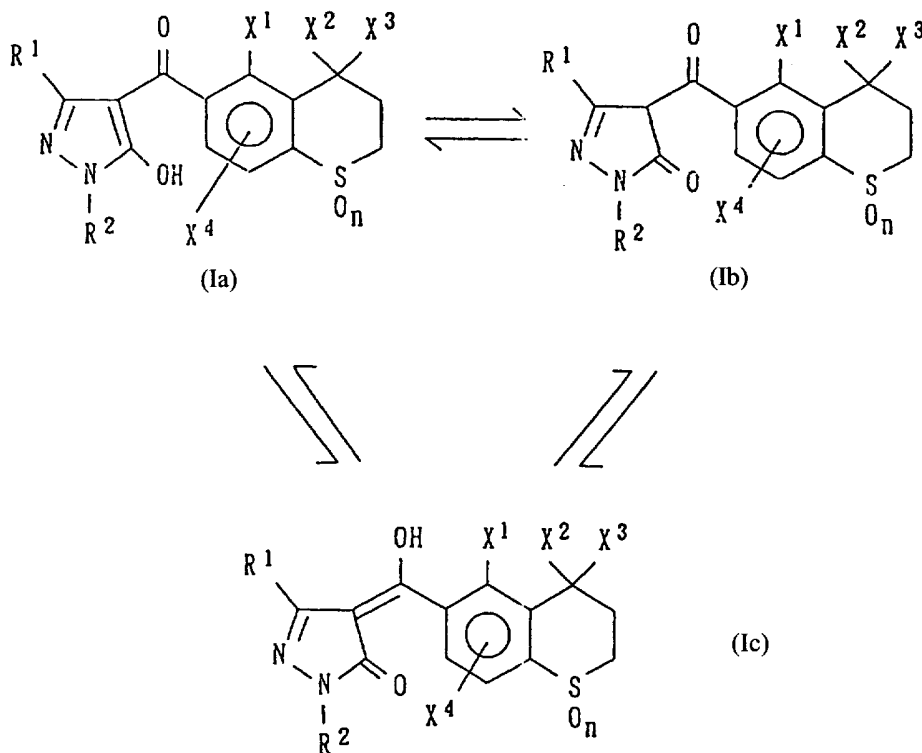
nos képletű csoport, amelyben Y jelentése halogénatom és m értéke 0, 1 vagy 2].

n az oxigénatomok számát mutatja, és értéke 0, 1 vagy 2. Azaz amikor n értéke 0, a vegyület szulfid, amikor n értéke 1, szulfoxid, és amikor n értéke 2, szulfon.

Az (I) általános képletű pirazolszármazék, amelyben Q jelentése hidrogénatom, azaz az (Ia) általános képletű vegyület,



a tautomeria következtében az alábbi három szerkezettel rendelkezhet,



és a jelen találmány szerinti pirazolszármazék minden szerkezetet magában foglalja.

Továbbá, mivel az (Ia) általános képletű pirazolszármazék savas anyag, bázissal kezelve könnyen sóvá alakítható. Ez a só is a jelen találmány szerinti pirazolszármazékok körébe tartozik. A fenti bázisra vonatkozóan, amennyiben ismert, nincs különösebb korlátozás. Például szerves bázis, így amin vagy anilin, vagy szerves bázis, így nátrium- vagy káliumvegyület lehet. Az amin többek között monoalkil-amin, dialkil-amin vagy trialkil-amin. Az alkil-aminok alkilcsoportjai általában 1–4 szénatomos alkilcsoport. Az anilin többek között anilin, monoalkil-anilin vagy dialkil-anilin. Az alkil-anilinek alkilcsoportja általában 1–4 szénatomos

alkilcsoport. A nátriumvegyületek közül példaként a nátrium-hidroxidot vagy a nátrium-karbonátot, a káliumvegyületek közül a kálium-hidroxidot és a kálium-karbonátot említjük.

A jelen találmány szerinti herbicid készítmény a jelen találmány szerinti új, (I) általános képletű pirazolszármazékot és/vagy sóját tartalmazza hatóanyagként. Ezeket a vegyületeket úgy alkalmazzuk, hogy folyékony hordozóval, így oldószerrel, vagy szilárd hordozóval, így ásványi eredetű finomeloszlású porral keverjük, és a keletkezett keveréket nedvesíthető porrá, emulgeálható koncentrátummá, porozószerrel vagy granulátummá alakítjuk. Ahhoz, hogy ezek a vegyületek emulgeálhatók, diszpergálhatók vagy szórhatók legyenek, a

fenti készítmények előállításakor felületaktív anyagot adhatunk a hatóanyaghoz.

Amikor a jelen találmány szerinti herbicidet nedvesíthető por formájában alkalmazzuk, általában 10–55 tömeg%, jelen találmány szerinti pirazolszármazékot és/vagy annak sóját, 40–88 tömeg% szilárd hordozót és 2–5 tömeg% felületaktív anyagot keverünk össze, így használható készítményt kapunk. Amikor a jelen találmány szerinti herbicidet emulgeálható koncentrátum formájában alkalmazzuk, általában az emulgeálható koncentrátumot úgy állítjuk elő, hogy 20–50 tömeg%, jelen találmány szerinti pirazolszármazékot és/vagy sóját, 35–75 tömeg% oldószert és 5–15 tömeg% felületaktív anyagot keverünk össze.

Másrészt amikor a jelen találmány szerinti herbicidet porozószer formájában használjuk, általában a porozószert úgy állítjuk elő, hogy 1–15 tömeg%, jelen találmány szerinti pirazolszármazékot és/vagy sóját, 80–97 tömeg% szilárd hordozót és 2–5 tömeg% felületaktív anyagot összekeverünk. Továbbá amikor a jelen találmány szerinti herbicidet granulátum formájában alkalmazzuk, a granulátum előállításához 1–15 tömeg%, jelen találmány szerinti pirazolszármazékot és/vagy sóját, 90–97 tömeg% szilárd hordozót és 2–5 tömeg% felületaktív anyagot keverünk össze.

A fenti szilárd hordozót ásványi porok közül választjuk, az ásványi porokra példaként az oxidokat, így a diatómaföldet és az oltott meszet, a foszfátokat, így az apatitot, a szulfátokat, így a gipszet és a szilikátokat, így a talkumot, pirofillitet, agyagot, kaolint, bentonitot, savas terra ablát, fehér szenet, porított kvarcot és a porított kovasavat említjük.

Az oldószert szerves oldószerek közül választjuk, ilyenek például az aromás szénhidrogének, így a benzol, toluol és a xilol, a klórozott szénhidrogének, így az o-klór-toluol, a triklór-etán és a triklór-etilén, az alkoholok, így a ciklohexanol, amil-alkohol és etilenglikol, a ketonok, így az izoforon, ciklohexanon és ciklohexenil-ciklohexanon, az éterek, így a butil-celloszol, dietil-éter és a metil-etil-éter, az észterek, így az izopropil-acetát, benzil-acetát és a metil-ftalát, az amidok, így a dimetil-formamid és ezek elegyei.

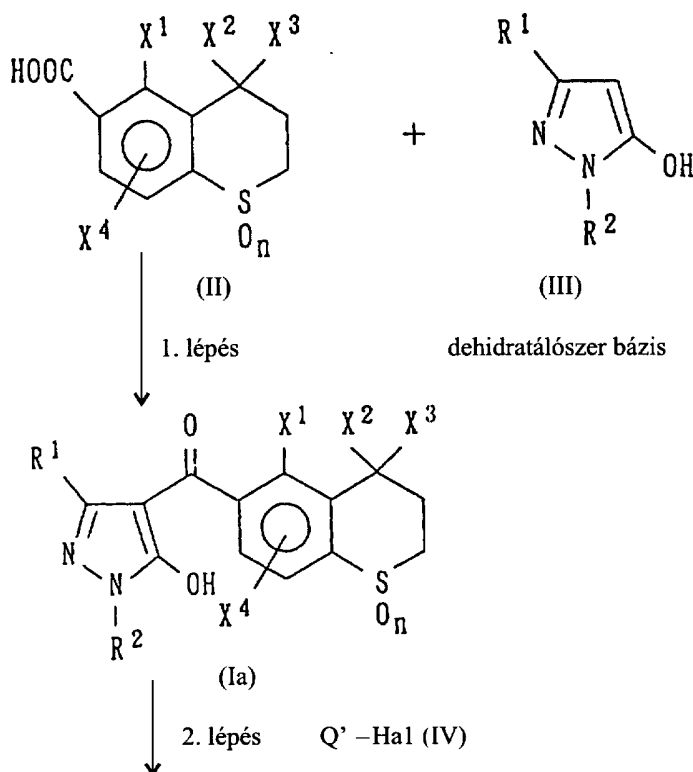
A felületaktív anyagot anionos, nemionos, kationos és amfoter felületaktív anyagok (aminosav és betain) közül választjuk.

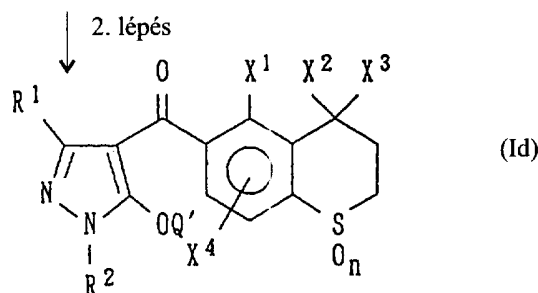
A jelen találmány szerinti herbicid készítmény hatóanyagként szükséges esetben más herbicid hatású komponenst is tartalmazhat az (I) általános képletű pirazolszármazék és/vagy sója mellett. A „más” herbicid hatású komponens az általánosan ismert herbicideket, így a fenoxialapú, difenil-éter-alapú, triazinalapú, karbamid-alapú, karbamát-alapú, tiol-karbamát-alapú, savanilidalapú, pirazolalapú, foszforsav-alapú, szulfonil-karbamid-alapú és oxadiazonalapú herbicideket foglalja magában. A „más” herbicid hatású komponenseket a fenti herbicidek közül megfelelően kiválaszthatjuk.

A jelen találmány szerinti herbicideket peszticiddel, fungiciddel, növény-növekedés-szabályozóval, műtrágyával és másokkal alkotott keverék formájában is használhatjuk.

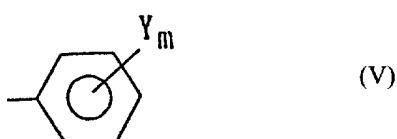
A jelen találmány szerinti új, (I) általános képletű pirazolszármazékokat a következő módszerrel állítjuk elő.

I. reakcióvázlat





A fenti reakcióvázlaton Q' jelentése egy -A-B általános képletű csoport, amelyben A jelentése -SO₂-, -CO- vagy -CH₂CO- csoport, és B jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, 3-8 szénatomos cikloalkilcsoport vagy egy (V) általános képletű csoport,



a képletben Y jelentése halogénatom, nitrocsoport, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy 1-4 szénatomos alkoxycsoport, m az Y-ok számát mutatja, és értéke 0, 1 vagy 2; R¹, R², X¹, X², X³ és X⁴ jelentése a fenti, Hal jelentése halogénatom.

A következőkben az előállítási eljárás egyes lépéseit ismertetjük részletesen.

1. lépés

A (II) általános képletű vegyületet és a (III) általános képletű vegyületet közömbös oldószerben, dehidratálószer, például N,N'-diciklohexil-karbodiimid (DDC), CDI (1,1-karbonil-diimidazol), EDC {1-[3-(dimetil-amino)-propil]-3-etil-karbodiimid} vagy hasonló és bázis jelenlétében reagáltatjuk, így (Ia) általános képletű pirazolszármazék képződik.

A (III) általános képletű vegyület mennyisége előnyösen 1,0-3,0 mol a (II) általános képletű vegyület 1 móljára számítva. A dehidratálószerből előnyösen 1,0-1,5 mólt használunk a (II) általános képletű vegyület egy móljára vonatkoztatva. A bázis milyenségét illetően nincsenek korlátozások, a kálium-karbonátot, nátrium-karbonátot vagy hasonlókat előnyösen 0,5 és 2,0 mol mennyiségben alkalmazzuk a (II) általános képletű vegyület 1 móljára számítva. A közömbös szerves oldószer tekintetében nincsenek különleges megkötések, amennyiben a reakcióval szemben közömbös, de előnyösen acetonitrilt, terc-amil-alkoholt, terc-butil-alkoholt vagy izopropil-alkoholt használunk. A reakció-hőmérséklet a szobahőmérséklet és az oldószer forráspontja között lehet, előnyösen körülbelül 80 °C. A reakcióidő 1 és 48 óra között változhat, általában körülbelül 8 óra.

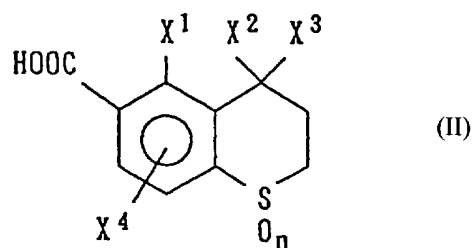
2. lépés

Az 1. lépésben kapott (Ia) általános képletű vegyületet (IV) általános képletű Q'-Hal vegyülettel (a képletben Q' és Hal jelentése a fenti) bázis jelenlétében reagáltatjuk, így (Id) általános képletű vegyülethez jutunk.

A fenti lépésben az (Ia) és a (IV) általános képletű vegyületek molaránya előnyösen 1:1 és 1:3 közötti. Továbbá a reakcióban melléktermékként képződött

hidrogén-halogenid megkötésére előnyösen bázist, így nátrium-karbonátot, kálium-karbonátot, trietil-amint vagy piridint alkalmazunk, mégpedig az (Ia) általános képletű kiindulási vegyületre számítva ekvimoláris 1 vagy annál nagyobb mennyiségben. A reakció-hőmérséklet előnyösen a szobahőmérséklet és az oldószer forráspontja között változik. A reakcióhoz használt oldószer előnyösen aromás szénhidrogének, így benzol és toluol, éterek, így dietil-éter, ketonok, így metil-etil-eton, és halogénezett szénhidrogének, így metiléndiklorid és kloroform közül választjuk. Továbbá, egy fenti oldószerből és vízből álló kétfázisú oldószerrendszert is használhatunk. Ebben az esetben kedvező eredménnyel járhat, ha fázisátvivő katalizátort, így koronáértet vagy benzil-trietil-ammonium-kloridot adunk a reakciórendszerhez.

A (II) általános képletű aromás karbonsavszármazék,



a képletben

X¹ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatom,

X² és X³ mindegyikének jelentése egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkilcsoport,

X⁴ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, az X⁴ kapcsolódási helye a 7-es vagy 8-as helyzet, és

n az oxigénatomok számát mutatja, értéke 0, 1 vagy 2, amelyet a (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk, új vegyület, amelyet az irodalomban még sehol sem írtak le, és a jelen találmány szerinti pirazolszármazék előállításánál közbelső termékként használható.

Az X¹, X², X³ és X⁴ helyettesítőkre példaként az előzőekben az (I) általános képletű pirazolszármazékokra vonatkozóan megadottakat említhetjük.

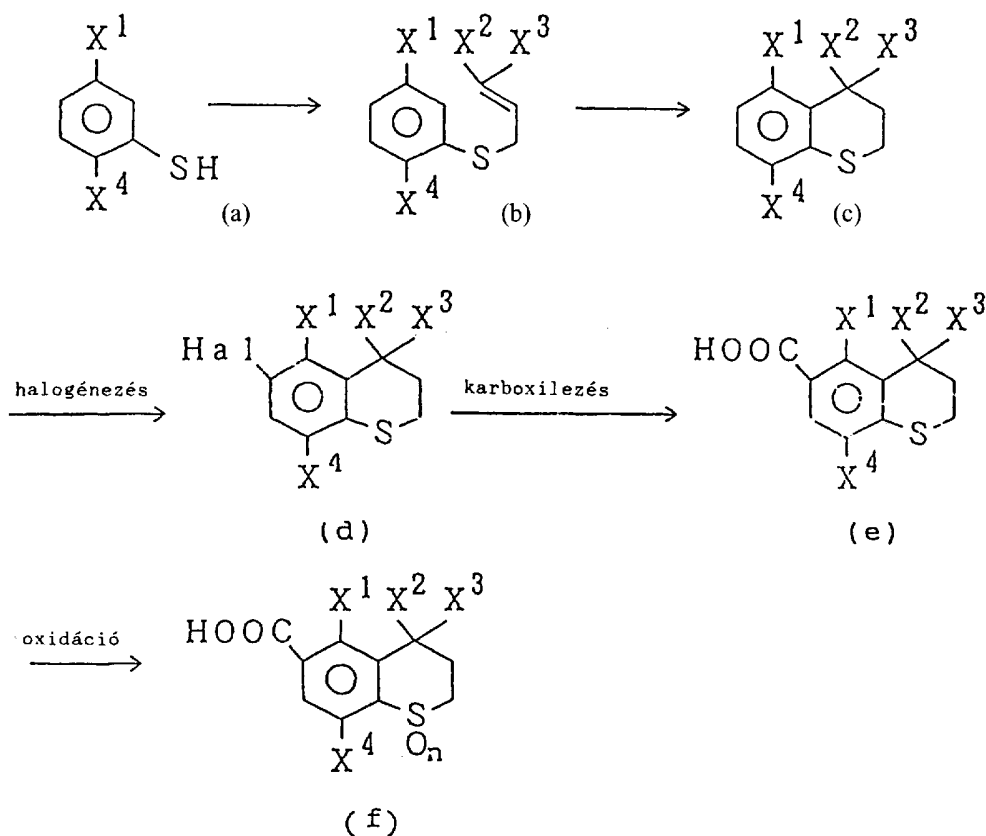
A (II) általános képletű aromás karbonsavszármazék savas anyag, ezért bázissal kezelve könnyen sóvá alakítható. Ezt a jelen találmány szerinti aromás karbonsavszármazék magában foglalja. A fenti bázisra vonatkozóan nincsen különösebb megkötés, amennyiben ismert. Például szerves bázisok, így aminok és anilinek, és szervetlen bázisok, így nátriumvegyületek és ká-

liumvegyületek közül választjuk. Az aminok például monoalkil-amint, dialkil-amint és trialkil-amint foglalnak magukban. A trialkil-aminok alkilcsoportja általában 1–4 szénatomos alkilcsoport. Az anilin anilin, monoalkil-anilin és dialkil-anilin lehet. Az alkil-anilinek alkilcsoportja általában 1–4 szénatomos alkilcsoport. A nátriumvegyület például nátrium-hidroxid és kálium-karbonát. A káliumvegyület például kálium-hidroxid és kálium-karbonát.

A (II) általános képletű aromás karbonsavszármazékot az [X], [Y] és [Z] reakcióvázlat szerint állítjuk elő.

Az alábbiakban ezeket az előállítási módokat részletesen ismertetjük.

5 [X] reakcióvázlat: olyan szintézismódszer, ahol $X^1=1-4$ szénatomos alkilcsoport, és $X^4=1-4$ szénatomos alkilcsoport, amely a 8-helyzetben kapcsolódik.



A fenti reakcióvázlaton X^2 , X^3 , n és Hal jelentése a fenti.

Az (a) általános képletű 2,5-dialkil-tiofenolt, amely kiindulási anyag, ismert módon (lásd például New Handbook of Experimental Chemistry, Vol. 14, Synthesis and Reaction of Organic compounds, III, 1704, Chapter 8.1, Thiols, f. It's Synthesis via Dithiocarbonate, Maruzen Publishing Co. Japan, February 20, 1986) állítjuk elő.

Az (a) általános képletű kiindulási anyagot és a 3-halogén-1,1-dialkil-propént ($Hal-CH_2CH=CX^2X^3$) közömbös oldószerben, így acetonban, dietil-éterben vagy dimetil-formamidban bázis, így vízmentes kálium-karbonát, nátrium-hidroxid, kálium-hidroxid, vízmentes nátrium-karbonát vagy trietil-amin jelenlétében reagáltatjuk, és (b) általános képletű vegyületet kapunk. A 3-halogén-1,1-dialkil-propént és a bázist ekvivalens mennyiségben, az (a) általános képletű kiindulási anyag 1 móljára vonatkoztatva 1,0–1,5, illetve 1,0–1,5 mol mennyiségben használjuk. A reakció-hőmérséklet előnyösen 0 és 80 °C közötti, és a reakcióidő általában megközelítőleg 1–8 óra.

A (b) általános képletű vegyületet vízelvonó kondenzálószer, így polifoszforsav, kénsav vagy foszforpentoxid hozzáadásával gyűrűbe zárjuk, ekkor (c) általános képletű (tiokromán) vegyület képződik. A vízelvonó kondenzálószerrel a (b) általános képletű vegyület 1 móljára számítva 1–10 mol mennyiségben alkalmazzuk. Előnyösen a reakció-hőmérséklet 0 és 100 °C közötti, és a reakcióidő általában megközelítőleg 1–8 óra.

A (c) általános képletű vegyületet halogénezőszerezrel, például brómmal, szulfuril-kloriddal vagy klórral oldószer, például metilén-diklorid, kloroform vagy szén-tetraklorid jelenlétében visszük reakcióba, így 6-helyzetben halogénatommal helyettesített (d) általános képletű vegyületet kapunk. Előnyösen a reakció-hőmérséklet általában 0 és 80 °C közötti, és a reakcióidő általában megközelítőleg 1–80 óra.

A (d) általános képletű vegyületből ezután magnéziummal Grignard-reagenst készítünk, és a kapott Grignard-reagenst szén-dioxiddal reagáltatva (e) általános képletű olyan ($n=0$, szulfid) vegyületet állítunk elő, amely egy jelen találmány szerinti (II) általános képletű

aromás karbonsavszármazék, benne a karboxilcsoport a 6-helyzetben kapcsolódik. Oldószerként előnyösen étereket, így dietil-étert és tetrahydrofuránt alkalmazunk. A reakció-hőmérséklet előnyösen 0 és 70 °C, különösen előnyösen 20 és 60 °C közötti. A reakcióidő általában megközelítőleg 1–7 óra.

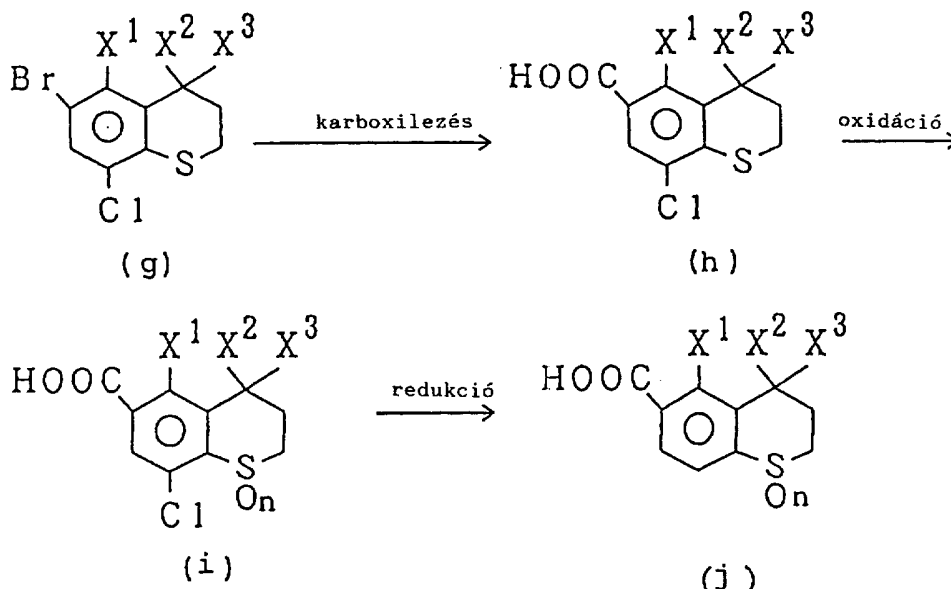
A magnéziumot a Grignard-reagens előállításához előnyösen 1,1–3,5 mólnak megfelelő mennyiségben használjuk a (d) általános képletű vegyület egy móljára számítva. A fenti Grignard-reakciót előnyösen alkil-jodid, így metil-jodid vagy alkil-bromid, így etil-bromid jelenlétében játszadjuk le, ekkor a reakció simán halad előre. Az alkil-jodidot előnyösen 0,1 és 2,5 mol közötti mennyiségben alkalmazzuk a (d) általános képletű vegyület 1 móljára vonatkoztatva.

A Grignard-reagens és a szén-dioxid között végbemenő reakcióhoz a szén-dioxid-gázt palackból vagy szárazjégből fejlesztett formában buborékoltatjuk a Grignard-reagenst tartalmazó oldószerbe. Továbbá, úgy is eljárhatunk, hogy közvetlenül adunk szárazjeget

a Grignard-reagenshez, majd hagyjuk a komponensek reagálni.

Ezután az (e) általános képletű vegyületet oxidálószerrel (például hidrogén-peroxiddal, perecetsavval vagy nátrium-permetajodáttal) oldószerben (például ecetsavban, vízben vagy metanolban) visszük reakcióba, így (f) általános képletű ($n=1$, szulfoxid, $n=2$, szulfon) vegyületet kapunk, amely egy találmány szerinti, (II) általános képletű aromás karbonsavszármazék. Amikor az oxidálószer mennyisége az (e) általános képletű vegyületre számítva 1 ekvivalens, szulfoxid (olyan vegyület, amelyben $n=1$), és amikor az oxidálószer mennyisége az (e) általános képletű vegyületre vonatkoztatva 2 ekvivalens, szulfon (olyan vegyület, amelyben $n=2$) képződik.

[Y] reakcióvázzlat: olyan szintézismódszer, ahol $X^1=1-4$ szénatomos alkilcsoport és X^4 =hidrogénatom vagy klóratom.



A képletekben X^2 , X^3 és n jelentése a fenti.

A (g) általános képletű 4,4,5-trialkil-6-bróm-8-klórtiokromán kiindulási anyagot egy olyan (a) általános képletű vegyületből, amelyben X^4 jelentése klóratom, az [X] reakcióvázzlatnak megfelelő módon állíthatjuk elő. Azaz a (g) általános képletű 4,4,5-trialkil-6-bróm-8-klórtiokromán olyan [X] reakcióvázzlat szerinti (d) általános képletű vegyületnek felel meg, amelyben a Hal jelentése brómatom és X^4 jelentése klóratom.

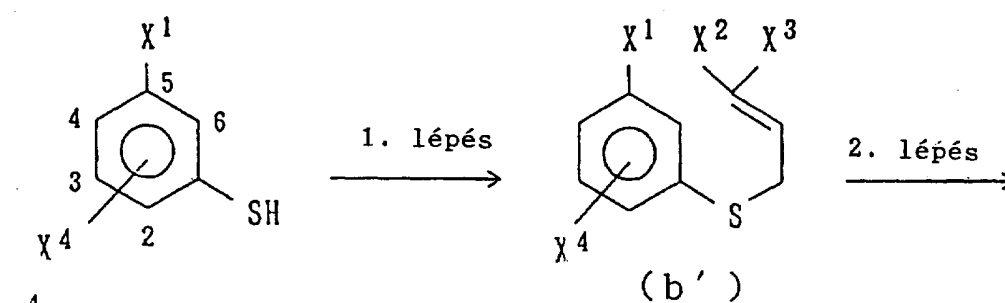
A (g) általános képletű vegyületet magnéziummal reagáltatjuk, így Grignard-reagenst kapunk, és a Grignard-reagenst szén-dioxiddal visszük reakcióba, így (h) általános képletű ($n=0$, szulfid) vegyülethez jutunk. Ez a vegyület egy jelen találmány szerinti (II) általános képletű olyan aromás dikarbonsavszármazék, amelybe a karboxilcsoportot a 6-os helyzetbe vezettük be. Az oldószer, a reakció-hőmérséklet, az alkalmazott magnéziummennyiséget illetően a reakciókörülmények az [X] reakcióvázzlattal kapcsolatban említettekkel azonosak.

Ezután a (h) általános képletű vegyületet oldószerben oxidálószerrel reagáltatjuk, ekkor (i) általános képletű ($n=1$, szulfoxid, $n=2$, szulfon) vegyülethez jutunk, amely egy (II) általános képletű aromás karbonsavszármazék. Az oxidálószer milyenségét és mennyiségét, valamint az oldószer tekintve a reakciókörülmények az [X] reakcióvázzlattal kapcsolatban megadottakkal azonosak.

Végül az (i) általános képletű vegyületet cinkporral vagy hasonlóval 60%-os vizes etanolban redukáljuk, így (j) általános képletű vegyületet kapunk, amely egy jelen találmány szerinti, (II) általános képletű aromás karbonsavszármazék. A reakciót előnyösen 20 és 120 °C közötti hőmérsékleten, általában 1–12 órán át végezzük.

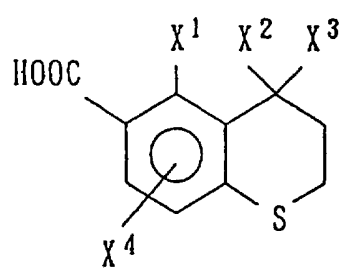
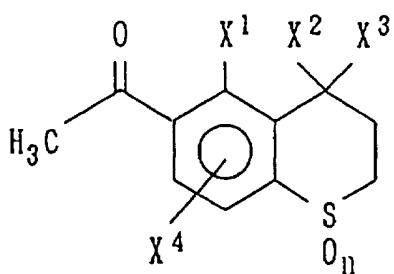
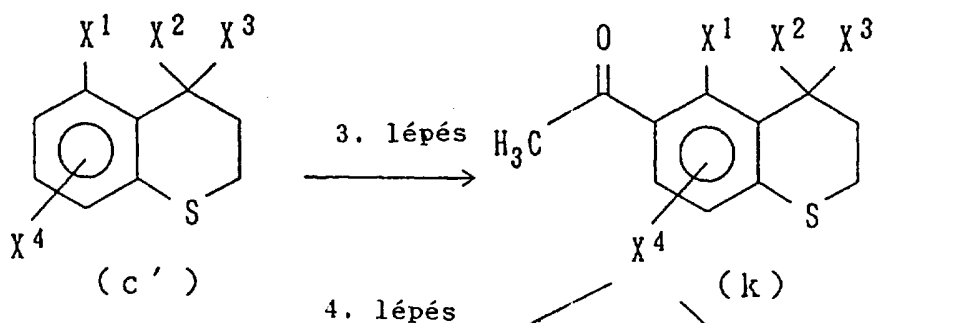
[Z] reakcióvázzlat: általános módszer

A (II) általános képletű aromás karbonsavszármazék az [X] és [Y] reakcióvázzlaton látható eljárások mellett a következő lépésekkel is előállítható.



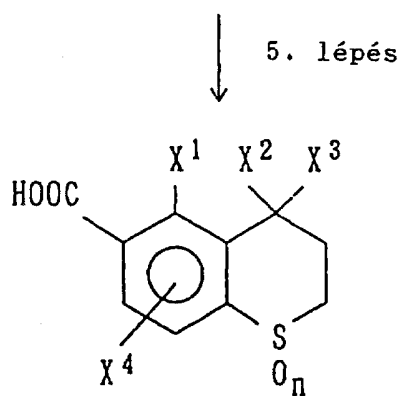
X⁴ a 2- vagy 3-
helyzetben kapcsolódik

(a')



(l)

(m)



(II)

A képletekben X^1 , X^2 , X^3 , X^4 és n jelentése a fenti.

1. és 2. lépés

Az 1. és 2. lépés, amelynek megfelelően egy (c') általános képletű vegyületet egy (a') általános képletű kiindulási anyagból egy (b') általános képletű vegyületen keresztül állítunk elő, azonos az [X] reakcióvázlaton a (c) általános képletű vegyület (a) általános képletű vegyületből történő előállításának lépéseivel.

3. lépés

A (c') általános képletű vegyületet acetyl-kloriddal és Lewis-savval, így alumínium-kloriddal, cink-kloriddal vagy vas-kloriddal, vagy protonsavval, így hidrogén-fluoriddal, kénsavval vagy foszforsavval oldószer, így metilén-diklorid, nitro-metán, acetonitril vagy benzol jelenlétében reagáltatjuk, ekkor (k) általános képletű vegyületet kapunk, amelybe egy acetyl-csoportot a 6-helyzetbe vezetünk be. A (c') általános képletű vegyület egy móljára számítva a Lewis-savat és a protonsavat 1,0–1,5 mol mennyiségben, és az acetyl-kloridot 1,0–1,5 mol mennyiségben alkalmazzuk. Előnyösen a reakció-hőmérséklet 0 és 80 °C közötti, és a reakcióidő megközelítőleg 1–8 óra.

4. lépés

A (k) általános képletű (szulfid) vegyületet oxidálószerrel (például hidrogén-peroxiddal, peracetsavval vagy nátrium-permetajodáttal) oldószerben (például ecetsavban, vízben vagy metanolban) reagáltatjuk, így (l) általános képletű ($n=1$, szulfoxid; $n=2$, szulfon) vegyületet kapunk. Ha az oxidálószer mennyisége a (k) ál-

talános képletű vegyületre számítva 1 ekvivalens, szulfoxidot (olyan vegyületet, amelyben $n=1$), ha az oxidálószer mennyisége a (k) általános képletű vegyületre vonatkoztatva 2 ekvivalens, szulfont (olyan vegyületet, amelyben $n=2$) kapunk.

4'. lépés

A J. Am. Chem. Soc., 66, 1612 (1944) irodalmi helyen olyan eljárást írnak le, amely szerint a tiokromán-gyűrű 6-helyzetében levő metil-ke-ton- (acetyl-) csoportot úgy alakítják karboxilcsoporttá, hogy a tiokromán-kénatomja nem oxidálódik. Ennek megfelelően, a (k) általános képletű metil-ke-ton-vegyületet piridinben jóddal reagáltatjuk, és azután lúggal megbontjuk, így (m) általános képletű ($n=0$, szulfid) vegyületet kapunk, amely egy jelen találmány szerinti, (II) általános képletű aromás karbonsavszármazék.

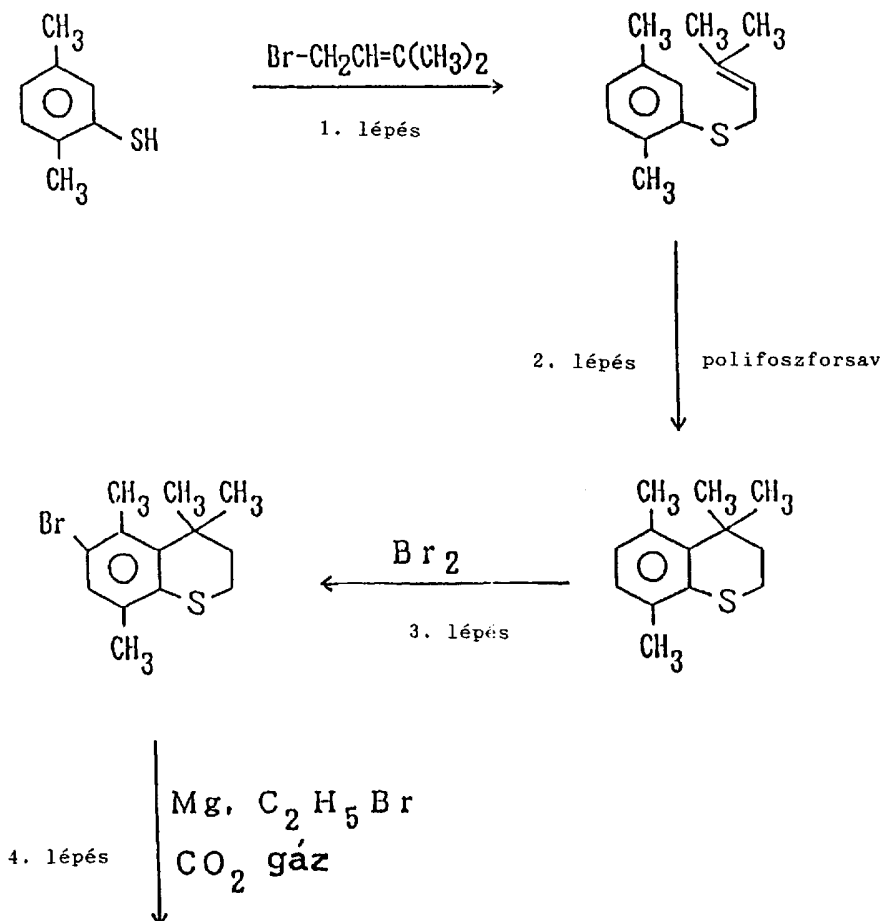
5. lépés

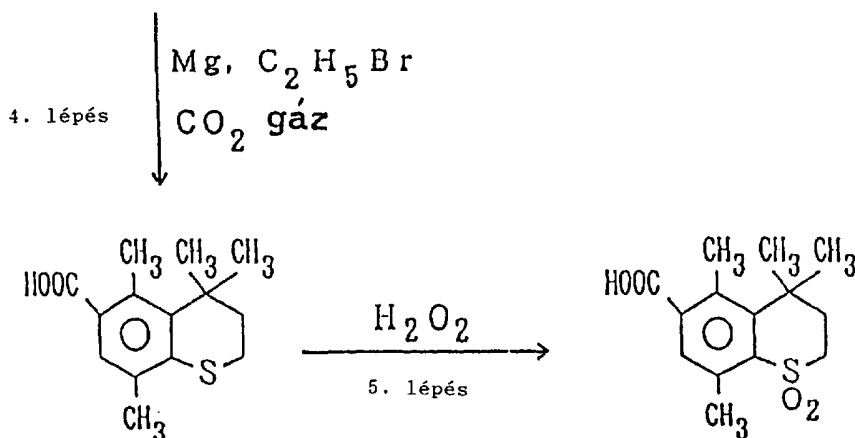
Az (l) általános képletű metil-ke-ton-vegyületet oxidálószerrel (például permanganáttal, krómsavval, halogénnel, oxigénnel vagy kénsavval) (II) általános képletű aromás karbonsavszármazékká alakítjuk.

A jelen találmányt részleteiben a következő példákra utalva magyarázzuk meg, azonban a jelen találmány nem korlátozódik ezekre a példákra.

25 1. közbense-termék-előállítás példája

A 4,4,5,8-tetrametil-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot a későbbiekben leírt 1. példában használjuk kiindulási anyagként. Előállítását a következőképpen végezzük:





1. lépés

80 ml acetont, 9,1 g (0,06 mol) 1-bróm-3-metil-2-butánt és 8,0 g (0,0658 mol) vízmentes kálium-karbonátot adunk 8,0 g (0,058 mol) 2,5-dimetil-tiofenolhoz, és az elegyet 1 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A reakció befejezése után a képződött söt szűrővel eltávolítjuk, és az acetont csökkentett nyomáson lepároljuk. Ezután a maradékhoz etil-acetátot adunk, az elegyet telített vizes nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. Ezt követően az etil-acetátot csökkentett nyomáson lepároljuk, így 12 g (100%) 2-metil-4-(2,5-dimetil-fenil-tio)-2-butént kapunk.

¹H-NMR (ppm, oldószer: CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán): 1,60 (3H, s); 1,70 (3H, s); 2,30 (6H, s); 3,50 (2H, d); 5,15–5,50 (H, m); 6,80–7,10 (3H, m).

2. lépés

51 g polifoszorsavhoz keverés közben 7,0 g (0,034 mol) 2-metil-4-(2,5-dimetil-fenil-tio)-2-butént adunk. Az elegyet szobahőmérsékleten további 30 percig keverjük, majd jeges vízbe öntjük és n-hexánnal extraháljuk. A szerves réteget telített vizes nátrium-klorid-oldattal mossuk, és vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. A n-hexánt csökkentett nyomáson lepároljuk, így 6,7 g (95%) 4,4,5,8-tetrametil-tiokrománt kapunk.

¹H-NMR (ppm, oldószer: CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán): 1,40 (6H, s); 1,95–2,16 (2H, m); 2,20 (3H, s); 2,50 (3H, s); 2,80–3,10 (2H, m); 6,80 (2H, dd).

3. lépés

13,2 (0,064 mol) 4,4,5,8-tetrametil-tiokrománhoz 100 ml metilén-dikloridot, majd szobahőmérsékleten, cseppenként 10,2 g (0,064 mol) brómot adunk, és a komponenseket hagyjuk 2 órán át reagálni. A reakció befejeződése után 70 ml 2 tömeg%-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldatot adunk az elegyhez a bróm feleslegének eltávolítására. A folyadékfázisokat elválasztjuk, a szerves réteget telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal és telített vizes nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. A metilén-dikloridot csökkentett nyomáson lepároljuk, és a visszamaradó olajos anyagot szilikagéloszlopon kromatográfiásan tisztítjuk. Ily módon 15,9 g (87%) 4,4,5,8-tetrametil-6-bróm-tiokrománt különítünk el.

¹H-NMR (ppm, oldószer, CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán): 1,45 (6H, s); 1,90–2,10 (2H, m); 2,20 (3H, s); 2,50 (3H, s); 2,80–3,00 (2H, m); 7,20 (H, s).

4. lépés

2,9 g (0,12 mol) magnéziumot 100 ml tetrahydrofuranban diszpergálunk, és a diszperzióhoz 7,4 g (0,068 mol) etil-bromidot csepegtetünk. Az elegyet 10 percig hagyjuk reagálni, és azután 9,7 g (0,034 mol) 4,4,5,8-tetrametil-6-bróm-tiokromán tetrahydrofuranal készült oldatát adjuk hozzá részletekben, szobahőmérsékleten. A reakcióelegyet 3 órán át visszafolyatás közben forraljuk, majd 10 °C-ra hűtjük, és szén-dioxid-gázt buborékoltatunk át rajta 1 órán át. A reakcióelegyhez 100 ml 5 tömeg%-os sósavat adunk a reagálatlan magnézium feloldására. A tetrahydrofuran csökkentett nyomáson lepároljuk, és a vizes réteg eltávolítására metilén-dikloridot adunk hozzá. A szerves réteget 5 tömeg%-os vizes kálium-karbonát-oldattal extraháljuk, majd az extraktum pH-ját 5 tömeg%-os sósavval 1-re állítjuk, miközben szilárd anyag képződik. A szilárd anyagot szűrővel elkülönítjük, így 7,4 g (88%) 4,4,5,8-tetrametil-tiokromán-6-karbonsavat kapunk.

¹H-NMR (ppm, oldószer: CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán): 1,50 (6H, s); 1,90–2,10 (2H, m); 2,25 (3H, s); 2,70 (3H, s); 2,90–3,10 (2H, m); 7,55 (H, s).

IR (KBr tableta, cm⁻¹): 3450–2550, 2980, 2930, 1695.

Olvadáspont 166,0–167,1 °C.

5. lépés

5,0 g (0,02 mol) 4,4,5,8-tetrametil-tiokromán-6-karbonsavhoz 4 ml ecetsavat, majd 6,9 g (0,06 mol) 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot adunk, és az elegyet 2 órán át 80 °C-on melegítjük. Ezután 50 ml 2 tömeg%-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldatot adunk a reakcióelegyhez, miközben szilárd anyag válik ki. Ezt a szilárd anyagot szűrővel elkülönítjük, így 5,1 g (90%) 4,4,5,8-tetrametil-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot kapunk.

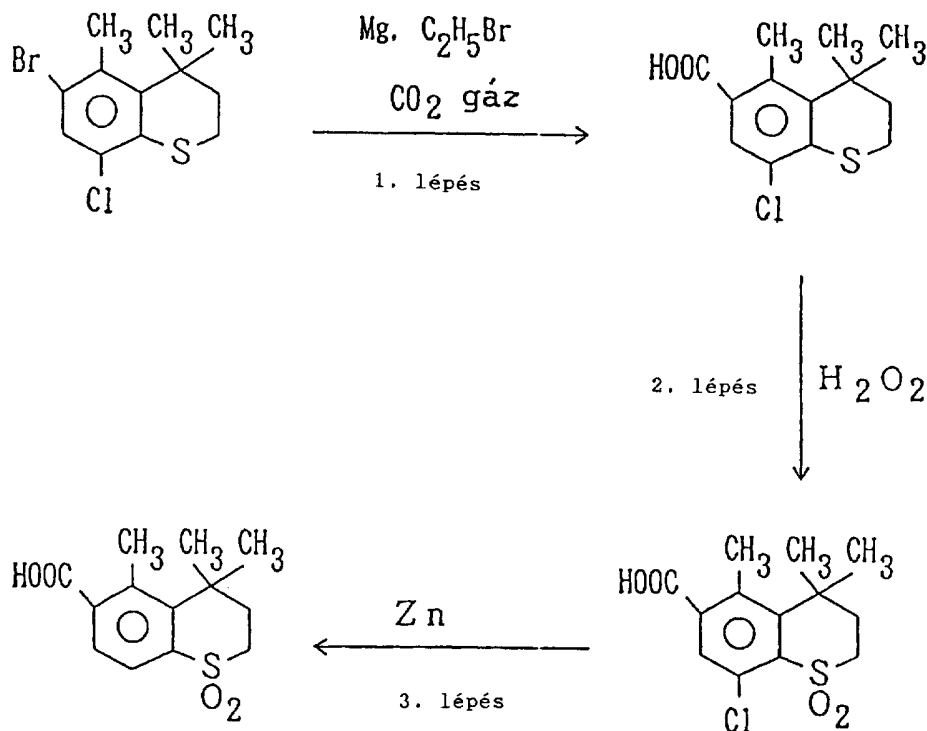
¹H-NMR (ppm, oldószer: CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán): 1,60 (6H, s); 2,25–2,50 (2H, m); 2,65 (3H, s); 2,75 (3H, s); 3,30–3,50 (2H, m); 7,55 (H, s).

IR (KBr tableta, cm⁻¹): 3500–2550, 3000, 2950, 1630, 1290, 1130.

Olvadáspont 208,8–209,3 °C.

2. közbensőtermék-előállítási példa

A 4,4,5-trimetil-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot, amely a későbbiekben leírt 2. példa kiindulási anyaga, a következő lépésekben állítjuk elő.



1. lépés

0,63 g (0,026 mol) magnéziumot 30 ml tetrahydrofuranban diszpergálunk, a diszperzióhoz 1,89 g (0,0173 mol) etil-bromidot adunk, és a komponenseket 10 percig hagyjuk reagálni. Azután részletekben 1,76 g (0,0058 mol 4,4,5-trimetil-6-bróm-8-tiokromán tetrahydrofuranos oldatát adjuk a fenti elegyhez, amelyet először 7 órán át visszafolyatás közben forralunk, majd 10 °C-ra hűtünk, és 1 órán át szén-dioxid-gázt buborékoltatunk át rajta. A reagálatlan magnéziumot 30 ml 5 tömeg%-os sósav hozzáadásával oldatba viszszük. A tetrahydrofuran csökkentett nyomáson lepároljuk, és a maradékhoz a vizes fázis eltávolítására etil-acetátot adunk. A szerves réteget telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal extraháljuk, majd a pH-értéket 5 tömeg%-os sósavval 1-re állítjuk, ennek hatására szilárd anyag válik ki. A szilárd anyagot szűréssel elkülönítjük, így 0,54 g (40%) 4,4,5-trimetil-tiokromán-6-karbonsavat kapunk.

¹H-NMR (ppm, oldószer: CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán): 1,50 (6H, s); 1,90–2,10 (2H, m); 2,60 (3H, s); 2,85–3,10 (2H, s); 7,55 (H, s).

IR (KBr tableta, cm⁻¹): 3450–2550, 2980, 2930, 1695.

2. lépés

0,82 g (3,0 mmol) 4,4,5-trimetil-8-klór-tiokromán-6-karbonsavhoz 10 ml ecetsavat, majd 0,82 g (7,5 mmol) 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot adunk, és az elegyet 3 órán át 80 °C-on melegítjük. A reakcióelegyet 100 ml jeges vízbe öntjük és etil-acetáttal ext-

30 raháljuk. A szerves réteget telített vizes nátrium-klorid-oldattal mossuk és vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. Az etil-acetátot csökkentett nyomáson lepároljuk, így 0,88 g (96%) 4,4,5-trimetil-8-klór-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot kapunk.

35 ¹H-NMR (ppm, oldószer: CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán): 1,60 (6H, s); 2,25–2,50 (2H, m); 2,65 (3H, s); 3,30–3,50 (2H, m); 7,60 (H, s).

IR (KBr tableta, cm⁻¹): 3500–2550, 3000, 2950, 1630, 1290, 1130.

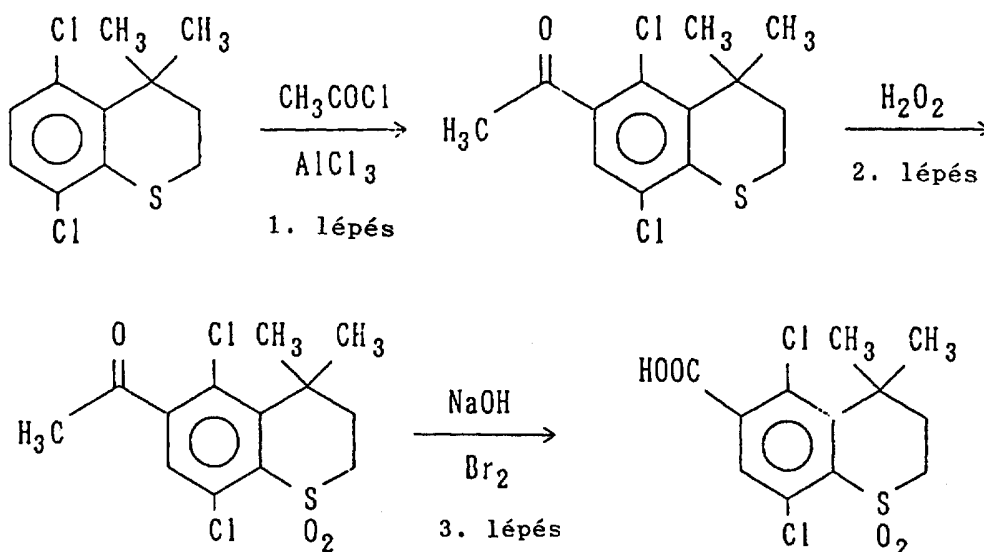
3. lépés

40 0,88 g (2,90 mmol) 4,4,5-trimetil-8-klór-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot 60 tömeg%-os vizes etanolban oldunk, az oldathoz 0,55 g (8,70 mmol) cinkport adunk, és az elegyet 5 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A reakció befejeződése után az elegyhez 50 ml vizet adunk, a cinkport szűréssel eltávolítjuk, és a maradékot etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumot 1 tömeg%-os sósavval és telített vizes nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. Az etil-acetátot csökkentett nyomáson lepároljuk, így 0,60 g (78%) 4,4,5-trimetil-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot kapunk.

50 ¹H-NMR (ppm, oldószer: CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán) 1,60 (6H, s); 2,30–2,50 (2H, m); 2,75 (3H, s); 3,30–3,50 (2H, m); 7,90 (2H, dd).

3. közbensőtermék-előállítási példa

Az 5,8-diklór-4,4-dimetil-tiokromán-6-karbonsav 1,1-dioxidot, amely a későbbiekben leírt 3. példa kiindulási anyaga, a következő lépésekben állítjuk elő.

**1. lépés**

1,26 g (9,45 mmol) vízmentes alumínium-kloridot 10 ml metilén-dikloridban szuszpendálunk, és a szuszpenzióhoz jeges hűtés közben 0,74 g (9,45 mmol) acetyl-klorid 5 ml metilén-dikloriddal készült oldatát csepegtetjük. Az elegyet addig keverjük, amíg homogén keverék képződik, majd 1,95 g (7,88 mmol) 5,8-diklór-4,4-dimetil-tiokromán 5 ml metilén-dikloriddal készült oldatát adjuk hozzá, és a komponenseket 1 órán át szobahőmérsékleten hagyjuk reagálni. A reakció befejeződése után a reakcióelegyet jeges vízbe öntjük, és metilén-dikloriddal extraháljuk. A szerves réteget telített vizes nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. A metilén-dikloridot csökkentett nyomáson lepároljuk, és a visszamaradó olajos anyagot szilikagélen oszlopkromatográfiásan tisztítjuk. Ily módon 1,27 g (56%) 6-acetyl-5,8-diklór-4,4-dimetil-tiokrománt különítünk el.

¹H-NMR (ppm, oldószer: CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán): 1,60 (6H, s); 1,95–2,20 (2H, m); 2,55 (3H, s); 2,80–3,10 (2H, m); 7,15 (H, s).

2. lépés

1,22 (4,22 mmol) 6-acetyl-5,8-diklór-4,4-dimetil-tiokrománhoz 1 ml ecetsavat, majd 1,43 g (12,66 mmol) 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot adunk, és az elegyet 2 órán át 80 °C-on melegítjük. Ezután 10 ml 2 tömeg%-os nátrium-hidrogén-szulfid-oldatot adunk a reakcióelegyhez, eközben szilárd anyag válik ki, amelyet szűrővel elkülönítünk. Így 0,96 g (71%) 6-acetyl-5,8-diklór-4,4-dimetil-tiokromán-1,1-dioxidot kapunk.

20 ¹H-NMR (ppm, oldószer: CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán): 1,65 (6H, s); 2,3–2,50 (2H, m); 2,55 (3H, s); 3,35–3,55 (2H, m); 7,30 (H, s).

IR (KBr tableta cm⁻¹): 3300–2700, 1700, 1300, 1130.

25 Olvadáspont 154,3–155,1 °C.

3. lépés

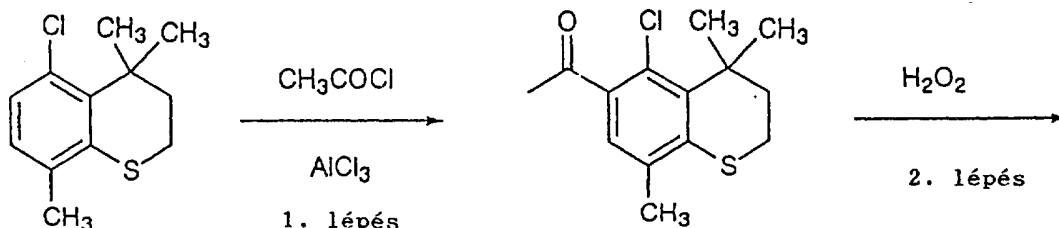
30 1,04 g (26,1 mmol) nátrium-hidroxid 20 ml vízbe: készült oldatához jeges hűtés közben 0,5 ml (8,7 mmol) brómot, majd 0,93 g (2,9 mmol) 6-acetyl-5,8-diklór-4,4-dimetil-tiokromán-1,1-dioxidot adunk, és az elegyet 3 órán át keverjük, azután pedig 5 órán át 100° C-on melegítjük. A reakció befejeződése után az elegyhez etil-acetátot adunk, és a fázisokat elválasztjuk. A vizes fázis pH-ját sósavval 1-re állítjuk. A vizes réteget etil-acetáttal extraháljuk, és a szerves réteget vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. Az etil-acetátot csökkentett nyomáson lepároljuk, így 0,84 g (90%) 5,8-diklór-4,4-dimetil-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot kapunk.

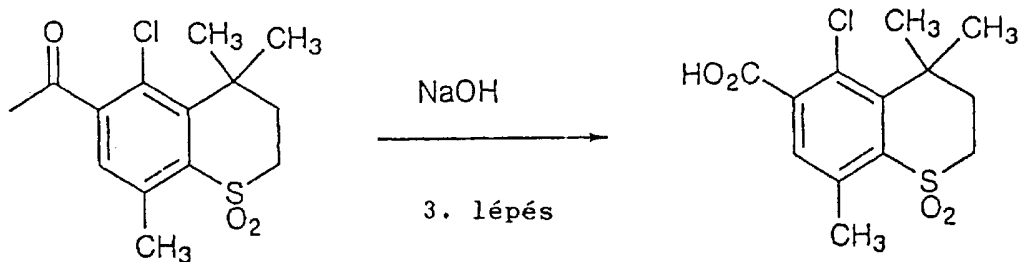
40 ¹H-NMR (ppm, oldószer: CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán): 1,70 (6H, s); 2,30–2,50 (2H, m); 3,40–3,60 (2H, m); 7,55 (H, s).

IR (KBr tableta, cm⁻¹): 3500–2500, 1750, 1300, 1130.

4. közbensőtermék-előállítási példa

45 5-Klór-4,4,8-trimetil-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot, amelyet a később leírt 29. példában kiindulási anyagként alkalmazunk, a következő lépésekben állítjuk elő.





1. lépés

3,2 g (24 mmol) vízmentes alumínium-kloridot 20 ml metilén-dikloridban szuszpendálunk, és a szuszpenzióhoz jeges hűtés közben 1,9 g (24 mmol) acetil-klorid 10 ml metilén-dikloriddal készült oldatát csepegtetjük. Az elegyet addig keverjük, amíg homogén keverék képződik, majd 4,5 g (20 mmol) 5-klór-4,4,8-trimetil-tiokromán 10 ml metilén-dikloriddal készült oldatát adjuk hozzá, és a komponenseket 1 órán át szobahőmérsékleten hagyjuk reagálni. A reakció befejeződése után a reakcióelegyet jeges vízbe öntjük, és metilén-dikloriddal extraháljuk. A szerves réteget telített vizes nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. A metilén-dikloridot csökkentett nyomáson lepároljuk, és a visszamaradó olajos anyagot szilikagélen kromatográfiásan tisztítjuk. Ily módon 3,0 g (56%) 6-acetil-5-klór-4,4,8-trimetil-tiokrománt különítünk el.

2. lépés

3,0 g (11 mmol) 6-acetil-5-klór-4,4,8-trimetil-tiokrománhoz 5 ml ecetsavat, majd 3,7 g (33 mmol) 30 tömeg%-os vizes hidrogén-peroxid-oldatot adunk, és az elegyet 2 órán át 80 °C-on melegítjük. Ezután 20 ml 2 tömeg%-os nátrium-hidrogén-szulfit-oldatot adunk a reakcióelegyhez, ennek hatására szilárd anyag válik ki, amelyet szűréssel elkülönítünk. Így 2,8 g (85%) 6-acetil-5-klór-4,4,8-trimetil-tiokromán-1,1-dioxidot kapunk.

¹H-NMR (ppm, oldószer: CDCl₃, belső standard: tetrametil-szilán): 1,67 (6H, s); 2,30–2,50 (2H, m); 2,56 (3H, s); 2,76 (3H, s); 3,30–3,50 (2H, m); 7,05 (H, s).

3. lépés

3,6 g (85 mmol) nátrium-hidroxid 70 ml vízzel készült oldatához jeges hűtés közben 1,5 ml (29 mmol) brómot, majd 2,8 g (9,3 mmol) 6-acetil-5-klór-4,4,8-trimetil-tiokromán-1,1-dioxidot adunk, és az elegyet 3 órán át keverjük, majd 5 órán át 100 °C-on melegítjük. A reakció befejeződése után az elegyhez etil-acetátot adunk, és a fázisokat elválasztjuk. A vizes fázis pH-ját sósavval 1-re állítjuk. A vizes réteget etil-acetáttal extraháljuk, és a szerves réteget vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. Az etil-acetátot csökkentett nyomáson lepároljuk, így 2,1 g (75%) 5-klór-4,4,8-trimetil-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot kapunk.

¹H-NMR (ppm, oldószer: deuteroaceton, belső standard: tetrametil-szilán): 1,70 (6H, s); 2,30–2,50 (2H, m); 2,75 (3H, s); 3,40–3,60 (2H, m); 7,50 (H, s).

A következőkben a jelen találmány első tárgyának megvalósítását jelentő új, (I) általános képletű pirazol-származékok előállítását példákban írjuk le.

1. példa

7,4 g (0,026 mol), az 1. közbenső termék előállításában kapott 4,4,5,8-tetrametil-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot, 3,4 g (0,03 mol) 1-etil-5-hidroxi-pirazolt és 6,22 g (0,03 mol) N,N'-diciklohexil-karbodiimidet adunk 50 ml terc-amil-alkoholhoz egy részletben, majd az elegyet szobahőmérsékleten 30 percig keverjük. Ezután 1,8 g (0,013 mol) vízmentes kálium-karbonátot adunk az elegyhez, és a komponenseket 8 órán át 80 °C-on hagyjuk reagálni, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A visszamaradó anyagot 5 tömeg%-os vizes kálium-karbonát-oldatban diszpergáljuk, és etil-acetátot adunk hozzá, hogy két fázisra válasszuk. A vizes réteg pH-ját 5 tömeg%-os sósavval 1-re állítjuk, miközben szilárd anyag képződik. A szilárd anyagot szűréssel elkülönítjük, így 6,13 g (62%) 4,4,5,8-tetrametil-6-(1-etil-5-hidroxi-pirazol-4-il-karbonil)-tiokromán-1,1-dioxidot kapunk.

2-5. példa

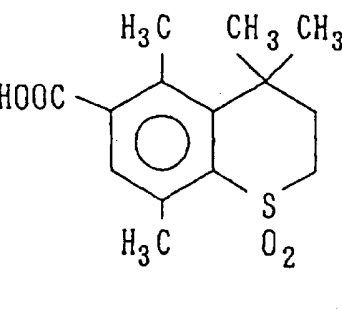
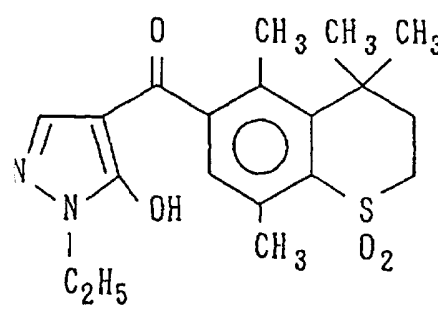
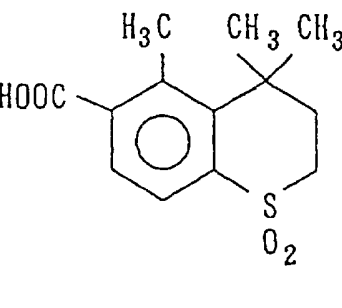
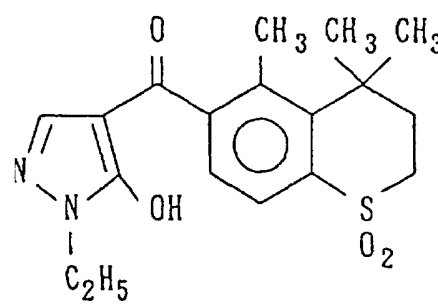
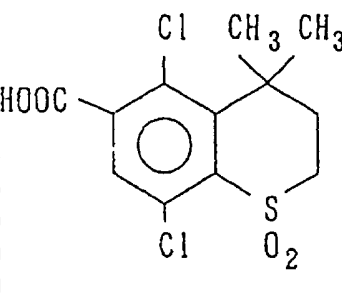
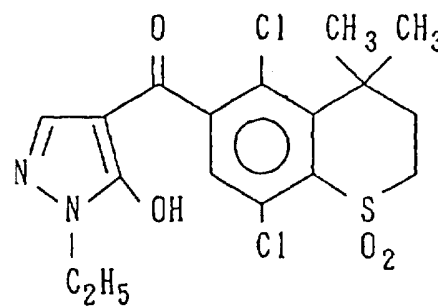
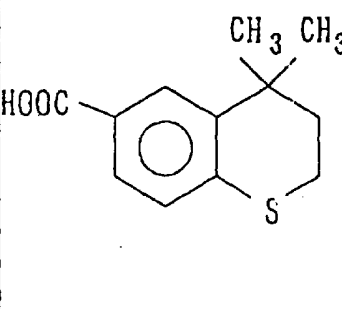
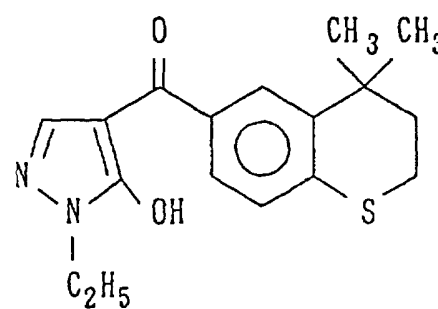
Az 1. táblázat jobb oldali oszlopában látható vegyületeket az 1. példában leírthoz hasonló módon állítjuk elő, azzal az eltéréssel, hogy a 4,4,5,8-tetrametil-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot az 1. táblázat bal oldali oszlopában látható nyersanyaggal helyettesítjük.

6. példa

Az 1. példában leírt módszert követjük, azzal az eltéréssel, hogy az 1-etil-5-hidroxi-pirazolt 1,3-dimetil-5-hidroxi-pirazollal helyettesítjük, így 0,46 g (70%) 4,4,5,8-tetrametil-6-(1,3-dimetil-5-hidroxi-pirazol-4-il-karbonil)-tiokromán-1,1-dioxidot kapunk.

Az 1. táblázat mutatja az 1-6. példák nyersanyagait és az 1-6. példákban kapott vegyületek szerkezeti képletét és hozamát. A 2. táblázatban a fizikai tulajdonságokat foglaltuk össze.

1. táblázat

A példa száma	Kiindulási anyag	A vegy. száma	Szerkezet	Hozam (%)
1	 <p>Chemical structure of 2-(2,4,6-trimethylphenyl)thioanisole: A benzene ring with methyl groups at positions 2, 4, and 6, and a -SO₂-CH₂-CH₂- group at position 1.</p>	1	 <p>Chemical structure of 2-(2,4,6-trimethylphenyl)thioanisole-4-yl 1-ethyl-1H-imidazole-5-carboxylate: The starting material with a -COOH group at position 4 of the benzene ring, and an imidazole ring at position 1. The imidazole ring has an ethyl group at position 1 and a hydroxyl group at position 5.</p>	62
2	 <p>Chemical structure of 2-(2,4,6-trimethylphenyl)thioanisole: A benzene ring with methyl groups at positions 2, 4, and 6, and a -SO₂-CH₂-CH₂- group at position 1.</p>	2	 <p>Chemical structure of 2-(2,4,6-trimethylphenyl)thioanisole-4-yl 1-ethyl-1H-imidazole-5-carboxylate: The starting material with a -COOH group at position 4 of the benzene ring, and an imidazole ring at position 1. The imidazole ring has an ethyl group at position 1 and a hydroxyl group at position 5.</p>	46
3	 <p>Chemical structure of 2-(2,4-dichloro-6-methylphenyl)thioanisole: A benzene ring with methyl groups at positions 2 and 6, chlorine atoms at positions 3 and 5, and a -SO₂-CH₂-CH₂- group at position 1.</p>	3	 <p>Chemical structure of 2-(2,4-dichloro-6-methylphenyl)thioanisole-4-yl 1-ethyl-1H-imidazole-5-carboxylate: The starting material with a -COOH group at position 4 of the benzene ring, and an imidazole ring at position 1. The imidazole ring has an ethyl group at position 1 and a hydroxyl group at position 5.</p>	48
4	 <p>Chemical structure of 2-(2,6-dimethylphenyl)thioanisole: A benzene ring with methyl groups at positions 2 and 6, and a -SO₂-CH₂-CH₂- group at position 1.</p>	4	 <p>Chemical structure of 2-(2,6-dimethylphenyl)thioanisole-4-yl 1-ethyl-1H-imidazole-5-carboxylate: The starting material with a -COOH group at position 4 of the benzene ring, and an imidazole ring at position 1. The imidazole ring has an ethyl group at position 1 and a hydroxyl group at position 5.</p>	64

1. táblázat (folytatás)

A példa száma	Kiindulási anyag	A vegy. száma	Szerkezet	Hozam (%)
5		5		72
6		6		70

2. táblázat

A példa száma	A vegyület száma	¹ H-NMR (ppm) Belső standard: tetrametil-szilán Oldószer: deuterokloroform	IR (cm ⁻¹) KBr tabl.	Olvadáspont (°C)
1	1	1,45 (3H, t) 1,55 (6H, s) 2,30–2,50 (2H, m) 2,50 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,40–3,60 (2H, m) 4,10 (2H, q) 6,20 (H, s) 7,20 (H, s)	2550–3500, 2950, 3000, 1630, 1290, 1130	208,8–209,3
2	2	1,38 (3H, t) 1,60 (6H, s) 2,38–2,55 (2H, m) 2,70 (3H, s) 3,40–3,54 (2H, m) 4,00 (2H, q) 7,30 (H, s) 7,45 (H, d) 7,80 (H, d) (oldószer: ideteroacetone)	2550–3500, 2950, 3000, 1620, 1290, 1130	üvegszerű
3	3	1,48 (3H, t) 1,70 (6H, s) 2,20–2,42 (2H, m) 3,40–3,60 (2H, m) 4,08 (2H, q) 7,25 (H, s) 7,42 (H, s)	2500–3500, 2950, 3000, 1660, 1320, 1160	263,7–263,9
4	4	1,38 (6H, s) 1,46 (3H, t) 1,90–2,10 (2H, m) 3,00–3,20 (2H, m) 4,10 (2H, q) 7,20 (H, d) 7,60 (H, dd) 7,76 (H, s) 7,95 (H, d)	nem mértük	üvegszerű
5	5	1,40 (3H, t) 1,46 (6H, s) 2,35–2,50 (2H, m) 3,45–3,60 (2H, m) 4,05 (2H, q) 7,68 (H, s) 7,86–8,06 (3H, m) (oldószer: deuterometanol)	nem mértük	üvegszerű
6	6	1,55 (6H, s) 1,65 (3H, s) 2,30–2,50 (2H, m) 2,45 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,3–3,50 (2H, m) 3,65 (3H, s) 7,00 (3H, s)	2570–3700, 2950, 1630, 1290, 1130	üvegszerű

7. példa

0,70 g (1,9 mmol), az 1. példában kapott 4,4,5,8-tetrametil-6-(1-etil-5-hidroxi-pirazol-4-il-karbonil)-tiochromán-1,1-dioxidot 8 ml metilén-dikloridban oldunk, és az oldathoz 0,51 g (3,8 mmol) kálium-karbonátot 5 ml 55

metilén-dikloridos réteget elválasztjuk, és vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. Az oldószeret csökkentett nyomáson lepároljuk, és a visszamaradó olajat szilikagélen kromatográfiásan tisztítjuk, így 0,41 g (49%) 4,4,5,8-tetrametil-6-[1-etil-5-(metánszulfonil-oxi)-pirazol-4-il-karbonil]-tiochromán-1,1-dioxidot (7. vegyület) kapunk.

8–17. példa

A 3. táblázat jobb oldali oszlopában látható vegyületeket a 7. példa szerinti módon kapjuk, azzal az eltérés-

sel, hogy a metánszulfonil-kloridot a 3. táblázat bal oldali oszlopában látható reagensekkel helyettesítjük.

18. példa

0,5 g (1,3 mmol), az 1. példában kapott 4,4,5,8-tetrametil-6-(1-etil-5-hidroxi-pirazol-4-il-karbonil)-tiokromán-1,1-dioxidot 10 ml metilén-dikloridban oldunk, és az oldathoz 0,27 g (2,6 mmol) trietil-amint és 0,21 g (2,6 mmol) acetil-kloridot adunk. Az elegyet szobahőmérsékleten 8 órán át hagyjuk reagálni. Ezután vizet adunk hozzá, és a metilén-dikloridos réteget elválasztjuk, majd vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. Az oldószer csökkentett nyomáson lepároljuk, és a visszamaradó olajat szilikagélen kromatográfiásan tisztítjuk. Ily módon 0,32 g (58%) 4,4,5,8-tetrametil-6-(1-etil-5-acetoxi-pirazol-4-il-karbonil)-tiokromán-1,1-dioxidot (18. vegyület) különítünk el.

19–23. példa

A 3. táblázat jobb oldali oszlopában látható 19–23. számú vegyületet a 18. példában leírt módon kapjuk, azaz az eltéréssel, hogy az acetil-kloridot a 3. táblázat bal oldali oszlopában látható reagensekkel helyettesítjük.

24. példa

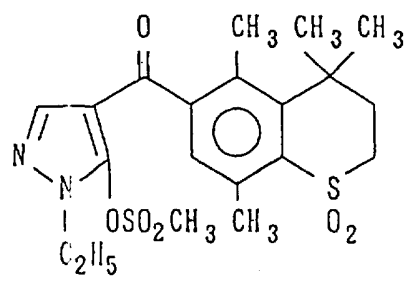
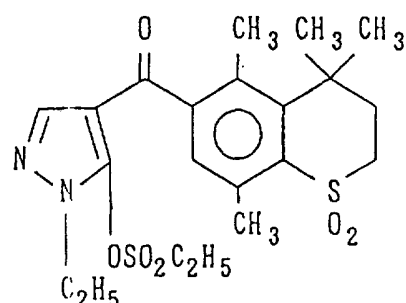
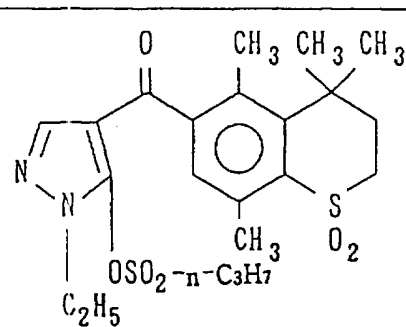
0,5 (1,3 mmol), az 1. példában kapott 4,4,5,8-tetrametil-6-(1-etil-5-hidroxi-pirazol-4-il-karbonil)-tiokromán-1,1-dioxidot 10 ml metil-etil-ketonban oldunk, és az oldathoz 0,14 g (1,4 mmol) klór-acetont és 0,37 g (2,6 mmol) kálium-karbonátot adunk. Az elegyet 4 órán át visszafolyatás közben forraljuk. Az oldószer csökkentett nyomáson lepároljuk, és a maradékhoz etil-acetátot adunk. A maradékot telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk. A szerves réteget vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, majd az oldószer csökkentett nyomáson lepároljuk. A visszamaradó olajat szilikagélen kromatográfiásan tisztítjuk, így 0,42 g (73%) 24. vegyületet kapunk.

25. példa

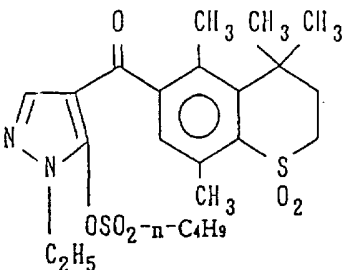
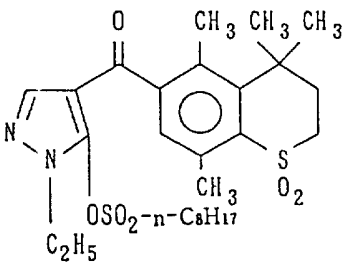
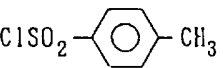
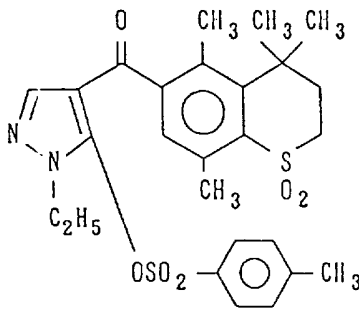
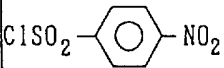
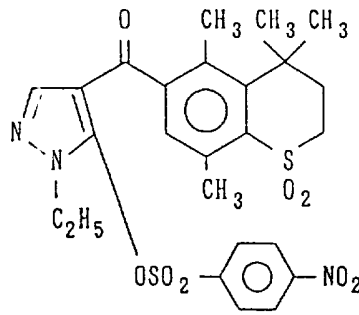
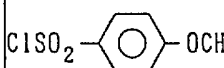
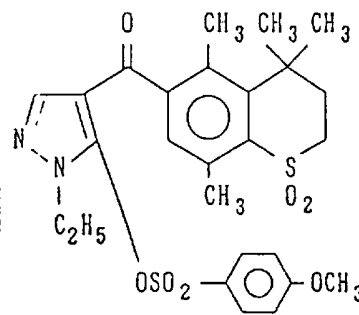
A 24. példa szerinti eljárással, de a klór-acetont fenacil-bromiddal helyettesítve, 0,61 g (92%) 25. vegyületet kapunk.

A 3. táblázat a 7–25. példában kapott 7–25. számú vegyület szerkezetét és hozamát mutatja. A 4. táblázat a vegyületek fizikai tulajdonságait tartalmazza.

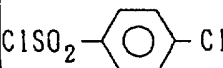
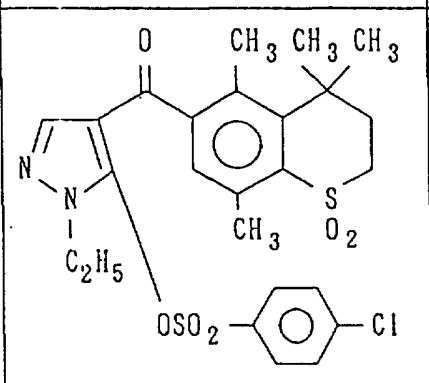
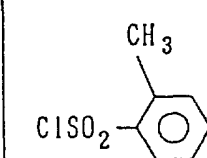
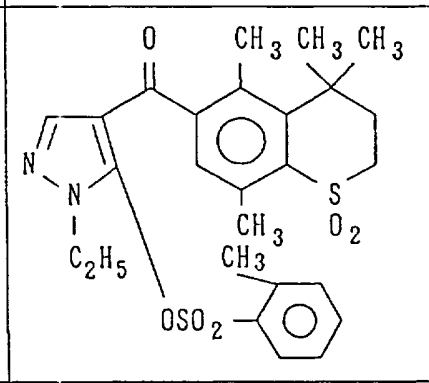
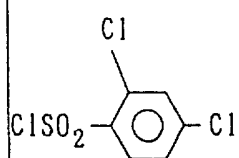
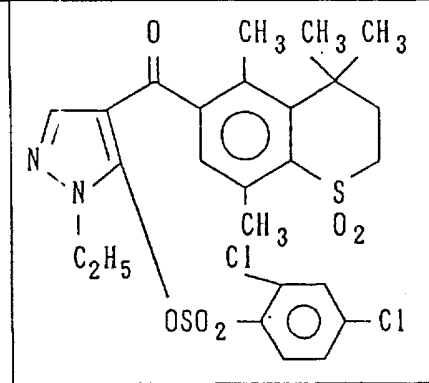

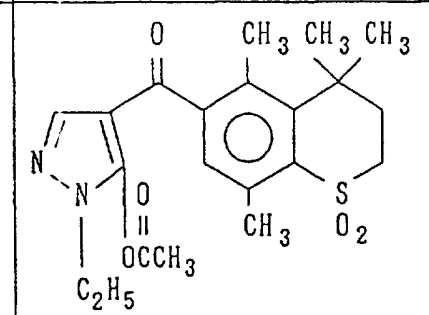
3. táblázat

A példa száma	Reagens	A vegy. száma	Szerkezet	Hozam (%)
7	ClSO_2CH_3	7		49
8	$\text{ClSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	8		82
9	$\text{ClSO}_2\text{-n-C}_3\text{H}_7$	9		41

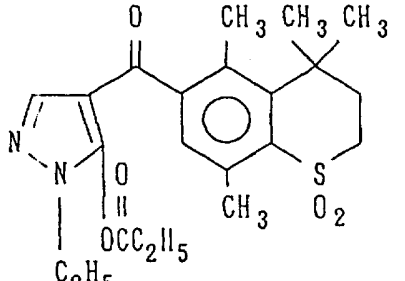
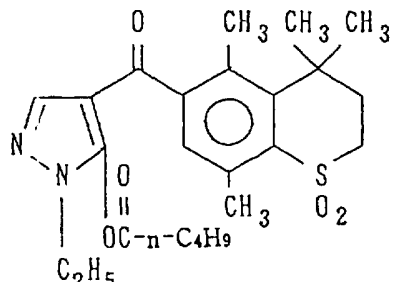
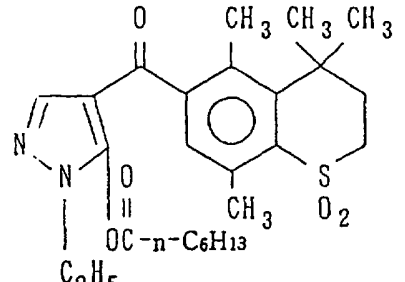
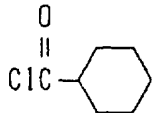
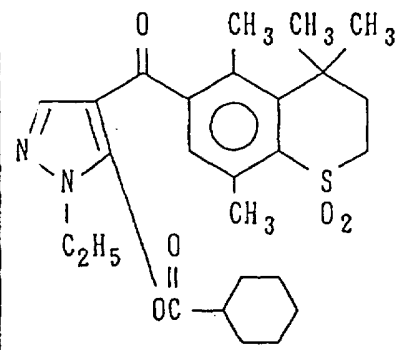
3. táblázat (folytatás)

A példa száma	Reagens	A vegy száma	Szerkezet	Hozam (%)
10	$C1SO_2-n-C_4H_9$	10		65
11	$C1SO_2-n-C_8H_{17}$	11		49
12		12		60
13		13		62
14		14		73

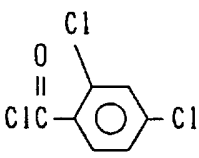
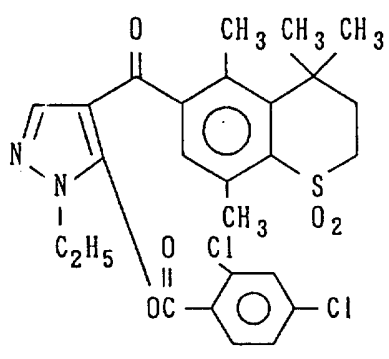
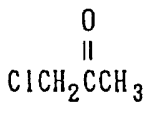
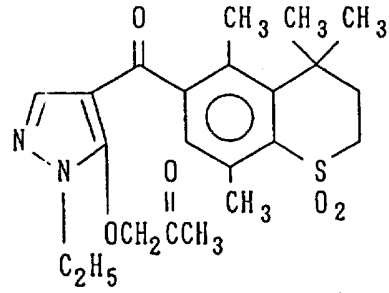
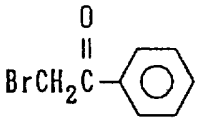
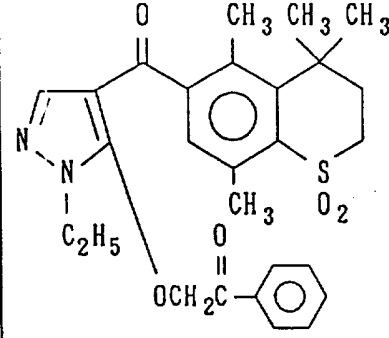
3. táblázat (folytatás)

A példa száma	Reagens	A vegy. száma	Szerkezet	Hozam (%)
15		15		77
16		16		72
17		17		72
18		18		58

3. táblázat (folytatás)

A példa száma	Reagens	A vegy. száma	Szerkezet	Hozam (%)
19	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ClC-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	19		61
20	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ClC-n-C}_4\text{H}_9 \end{array}$	20		54
21	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ClC-n-C}_6\text{H}_{13} \end{array}$	21		86
22		22		74

3. táblázat (folytatás)

A példa száma	Reagens	A vegy. száma	Szerkezet	Hozam (%)
23		23		67
24		24		73
25		25		92

4. táblázat

A példa száma	A vegyület száma	¹ H-NMR (ppm) Belső standard: tetrametil-szilán Oldószer: deuterokloroform	IR (cm ⁻¹) KBr tabl.	Olvadáspont (°C)
7	7	1,55 (3H, t) 1,60 (6H, s) 2,30–2,60 (2H, m) 2,50 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,30–3,60 (2H, m) 3,65 (3H, s) 4,25 (2H, q) 7,10 (H, s) 7,40 (H, s)	2980, 1665, 1140, 1300, 1200, 1390	202,2–203,4
8	8	1,50 (3H, t) 1,60 (6H, s) 1,70 (3H, t) 2,30–2,60 (2H, m) 2,50 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,30–3,60 (2H, m) 3,80 (2H, q) 4,20 (2H, q) 7,10 (H, s) 7,40 (H, s)	2940, 3000, 1660, 1180, 1140, 1290, 1380	164,1–165,7
9	9	1,20 (3H, t) 1,55 (3H, t) 1,60 (6H, s) 2,00–2,50 (4H, m) 2,50 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,30–3,60 (2H, m) 8,60–3,90 (2H, m) 4,20 (2H, q) 7,10 (H, s) 7,40 (H, s)	2970, 3000, 1680, 1140, 1300, 1190, 1390	üvegszerű
10	10	1,05 (3H, t), 1,40–1,80 (5H, m) 1,55 (6H, s) 1,90–2,20 (2H, m) 2,25–2,50 (2H, m) 2,50 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,30–3,60 (2H, m) 3,65–3,90 (2H, m) 4,20 (2H, q) 7,10 (H, s) 7,40 (H, s)	2900, 2980, 1660, 1130, 1300, 1180, 1380	177,9–179,1

4. táblázat (folytatás)

A példa száma	A vegyület száma	¹ H-NMR (ppm) Belső standard: tetrametil-szilán Oldószer: deuterokloroform	IR (cm ⁻¹) KBr tabl.	Olvadáspont (°C)
11	11	0,80–1,00 (3H, m) 1,20–1,80 (13H, m) 1,60 (6H, s) 1,90–2,20 (2H, m) 2,25–2,50 (2H, m) 2,50 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,30–3,60 (2H, m) 3,65–3,90 (2H, m) 4,20 (2H, q) 7,10 (H, s) 7,40 (H, s)	2880, 2950, 1670, 1140, 1300, 1380, 1390	üvegszerű
12	12	1,50 (3H, t) 1,60 (6H, s) 2,20–2,60 (2H, m) 2,40 (3H, s) 2,50 (3H, s) 2,77 (3H, s) 3,30–3,60 (2H, m) 4,20 (2H, q) 6,90 (H, s) 7,40 (2H, d) 7,48 (H, s) 7,90 (2H, d)	2950, 3000, 1670, 1130, 1300, 1180, 1380	164,9–166,3
13	13	1,57 (3H, t) 1,60 (6H, s) 2,20–2,50 (2H, m) 2,40 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,30–3,57 (2H, m) 4,25 (2H, q) 6,95 (H, s) 7,40 (H, s) 8,40 (4H, dd)	2950, 1665, 1130, 1290, 1200, 1380	172,3–174,2
14	14	1,50 (3H, t) 1,60 (6H, s) 2,20–2,50 (2H, m) 2,40 (3H, s) 2,78 (3H, s) 3,30–3,50 (2H, m) 3,90 (3H, s) 4,20 (2H, q) 6,90 (H, s) 7,10 (2H, d) 7,48 (H, s) 7,90 (2H, d)	2950, 3000, 1660, 1100, 1290, 1180, 1380	174,9–176,7
15	15	1,50 (3H, t) 1,57 (6H, s) 2,25–2,60 (2H, m) 2,40 (3H, s) 2,78 (3H, s) 3,30–3,60 (2H, m) 4,20 (2H, q) 6,90 (H, s) 7,45 (H, s) 7,60 (2H, d) 8,00 (2H, d)	2980, 3000, 1680, 1140, 1300, 1200, 1400	145,3–147,8
16	16	1,50 (3H, t) 1,53 (6H, s) 2,20–2,60 (2H, m) 2,30 (3H, s) 2,73 (3H, s) 2,88 (3H, s) 3,30–3,60 (2H, m) 4,20 (2H, q) 6,80 (H, s) 7,25 (H, s) 7,30–8,00 (4H, m)	2950, 3000, 1680, 1130, 1290, 1200, 1390	182,1–184,5
17	17	1,55 (3H, t) 1,60 (6H, s) 2,20–2,60 (2H, m) 2,30 (3H, s) 2,75 (3H, m) 3,28–3,50 (2H, m) 4,25 (2H, q) 6,90 (H, s) 7,25 (H, s) 7,48–7,78 (2H, m) 7,85–8,00 (H, m)	2950, 3000, 1670, 1130, 1290, 1190, 1400	181,8–185,8
18	18	1,45 (3H, t) 1,55 (6H, s) 2,20–2,60 (2H, m) 2,25 (3H, s) 2,45 (3H, s) 2,79 (3H, s) 3,27–3,58 (2H, m) 4,00 (2H, q) 7,00 (H, s) 7,60 (H, s)	2950, 2980, 1660, 1120, 1160, 1290	187,7–191,4
19	19	1,22 (3H, t) 1,47 (3H, t) 1,60 (6H, s) 2,20–2,70 (4H, m) 2,45 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,30–3,55 (2H, m) 4,00 (2H, q) 7,05 (H, s) 7,60 (H, s)	2950, 3000, 1660, 1110, 1300, 1200, 1410	178,0–179,6
20	20	0,98 (3H, t) 1,20–2,00 (7H, m) 1,58 (6H, s) 2,20–2,70 (4H, m) 2,45 (3H, s) 2,78 (3H, s) 3,30–3,55 (2H, m) 4,00 (2H, q) 7,05 (H, s) 7,57 (H, s)	2880, 2980, 1670, 1140, 1300	üvegszerű
21	21	0,90 (3H, t) 1,10–1,90 (11H, m) 1,55 (6H, s) 2,20–2,70 (4H, m) 2,48 (3H, m) 2,75 (3H, s) 3,30–3,57 (2H, m) 4,00 (2H, q) 7,03 (H, s) 7,55 (H, s)	2880, 2950, 1660, 1120, 1800, 1190	üvegszerű
22	22	1,42 (3H, t) 1,20–2,20 (11H, m) 1,55 (6H, s) 2,25–2,65 (2H, m) 2,42 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,30–3,55 (2H, m) 3,98 (2H, q) 7,05 (H, s) 7,60 (H, s)	2950, 1660, 1140, 1300, 1200	üvegszerű
23	23	1,55 (3H, t) 1,58 (6H, s) 2,15–2,50 (2H, m) 2,42 (3H, s) 2,75 (3H, s) 3,20–3,50 (2H, m) 4,10 (2H, q) 7,05 (H, s) 7,35–7,60 (2H, m) 7,70 (H, s) 7,75–7,90 (H, m)	2950, 3000, 1650, 1130, 1290, 1230	165,2–169,0
24	24	1,48 (3H, t) 1,60 (6H, s) 2,20 (3H, s) 2,28–2,50 (2H, m) 2,40 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,30–3,55 (2H, m) 4,20 (2H, q) 5,40 (2H, s) 7,00 (H, s) 7,15 (H, s)	2940, 2980, 1640, 1130, 1290, 1410	üvegszerű
25	25	1,50 (6H, s) 1,60 (3H, t) 2,20–2,50 (2H, m) 2,35 (3H, s) 2,75 (3H, s) 3,25–3,50 (2H, m) 4,30 (2H, q) 6,20 (2H, s) 6,95 (H, s) 7,15 (H, s) 7,35–8,10 (5H, m)	2950, 1650, 1130, 1290, 1190	177,5–179,5

26. példa

Az 1. példa szerinti eljárást követve, azonban az 1-etil-5-hidroxi-pirazolt 1-metil-5-hidroxi-pirazollal helyettesítve 1,7 g (78%) 4,4,5,8-tetrametil-6-(1-metil-5-hidroxi-pirazol-4-il-karbonil)-tiokromán-1,1-dioxidot (26. vegyület) kapunk.

27. példa

0,80 g (2,2 mmol), a 26. példában kapott 4,4,5,8-tetrametil-6-(1-metil-5-hidroxi-pirazol-4-il-karbonil)-tiokromán-1,1-dioxidot (26. vegyületet) 20 ml metiléndikloridban oldunk. Az oldathoz 0,40 g (2,9 mmol) kálium-karbonát 10 ml vízzel készült oldatát, majd 0,43 g (3,8 mmol) n-propánszulfonil-kloridot és 0,05 g (0,2 mmol) benzil-trietil-ammónium-kloridot adunk. Az elegyet 24 órán át szobahőmérsékleten hagyjuk reagálni. A reakció befejeződése után a metilén-dikloridos réteget elválasztjuk, és vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. Ezt követően az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk, és a visszamaradó olajat szilikagélén kromatográfiásan tisztítjuk. Így 0,60 g (59%) 4,4,5,8-

tetrametil-6-[1-metil-5-(n-propánszulfonil-oxi)-pirazol-4-il-karbonil]-tiokromán-1,1-dioxidot (27. vegyületet) kapunk.

5 28. példa

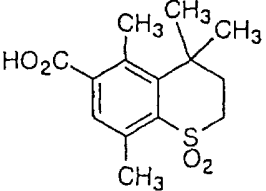
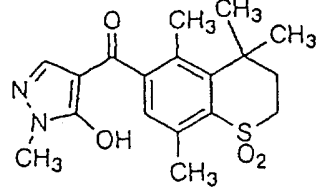
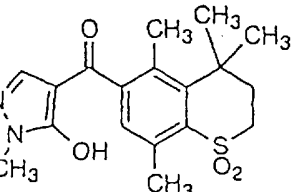
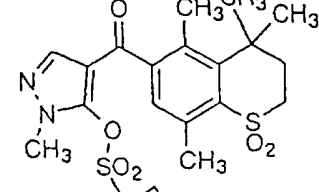
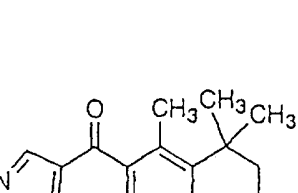
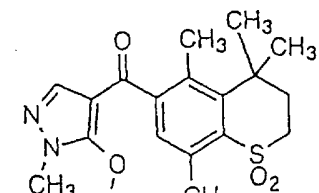
A 27. példában leírt eljárást követjük, de az n-propánszulfonil-kloridot p-toluolszulfonil-kloriddal helyettesítjük, így 0,68 g (64%) 4,4,5,8-tetrametil-6-[1-metil-5-(p-toluolszulfonil-oxi)-pirazol-4-il-karbonil]-tiokromán-1,1-dioxidot (28. vegyületet) kapunk.

29. példa

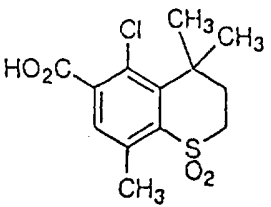
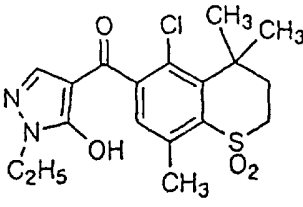
Az 1. példa szerinti eljárást követjük, azzal az eltéréssel, hogy a 4,4,5,8-tetrametil-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxidot 5-klór-4,4,8-trimetil-tiokromán-6-karbonsav-1,1-dioxiddal helyettesítjük, így 0,52 g (50%) 5-klór-4,4,8-trimetil-6-(1-etil-5-hidroxi-pirazol-4-il-karbonil)-tiokromán-1,1-dioxidot kapunk.

Az 5. táblázat a 26–29. példákban kapott 26–29. számú vegyület szerkezetét és hozamát mutatja, a tulajdonságait a 6. táblázat tartalmazza.

5. táblázat

A példa száma	Reagens	A vegy száma	Szerkezet	Hozam (%)
26		26		78
27		27		59
28		28		64

5. táblázat (folytatás)

A példa száma	Reagens	A vegy száma	Szerkezet	Hozam (%)
29		29		50

6. táblázat

A példa száma	A vegyület száma	¹ H-NMR (ppm) Belső standard: tetrametil-szilán Oldószer: deuterokloroform	IR (cm ⁻¹) KBr tabl.	Olvadáspont (°C)
26	26	1,60 (6H, s) 2,25–2,45 (2H, m) 2,50 (3H, s) 2,70 (3H, s) 3,35–3,50 (2H, m) 3,70 (3H, s) 4,40 (H) 7,10 (H, s) 7,50 (H, s)	nem mértük	üvegszerű
27	27	1,20 (3H, t) 1,55 (6H, s) 1,90–2,40 (4H, m) 2,43 (3H, s) 2,80 (3H, s) 3,35–3,50 (2H, m) 3,60–3,80 (2H, m) 3,90 (3H, s) 7,05 (H, s) 7,40 (H, s)	2940, 2970, 1670, 1165, 1280, 1380	191,2–194,3
28	28	1,53 (6H, s) 2,25–2,45 (2H, m) 2,40 (3H, s) 2,48 (3H, s) 2,74 (3H, s) 3,35–3,50 (2H, m) 3,82 (3H, s) 6,90 (H, s) 7,29 (H, s) 7,65 (4H, dd)	2940, 2970, 1640, 1160, 1285, 1365	187,7–191,2
29	29	1,20 (3H, t) 1,70 (6H, s) 2,20–2,45 (2H, m) 2,60 (3H, s) 3,30–3,60 (2H, m) 4,00 (2H, q) 6,95 (H, s) 7,05 (H, s) (oldószer: deuterioaceton)	2950, 3000, 1620, 1320, 1130	üvegszerű

A jelen találmány második tárgyát jelentő herbicid készítményekre vonatkozó példákat az alábbiakban írunk le.

Herbicidpélda

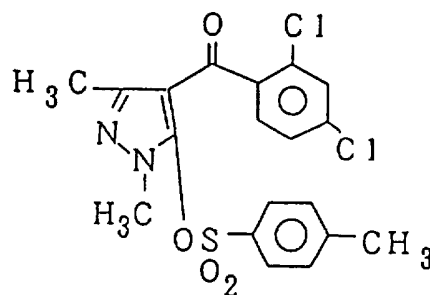
1. Herbicid készítmény előállítása

97 tömegrész talkumot (kereskedelmi név: Zeaklite) mint hordozót, 1,5 tömegrész alkil-aryl-szulfonsavat (kereskedelmi név: Neoplex, forgalmazó: Kao-Atlas K. K.) mint felületaktív anyagot és 1,5 tömegrész nemionos és anionos felületaktív anyagot (kereskedelmi név: Sorpol 800A, forgalmazó: Toho Chemical Co., Ltd.) egyenletesen elporítunk és összekeverünk, így nedvesíthető por előállítására alkalmas hordozót kapunk.

90 tömegrész fenti hordozót és 10 tömegrész vegyületet, amelyet a fenti példákban előállított jelen találmány szerinti vegyületek közül választunk, egyenletesen elporítunk és összekeverünk, így herbicid készítményt kapunk. Összehasonlító herbicid készítményeket a következő (x), (y), (A), (B) és (C) vegyületek 10 tömegrésznyi mennyiségéből állítunk elő a fenti módon.

(x) vegyület: a kereskedelemben kapható herbicid pirazolát

40

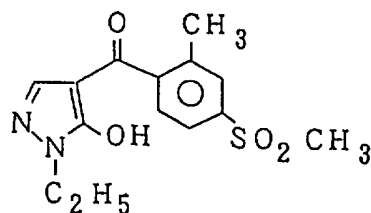


45

50

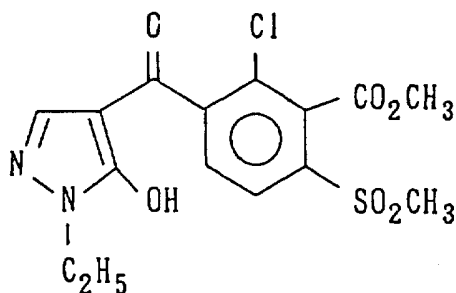
(y) vegyület: a JP-A-63-122672 számú japán szabadalmi iratban leírt vegyület

55

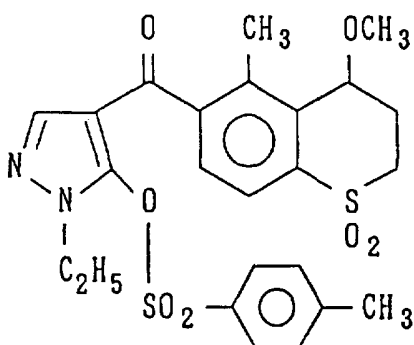


60

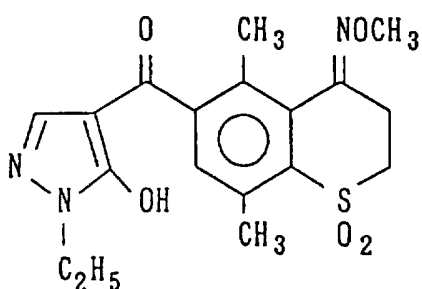
(A) vegyület: a JP-A-2-173 számú japán szabadalmi iratban a 35. számú vegyület



(B) vegyület: a WO 93/18031 számú nemzetközi közvételteli iratban a 66. számú vegyület



(C) vegyület: a 4-185526 számú japán szabadalmi bejelentésben leírt b-3 vegyület



2. *Biológiai vizsgálat (Levélkezelési vizsgálat, 1. és 2. herbicidpélda és 1. és 2. összehasonlító példa)*

Gyomok, így ujjasmuhar, kakaslábfű, ecsetpázsit, 5 szerbtövis, selymes selyemperje, disznóparéj magjait és kukorica-, búza-, és árpamagokat 1/5000 ár méretű, magaslati földdel töltött Wagner-cserepekbe szórtunk és magaslati földdel betakartunk. Ezután a magokat 10 üvegházban termesztettük, és amikor 1-2 leveles stádiumú növényekké fejlődtek, a fenti 1. példában előállított herbicid előre meghatározott mennyiségét vízben szuszpendáltuk, és egyenletesen a levelekre permeteztük 200 liter/10 ha mennyiségben. Ezt követően a növényeket üvegházban tartottuk, és a permetezéses kezelés 15 után 20 nappal a herbicid gyomirtó hatását meghatároztuk. Az eredmények a 7. táblázatban láthatók.

A herbicid hatást és a terményre kifejtett fitotoxikus hatást a következő skála alapján állapítottuk meg.

A megmaradó növény tömeg/kezeletlen arányt a (megmaradó növény tömege a kezelt cserépben/a megmaradó növény tömege a kezeletlen cserépben)×100 képlet segítségével számítottuk.

Arányok:

Herbicid hatás	A megmaradó növény tömege/kezeletlen arány (%)
0	81-100
1	61-80
2	41-60
3	21-40
4	1-20

Fitotoxicitás	A megmaradó növény tömege/kezeletlen arány (%)
-	100
±	95-99
+	90-94
++	80-89
+++	0-79

7. táblázat

Szám	Az alkalmazott vegyület	Adagolás: hatóanyag (g/ha)	Herbicid hatás						Fitotoxicitás		
			Ujjasmuhar	Kakaslábfű	Ecsetpázsit	Szerbtövis	Selyemperje	Disznóparéj	Kukorica	Búza	Árpa
1. herbicid-példa	1	10	5	5	5	5	5	5	-	-	-
1. herbicid-példa	1	3	5	5	5	5	5	5	-	-	-
2. herbicid-példa	2	10	5	5	5	5	5	5	-	-	-
2. herbicid-példa	2	3	5	4	3	5	4	3	-	-	-
1. herbicid-példa	x	10	0	0	0	0	0	1	-	-	-
2. herbicid-példa	y	3	0	0	0	3	3	2	-	-	-

3. *Biológiai vizsgálat (Magasföldi talajkezelési vizsgálat, 3. és 4. herbicidpélda, és 3. és 4. összehasonlító herbicidpélda)*

Gyomok, így ujjas muhar, kakaslábfű, ecsetpázsit, szerbtövis, selymes selyemperje, disznóparéj magjait és kukorica-, búza- és árpamagokat 1/5000 ár méretű, magaslati földdel töltött Wagner-cserepekbe szórtunk és magaslati földdel betakartunk. Azután a fenti 1. példában előállított készítmény előre meghatározott meny-

nyiségét vízben szuszpendáltuk, és egyenletesen a talaj felületére permetezzük. Ezt követően a magokat üvegházban természetztük, és a permetezéses kezelés után 20 nappal a készítmény herbicid hatását meghatároztuk.

5 Az eredményeket a 8. táblázat mutatja.

A herbicid hatást és a terményekre kifejtett fitotoxikus hatást a 2. levélkezelési vizsgálatnál leírt módon értékeltük.

8. táblázat

Szám	Az alkalmazott vegyület	Adagolás: hatóanyag (g/ha)	Herbicid hatás						Fitotoxicitás		
			Ujjas-muhar	Kakaslábfű	Ecsetpázsit	Szerbtövis	Selyemperje	Disznóparéj	Kukorica	Búza	Árpa
3. herbicidpélda	1	10	5	5	5	5	5	5	–	–	–
3. herbicidpélda	1	3	5	5	5	5	5	5	–	–	–
4. herbicidpélda	2	10	5	5	5	5	5	5	–	–	–
4. herbicidpélda	2	3	5	5	5	5	5	5	–	–	–
3. herbicidpélda	x	10	0	0	0	0	0	0	–	–	–
4. herbicidpélda	y	3	3	2	2	0	0	0	–	–	–

4. *Biológiai vizsgálat (Süllyesztett talajkezelési vizsgálat, 5–9. herbicidpélda, 5–8. összehasonlító példa és 1. és 2. hivatkozási példa)*

Egy 1/15 500 ár méretű porceláncserepet mélyföldi talajjal töltöttünk meg. Kakaslábfű és *Cyperus alternifolius* magot vetettünk egyenletesen a talaj felületi rétegébe, majd kétleveles állapotú rizsnövényeket ültettünk a cserepbe. Ezután, a gyomok kikéleskor, a fenti 1. példában előállított készítmény előre meghatározott mennyiségének híg oldatát permetezzük egyenletesen a víz felszínére, és a cserepet üvegházban hagytuk állni, miközben vízzel megfelelően permetezzük. 20 nappal a herbicid oldattal végzett kezelés után a herbicid hatást és a rizsre kifejtett fitotoxicitást megvizsgáltuk, az eredményeket a 9. táblázatban foglaltuk össze. A herbicid adagolását a 10 árra vonatkoztatott hatóanyag mennyisége formájában adtuk meg. Továbbá levegőn szárított

tömegeket mértünk, és a rizsre kifejtett fitotoxicitást s a herbicid hatást a következő skála alapján értékeltük.

35	Herbicid hatás	A megmaradó növény tömege/kezeletlen arány (%)
	0	81–100
	1	61–80
	2	41–60
40	3	21–40
	4	1–20
	5	0
	Fitotoxicitás	A megmaradó növény tömege/kezeletlen arány (%)
45	0	100
	1	95–99
	2	90–94
	3	80–89
	4	0–79

50

9. táblázat

Szám	Az alkalmazott vegyület	Adagolás: hatóanyag (g/ha)	Herbicid hatás		A rizsrel szembeni fitotoxicitás
			Kakaslábfű	<i>Cyperus alternifolius</i>	
5. herbicidpélda	10	1	5	5	0
6. herbicidpélda	11	1	5	5	0
7. herbicidpélda	14	1	5	3	0

9. táblázat (folytatás)

Szám	Az alkalmazott vegyület	Adagolás: hatóanyag (g/ha)	Herbicid hatás		A rizzzsel szembeni fitotoxicitás
			Kakaslábfű	Cyperus alternifolius	
8. herbicidpélda	16	3	5	5	0
9. herbicidpélda	16	1	5	2	0
5. összehasonlító példa	(A) vegyület	3	4	4	4
6. összehasonlító példa	(A) vegyület	1	1	0	0
7. összehasonlító példa	(B) vegyület	3	5	5	4
8. összehasonlító példa	(B) vegyület	1	2	3	0
1. referenciapélda	(C) vegyület	10	4	5	5
2. referenciapélda	(C) vegyület	3	0	3	2

5. *Biológiai vizsgálat (Magasföldi talajjal végzett talajkezelési vizsgálat, 10–26. herbicidpélda és 9. összehasonlító példa)*

Gyomok, így ujjas muhar, kakaslábfű, ecsetpázsit, szerbtövis, selymes selyemperje, disznóparéj magjait és kukorica-, búza- és árpamagokat 1/5000 ár méretű, magaslati földdel töltött Wagner-cserepekbe szórtunk és magaslati földdel betakartunk. Ezután a fenti 1. példában készült herbicid előre meghatározott mennyiségét vízben szuszpendáltuk, és egyenletesen a talaj felületére permetezzük. Ezt követően a magokat üvegházban termesztjük, és 20 nappal a kezelés után a herbicid hatást és a terményre kifejtett fitotoxikus hatást meghatároztuk. Az eredmények a 10. táblázatban láthatók.

A herbicid adagolását a hatóanyag egy hektárra vonatkoztatott mennyisége formájában adtuk meg. Továbbá levegőn szárított tömegeket mértünk, és a herbicid

hatást és a terményre kifejtett fitotoxikus hatást az alábbi skála alapján értékeltük.

Herbicid hatás	A megmaradó növény tömege/kezeletlen arány (%)
0	81–100
1	61–80
2	41–60
3	21–40
4	1–20
5	0
Fitotoxicitás	A megmaradó növény tömege/kezeletlen arány (%)
0	100
1	95–99
2	90–94
3	80–89
4	0–79

10. táblázat

Szám	Az alkalmazott vegyület	Adagolás: hatóanyag (g/ha)	Herbicid hatás						A kukoricával szembeni fitotoxicitás
			Ujjas-muhar	Kakaslábfű	Ecsetpázsit	Szerbtövis	Selyemperje	Disznóparéj	
10. herbicidpélda	1	100	5	5	5	5	5	5	0
11. herbicidpélda	2	100	5	5	5	5	5	5	0
12. herbicidpélda	7	100	5	5	4	5	5	5	0
13. herbicidpélda	8	100	5	4	4	5	5	–	0
14. herbicidpélda	9	100	5	5	5	5	5	5	0
15. herbicidpélda	10	100	5	5	2	3	5	5	0
16. herbicidpélda	11	100	5	3	2	3	5	1	0

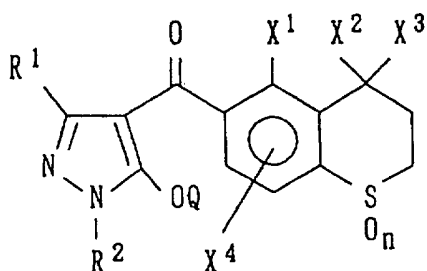
10. táblázat (folytatás)

Szám	Az alkalmazott vegyület	Adagolás: hatóanyag (g/ha)	Herbicid hatás						A kukoricával szembeni fitotoxicitás
			Ujjas-muhar	Kakas-lábfű	Eset-pizsit	Szertővis	Selyemperje	Disznó-paréj	
17. herbicid-példa	12	100	5	5	1	–	5	5	0
18. herbicid-példa	13	100	5	3	2	5	5	2	0
19. herbicid-példa	14	100	5	5	2	5	5	5	0
20. herbicid-példa	16	100	5	5	5	5	5	5	0
21. herbicid-példa	18	100	5	5	4	5	5	5	0
22. herbicid-példa	19	100	5	5	2	5	5	5	0
23. herbicid-példa	20	100	5	3	2	5	5	–	0
24. herbicid-példa	21	100	5	5	4	5	5	5	0
25. herbicid-példa	24	100	5	5	2	5	5	5	0
26. herbicid-példa	25	100	5	2	2	5	5	5	0
9. összehasonlító példa	(A) vegyület	100	1	2	4	1	5	3	0

Amint azt az előzőekben leírtuk, a jelen találmány olyan új pirazolszármazékokat, amelyek pázsitfűfélékhez tartozó gyomokat és széleslevelű gyomokat együtt, alacsony dózisok alkalmazása mellett képesek irtani akár levélen, akár talajon alkalmazva anélkül, hogy a rizsre, kukoricára, búzára és árparra fitotoxikus hatást fejtenének ki, a fenti új pirazolszármazékokat hatóanyagként tartalmazó herbicid készítményeket és a fenti pirazolszármazékok előállítására alkalmas új közben-ső termékeket bocsát rendelkezésre.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. (I) általános képletű



pirazolszármazék, a képletben

R^1 jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R^2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X^1 jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

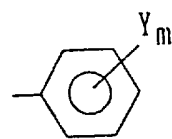
X^2 és X^3 mindegyikének jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X^4 jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, amely a tiokromángyűrű 7-es vagy 8-as helyzetében kapcsolódik;

Q jelentése hidrogénatom vagy –A–B általános képletű csoport, a képletben

A jelentése $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$ vagy $-\text{CH}_2\text{CO}-$ csoport; és

B jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport, 3–8 szénatomos cikloalkilcsoport, vagy egy (V) általános képletű csoport,



(V)

a képletben

Y jelentése halogénatom, nitrocsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoport; és

m értéke 0, 1 vagy 2;

n értéke 0, 1 vagy 2;
vagy sója.

2. Az 1. igénypont szerinti olyan pirazolszármazék vagy sója, amelyben R¹ jelentése hidrogénatom.

3. Az 1. igénypont szerinti olyan pirazolszármazék vagy sója, amelyben R² jelentése metil- vagy etilcsoport.

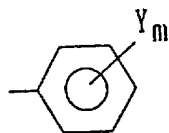
4. Az 1. igénypont szerinti olyan pirazolszármazék vagy sója, amelyben X¹ jelentése hidrogénatom, metilcsoport vagy klóratom.

5. Az 1. igénypont szerinti olyan pirazolszármazék, amelyben X² és X³ jelentése egyaránt metilcsoport.

6. Az 1. igénypont szerinti olyan pirazolszármazék vagy sója, amelyben X⁴ jelentése a tiokromángyűrű 8-as helyzetében kapcsolódó hidrogénatom, metilcsoport vagy klóratom.

7. Az 1. igénypont szerinti olyan pirazolszármazék vagy sója, amelyben Q jelentése hidrogénatom.

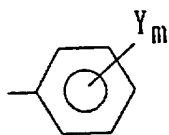
8. Az 1. igénypont szerinti olyan pirazolszármazék vagy sója, amelyben Q jelentése egy -A-B általános képletű csoport, ahol A jelentése -SO₂- csoport és B jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, vagy



(V)

(V) általános képletű csoport, ebben Y jelentése halogénatom, nitrocsoport, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoport, és m értéke 1 vagy 2.

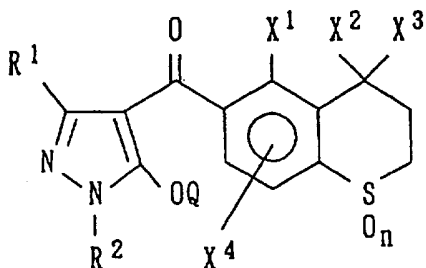
9. Az 1. igénypont szerinti olyan pirazolszármazék vagy sója, amelyben Q jelentése egy -A-B általános képletű csoport, ahol A jelentése -CO- vagy -CH₂CO- csoport és B jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, 3-8 szénatomos cikloalkilcsoport vagy egy



(V)

(V) általános képletű csoport, ebben Y jelentése halogénatom és m értéke 0, 1 vagy 2.

10. Herbicid készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan



(I)

(I) általános képletű pirazolszármazékot, amelyben R¹ jelentése hidrogénatom;
R² jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;
X¹ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;

X² és X³ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;

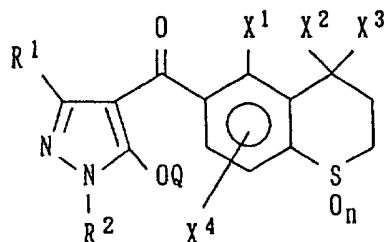
X⁴ jelentése hidrogénatom és a tiokromángyűrű 8-as helyzetében kapcsolódó 1-4 szénatomos alkilcsoport;

5 Q jelentése hidrogénatom; és n értéke 2;

és/vagy sóját tartalmazza ismert segédanyagok mellett.

11. Herbicid készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan

10



(I)

15

(I) általános képletű pirazolszármazékot, amelyben

20 R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport;

R² jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;

X jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport;

25 X² és X³ mindegyikének jelentése egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkilcsoport;

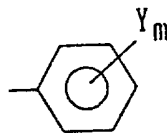
X⁴ jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, amely a tiokromángyűrű 7-es vagy 8-as helyzetében kapcsolódik;

30 Q jelentése hidrogénatom vagy -A-B általános képletű csoport, a képletben

A jelentése -SO₂-, -CO- vagy -CH₂CO- csoport; és

35

B jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, 3-8 szénatomos cikloalkilcsoport, vagy egy



(V)

40

(V) általános képletű csoport, a képletben

Y jelentése halogénatom, nitrocsoport, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoport; és

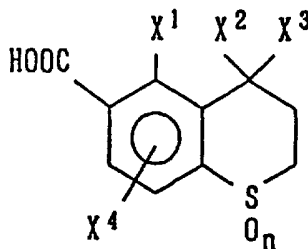
m értéke 0, 1 vagy 2; és

45 n értéke 0, 1 vagy 2;

és/vagy sóját tartalmazza ismert segédanyagok mellett.

12. (II) általános képletű

50



(II)

55

aromás karbonsavszármazék, a képletben

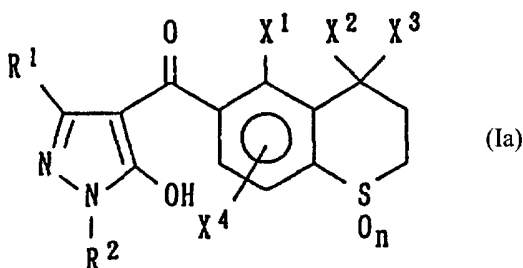
60 X¹ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatom;

X² és X³ mindegyikének jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport; és

X⁴ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, vagy halogénatom, amely a tiokromángyűrű 7-es vagy 8-as helyzetében kapcsolódik;

vagy sója.

13. Eljárás az (I) általános képletű pirazolszármazékok körébe tartozó (Ia) általános képletű vegyület



vagy sója előállítására, a képletben

R¹ jelentése hidrogénatom;

R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X¹ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

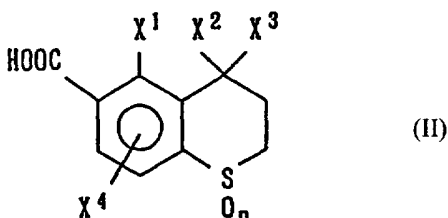
X² és X³ jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X⁴ jelentése hidrogénatom és a tiokromángyűrű 8-as helyzetében kapcsolódó 1–4 szénatomos alkilcsoport;

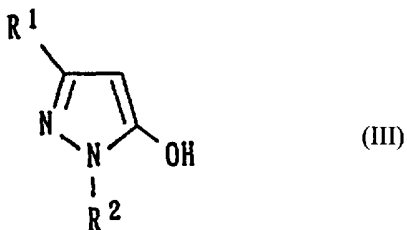
Q jelentése hidrogénatom; és

n értéke 2;

azzal jellemezve, hogy egy

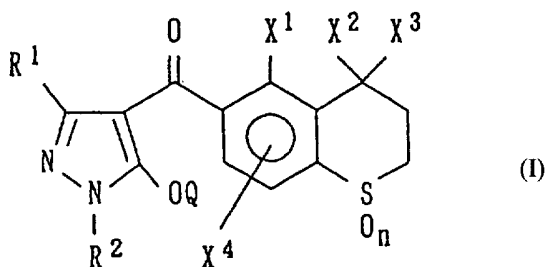


(II) általános képletű vegyületet, a képletben X¹, X², X³, X⁴ és n jelentése a fenti, és egy (III) általános képletű vegyületet



reagáltatunk, a képletben R¹ és R² jelentése a fenti, így (Ia) általános képletű vegyületet kapunk.

14. Eljárás



(I) általános képletű pirazolszármazék vagy sója előállítására, a képletben

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

5 R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X¹ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X² és X³ mindegyikének jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

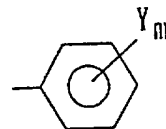
10 X⁴ jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, amely a tiokromángyűrű 7-es vagy 8-as helyzetében kapcsolódik;

Q jelentése hidrogénatom vagy –A–B általános képletű csoport, a képletben

15 A jelentése –SO₂–, –CO– vagy –CH₂CO– csoport; és

B jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport, 3–8 szénatomos cikloalkilcsoport, vagy egy

20



(V) általános képletű csoport, a képletben

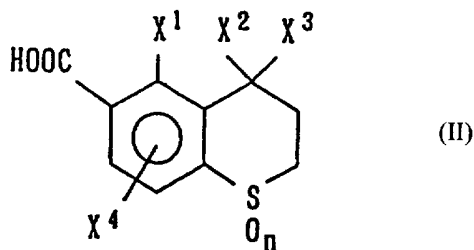
Y jelentése halogénatom, nitrocsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoport; és

m értéke 0, 1 vagy 2;

30 n értéke 0, 1 vagy 2;

azzal jellemezve, hogy egy (II) általános képletű vegyületet,

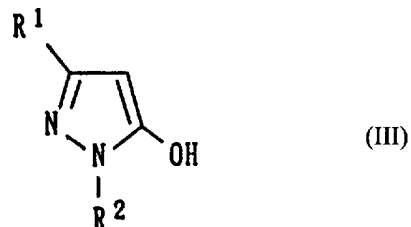
35



40

a képletben X¹, X², X³, X⁴ és n jelentése a fenti, és egy (III) általános képletű vegyületet

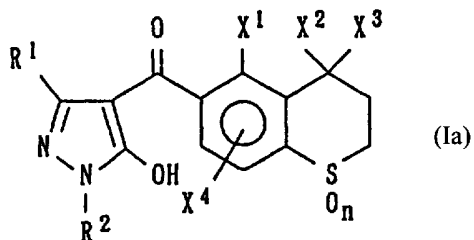
45



50

reagáltatunk, a képletben R¹ és R² jelentése a fenti, így

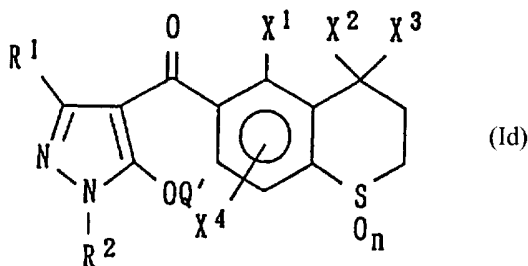
55



60

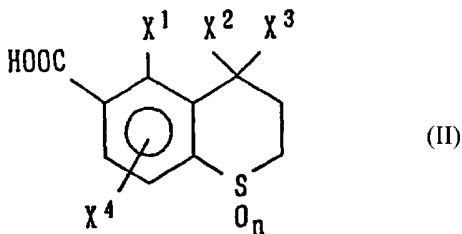
30

(Ia) általános képletű, azaz Q helyén hidrogénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületet kapunk, amelyet kívánt esetben egy Q'-Hal (IV) általános képletű vegyülettel viszünk reakcióba, a képletben Q' jelentése a hidrogénatom kivételével Q (I) általános képletre megadott jelentésével azonos, Hal jelentése halogénatom, így



(Id) általános képletű, azaz Q helyén a hidrogénatomtól eltérő csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületet kapunk, amelyet kívánt esetben sóvá alakítunk.

15. Eljárás (II) általános képletű



aromás karbonsavszármazék vagy sója előállítására, a képletben

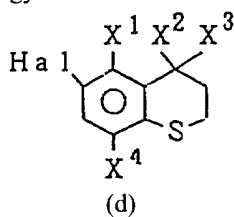
X¹ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

X² és X³ jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

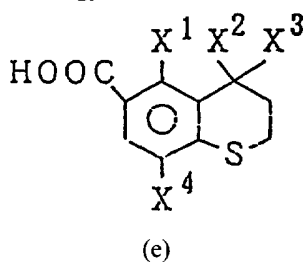
X⁴ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, amely a tiokromángyűrű 8-as helyzetében kapcsolódik;

azzal jellemezve, hogy

a) X⁴ helyén 1–4 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó (II) általános képletű, azaz (f) általános képletű vegyület előállítására egy

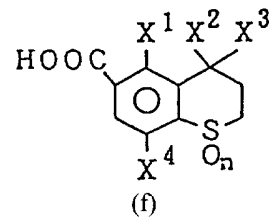


(d) általános képletű vegyületet, a képletben X¹, X², X³, X⁴ jelentése a fenti, Hal jelentése halogénatom, (e) általános képletű vegyületté



karboxilezünk, majd az (e) általános képletű vegyületet

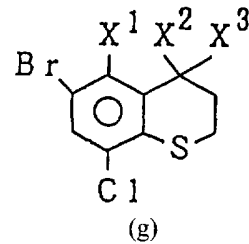
5



(f) általános képletű vegyületté oxidáljuk, ahol a képletben X¹, X², X³, X⁴ és n jelentése a fenti; vagy

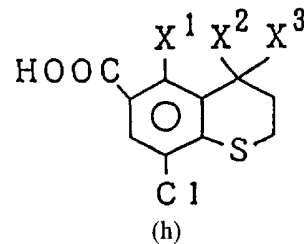
10 (b) X⁴ helyén hidrogénatomot tartalmazó (II) általános képletű, azaz (j) általános képletű vegyület előállítására egy

15



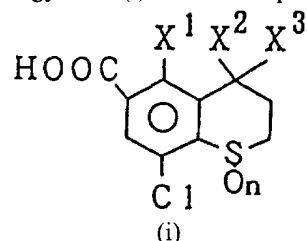
(g) általános képletű vegyületet, a képletben X¹, X² és X³ jelentése a fenti, karboxilezéssel

20



(h) általános képletű vegyületté alakítunk, a (h) általános képletű vegyületet (i) általános képletű

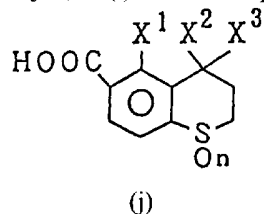
30



vegyületté oxidáljuk, az (i) általános képletű vegyületet

35

40



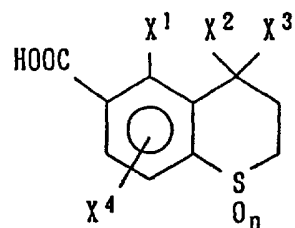
(j) általános képletű vegyületté redukáljuk, a képletben X¹, X², X³ és n jelentése a fenti, és kívánt esetben a kapott vegyületet sóvá alakítjuk.

45

50

16. Eljárás

55



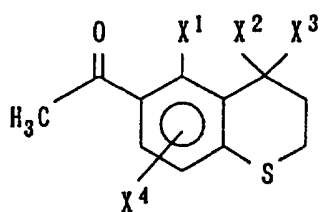
31

(II) általános képletű aromás karbonsavszármazék vagy sója előállítására, a képletben

X¹ 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatom;

X² és X³ mindegyikének jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport; és

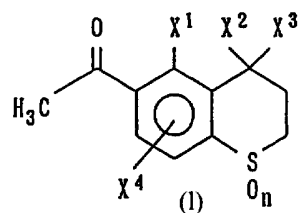
X⁴ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, vagy halogénatom, amely a tiokromángyűrű 7-es vagy 8-as helyzetében kapcsolódik; *azzal jellemezve, hogy egy (k) általános képletű*



(k)

tiokrománt, a képletben X¹, X², X³ és X⁴ jelentése a fenti,

5

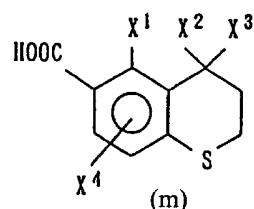


(l)

(l) általános képletű szulfoxiddá vagy szulfonná, vagy (m) általános képletű savvá, azaz olyan (II) általános képletű vegyületté oxidálunk, amelyben n értéke 0,

10

15



(m)

és az (l) általános képletű vegyületet (II) általános képletű vegyületté oxidáljuk, majd kívánt esetben sóvá alakítjuk.

20