



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 161

K PATENTU

(21) PV 3846-84 H
(22) Přihlášeno 29 03 82
(23) Právo přednosti od 22 05 81 (78 529/81)
od 05 11 81 JP (177928/81)

(40) Zveřejněno 14 03 89
(45) Vydáno 28 09 90

(11)

(13) B2

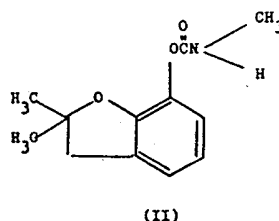
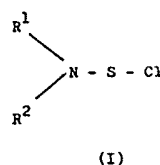
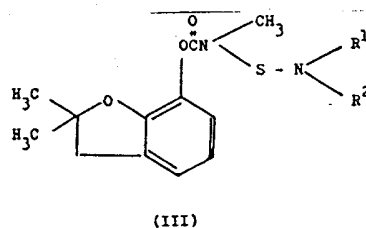
(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 47/20

(72) Autor vynálezu ASAI NOBUYOSHI, SOEDA TAKASHI, TANAKA AKIRA,
GOTO TAKESHI, SATOURA (JP)
(73) Majitel patentu OTSUKA CHEMICAL CO. LTD., OSAKA (JP)

(54) Způsob přípravy 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzo-
furan-7-yl-N-(N,N-disubstituovaný aminosulfenyl)-
-N-methylkarbamátu

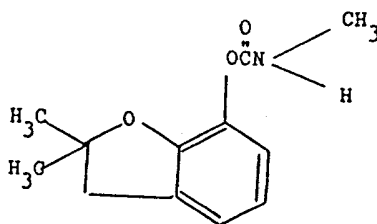
(57) Způsob přípravy 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-(N,N-disubstituovaný aminosulfenyl)-N-methylkarbamátu obecného vzorce III, kde každý ze symbolů R^1 a R^2 , které jsou stejné nebo různé, představuje (1) skupinu obecného vzorce - X - COOR³, kde X představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku a R^3 představuje alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku nebo cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku; nebo (2) skupinu obecného vzorce - Y - CN, kde Y představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku a R^2 kromě toho dále představuje alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku; cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku; benzylskupinu, která je popřípadě substituována atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; fenylyskupinu, která je popřípadě substituována atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; nebo skupinu obecného vzorce - Z - R⁴, kde Z představuje karbonylskupinu nebo sulfonylskupinu a R^4 představuje alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, fenylyskupinu, která je popřípadě substituována alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo atomem halogenu, alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo fenoxyskupinu, vyznačující se tím, že se aminosulfenylchloridový derivát obecného vzorce I,

kde R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, nechá reagovat v přítomnosti báze s 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylkarbamátem vzorce II.



Vynález se týká způsobu výroby karbamátů vykazujících insekticidní účinek za použití nových derivátů aminosulfenylchloridu. Pod pojmem "insekticidní účinek" apod. se v těchto podlohách, pokud není uvedeno jinak, rozumí rovněž účinek akaricidní a nematocidní kromě běžného insekticidního účinku. Rovněž pojem "hmyz" se pokud není uvedeno jinak, chápe v širším slova smyslu a zahrnují se pod něj kromě vlastního hmyzu rovněž roztoči a nematodi.

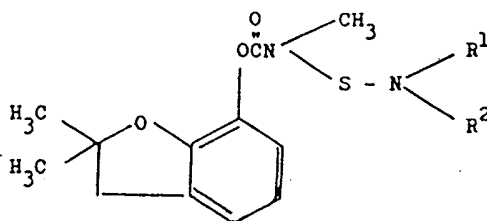
V dosavadním stavu techniky je popsán 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylkarbamát (známý pod označením "karbofuran") vzorce II



(II)

O samotném karbofuranu je známo, že má nejvyšší až dosud známou insekticidní účinnost ze známých karbamátů, ale jeho použití způsobuje problémy při praktickém použití, poněvadž má vysokou toxicitu vůči teplokrevným živočichům. Nyní se v souvislosti s vynálezem zjistilo, že reakcí karbofuranu s určitými deriváty aminosulfenylchloridu je možno získat sloučeniny, které mají insekticidní účinnosti, tj. potlačující účinek proti zemědělskému a lesnímu škodlivému hmyzu a proti škodlivému hmyzu v domácnostech, srovnatelný s účinností karbofuranu, ale jeho toxicita vůči teplokrevným živočichům činí pouze asi 1/5 až asi 1/100 toxicity karbofuranu.

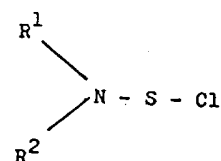
Předmětem vynálezu je způsob přípravy 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-(N,N-disubstituovaný aminosulfenyl)-N-methylkarbamátu obecného vzorce III



(III)

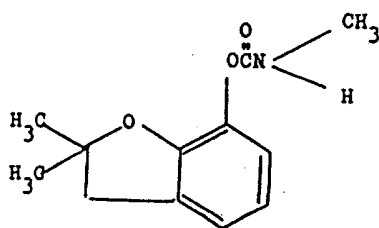
kde každý ze symbolů R^1 a R^2 , které jsou stejné nebo různé, představuje (1) skupinu obecného vzorce - X - COOR³, kde X představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku a R^3 představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku nebo cykloalkylenskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku; nebo (2) skupinu obecného vzorce - Y - CN, kde Y představu-

je alkylenskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku; a R^2 kromě toho dále představuje alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku; a cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku; benzylskupinu, která je popřípadě substituovaná atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; fenylskupinu, která je popřípadě substituována atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; nebo skupinu obecného vzorce $-Z-R^4$, kde Z představuje karbonylskupinu nebo sulfonylskupinu a R^4 představuje alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, fenylskupinu, která je popřípadě substituována alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo atomem halogenu, alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo fenoskupinu, vyznačující se tím, že se aminosulfenylchloridový derivát obecného vzorce I.



(I)

kde R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, nechá reagovat v přítomnosti bazické látky při teplotě od -20 do 50°C s 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylkarbamátem vzorce II

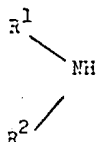


(II)

Sloučeniny obecného vzorce I jsou nové látky, které se mohou připravovat různými způsoby, ze kterých se dává přednost dále uvedeným způsobům 1 a 2.

Způsob 1

Sloučeniny obecného vzorce I lze snadno získat reakcí aminického derivátu obecného vzorce IV

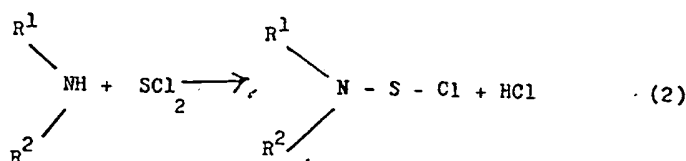
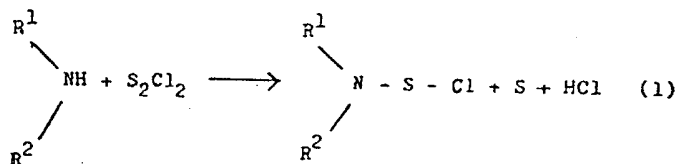


(IV)

kde

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam,

s chloridem sirným nebo chloridem sirnatým, jako je to ilustrováno v rovnicích 1 a 2

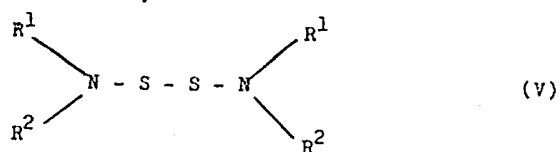


Ve shora uvedených reakcích 1 a 2 mají R^1 a R^2 shora uvedený význam.

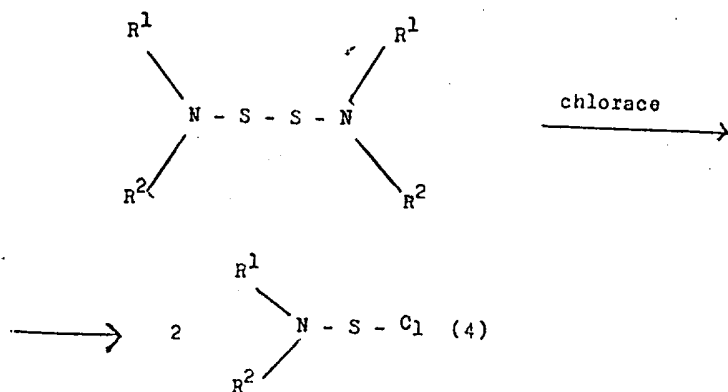
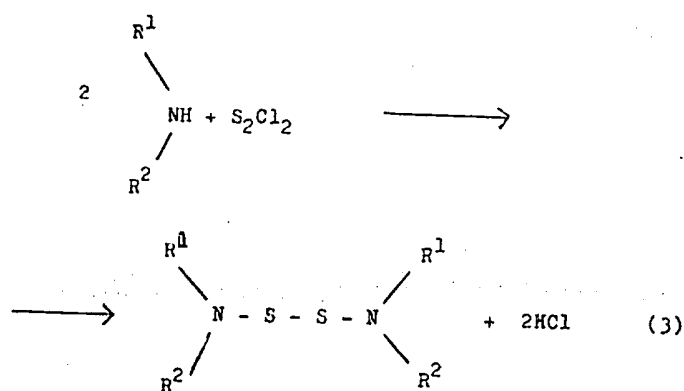
Jak reakce 1, při které se používá chlorid sirný, tak reakce 2, při které se používá chlorid sirnatý, může probíhat v průběhu krátké doby. Při reakci 1 se uvolňuje síra. Obě reakce probíhají za stejných podmínek a mohou se provádět popřípadě v přítomnosti rozpouštědla. Jako příklady rozpouštědel, kterých lze použít, lze uvést halogenované uhlovodíky, jako je methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, dichlorethan, trichlorethylen, methylchloroform, atd.; ethery, jako je diethylether, dipropylether, dibutylether, tetrahydrofuran, dioxan atd.; uhlovodíky, jako je n-pentan, n-hexan, n-heptan, cyklohexan atd.; a aromatické uhlovodíky, jako je benzen, toluen, xylen, chlorbenzen atd. Hodnota poměru množství sloučeniny obecného vzorce IV a chloridu sirného nebo chloridu sirnatého není zvláště omezena a lze ji měnit poměrně v širokých mezích. Obvykle se používá 1 až 2 molů, s výhodou 1 až 1,2 molu chloridu síry na 1 mol sloučeniny obecného vzorce IV. Reakce se přednostně provádí v přítomnosti zásadité sloučeniny. Jako příklady zásaditých sloučenin, kterých lze použít, je možno uvést terciární aminy, jako triethylamin, tributylamin, dimethylanilin, diethylanilin, ethylmorfolin atd.; a pyridiny, jako pyridin, pikolin, lutidin atd. Zásaditých sloučenin se může používat v množství postačujícím pro zachycení chlorovodíku, který se má při reakci uvolnit jako vedlejší produkt. Obvykle se používá asi 1 až asi 2 molů, přednostně 1 až 1,5 molu zásadité sloučeniny na 1 mol sloučeniny vzorce II. Reakci je možno provádět za chlazení, při teplotě místnosti nebo za zahřívání. Obvykle se pracuje při teplotě od -20 do asi 50°C , s výhodou od -10 do 30°C . Reakční doba se mění v závislosti na použité zásadité sloučenině, ale obvykle je asi 1 až asi 2 hodiny.

Způsob 2

Sloučeniny obecného vzorce I jsou rovněž snadno dosažitelné reakcí sloučeniny obecného vzorce IV s chloridem sirným za vzniku bisaminodisulfidového derivátu obecného vzorce V



kde R^1 a R^2 mají shora uvedený význam,
po které se provede chlorace. Postup je ilustrován reakcemi 3 a 4



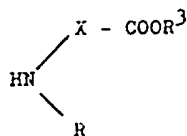
Reakce 3 se může provádět popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ve dvoufázovém systému, skládajícím se z rozpouštědla a vody. Jako příklady rozpouštědel, kterých lze použít, je možno uvést halogenované uhlovodíky, jako je methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, dichlorethan, trichlorethylen, methylchloroform, atd.; ethery, jako je diethylether, dipropylether, dibutylether, tetrahydrofuran, dioxan, atd.; uhlovodíky, jako je n-pentan, n-hexan, n-heptan, cyklohexan, atd.; a aromatické uhlovodíky, jako je

benzen, toluen, xylen, chlorbenzen atd. Při reakci 3 není vzájemný poměr množství sloučeniny obecného vzorce IV a chloridu siričného zvláště omezen a lze ho poměrně v širokém rozsahu měnit. Obvykle se používá asi 0,5 molu chloridu siričného na 1 mol sloučeniny obecného vzorce IV. Reakce 3 se přednostně provádí v přítomnosti zásadité sloučeniny. Jako zásadité sloučeniny se může používat aminosloučeniny, která slouží jako výchozí látka. Jako jiné příklady zásaditých sloučenin lze uvést terciární aminy, jako je triethylamin, tributylamin, dimethylanilin, diethylanilin, ethylmorfolin, atd.; a pyridiny, jako je pyridin, pikolin, lutidin atd. Když se naproti tomu reakce provádí ve dvoufázovém systému, skládajícím se z rozpouštědla a vody, může se jako zásadité sloučeniny použít hydroxidu sodného, hydroxidu draselného, uhličitanu sodného, uhličitanu draselného atd. Zásaditých sloučenin se může používat v množství postačujícím pro zachycení chlorovodíku, který se má při reakci uvolnit jako vedlejší produkt. Obvykle se používá asi 1 až asi 10 molů, přednostně 1 až 5 molů zásadité sloučeniny na 1 mol sloučeniny obecného vzorce IV. Reakci je možno provádět za chlazení, při teplotě místnosti nebo za zahřívání. Obvykle se pracuje při teplotě od -20 do asi 50 °C, s výhodou od 0 do 40 °C. Reakční doba se mění v závislosti na použité zásadité sloučenině, ale obvykle je asi 1 až asi 2 hodiny. Takto získaný bisaminodisulfidový derivát obecného vzorce V se může přečistit a pak se ho může použít, nebo se může reakční roztok promýt vodou, vysušit a pak použít přímo na další reakci.

Reakce 4 se může provádět popřípadě v přítomnosti rozpouštědla. Může se použít kterýchkoliv rozpouštědel, které se hodí pro reakci 3. Jako příklady chloračnických činidel, kterých lze použít, je možno uvést chlor, sulfurylchlorid, atd. Vzájemný poměr množství sloučeniny obecného vzorce V a chloračnického činidla není nijak zvlášť omezen a může se měnit poměrně v širokém rozmezí. Obvykle se používá asi 0,5 až asi 5 molů, přednostně 0,5 až asi 1,5 molu chloračnického činidla na 1 mol sloučeniny obecného vzorce V. Reakci je možno provádět za chlazení, při teplotě místnosti nebo za zahřívání. Obvykle se pracuje při teplotě od -20 do asi 50 °C, s výhodou od -10 do 30 °C. Reakce bývá skončena za asi 1 až asi 2 hodiny.

Aminosloučeniny obecného vzorce IV jsou známé látky.

Jako příklady užitečných aminosloučenin obecného vzorce IV je možno uvést sekundární aminy obecného vzorce VI až X



(VI)



Ve vzorcích VI až X mají skupiny Y, Y'' a R³ shora uvedený význam, R představuje alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku; cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku; benzylskupinu, která je popřípadě substituovaná atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; fenylyskupinu, která je popřípadě substituována atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku, nebo skupinu vzorce Z'-R⁴, kde Z' představuje karbonylskupinu nebo sulfonylskupinu a R⁴ představuje alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, fenylyskupinu, benzylskupinu, alkoxy skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo fenoxyskupinu (ve které může mít alkylskupina a alkoxy skupina přímý nebo rozvětvený řetězec);

R^{3''} má stejný význam jako R³,

X'' má stejný význam jako X a

Y'' má stejný význam jako Y.

Reprezentativními příklady aminosloučenin obecného vzorce VI jsou

methylester N-methylglycinu
ethylester N-methylglycinu
butylester N-methylglycinu
ethylester N-ethylglycinu
ethylester N-n-propylglycinu
ethylester N-isopropylglycinu
ethylester N-n-butylglycinu
ethylester N-isobutylglycinu

ethylester N-sek.butyglycinu
ethylester N-n-oktylglycinu
ethylester N-cyklohexylglycinu
ethylester N-benzylglycinu
ethylester N-(4-methylbenzyl)glycinu
ethylester N-(4-chlorbenzyl)glycinu
ethylester N-fenylglycinu
ethylester N-(3-methylfenyl)glycinu
ethylester N-(4-methoxyfenyl)glycinu
ethylester N-methoxykarbonylglycinu
methylester N-ethoxykarbonylglycinu
ethylester N-ethoxykarbonylglycinu
fenylester N-ethoxykarbonylglycinu
ethylester N-fenoxykarbonylglycinu
ethyl-N-methylaminopropionát
ethyl-N-n-propylaminopropionát
methyl-N-isopropylaminopropionát
ethyl-N-isopropylaminopropionát
butyl-N-isopropylaminopropionát
2-ethylhexyl-N-isopropylaminopropionát
methyl-N-n-butylaminopropionát
ethyl-N-n-butylaminopropionát
ethyl-N-isobutylaminopropionát
ethyl-N-sek.butyaminopropionát
ethyl-N-t-butyaminopropionát
ethyl-N-n-amylaminopropionát
ethyl-N-isoamylaminopropionát
ethyl-N-n-hexylaminopropionát
ethyl-N-cyklohexylaminopropionát
ethyl-N-ethoxykarbonylaminopropionát
ethylester N-acetylglycinu
ethylester N-chloracetylglycinu
ethylester N-propionylglycinu
ethylester N-benzoylglycinu
ethylester N-(4-chlorbenzoyl)glycinu
ethylester N-tosylglycinu atd.

Reprezentativními příklady aminosloučenin obecného vzorce VII jsou tyto látky:

N-methylaminoacetonitril
N-ethylaminoacetonitril
N-n-propylaminoacetonitril
N-isopropylaminoacetonitril
N-n-butylaminoacetonitril
N-isobutylaminoacetonitril
N-benzylaminoacetonitril
N-fenylaminoacetonitril
N-(4-methylfenyl)aminoacetonitril
N-methylaminopropionitril
N-n-propylaminopropionitril
N-isopropylaminopropionitril
N-n-butylaminopropionitril

N-isobutylaminopropionitril
N-sek.butylaminopropionitril
N-oktylaminopropionitril
N-cyklohexylaminopropionitril
methyl-N-kyanomethylkarbamát
ethyl-N-kyanomethylkarbamát
ethyl-N-kyanoethylkarbamát atd.

Reprezentativními příklady aminosloučenin obecného vzorce VIII jsou tyto sloučeniny:

methyliminodiacetát
ethyliminodiacetát
isopropyliminodiacetát
butyliminodiacetát
pentyliminodiacetát
hexyliminodiacetát
cyklopropyliminodiacetát
cyklopentyliminodiacetát
cyklohexyliminodiacetát
methyliminodipropionát
ethyliminodipropionát
ethyl-N-ethoxykarbonylmethylaminopropionát
ethyl-4-(ethoxykarbonylmethylamino)butyrát
ethyl-2-(ethoxykarbonylmethylamino)butyrát atd.

Reprezentativními příklady aminosloučenin obecného vzorce IX jsou tyto sloučeniny:

ethylester N-kyanomethylglycinu
ethylester N-kyanoethylglycinu
ethyl-N-kyanomethylaminopropionát,
ethyl-N-kyanoethylaminopropionát atd.

Reprezentativními příklady aminosloučenin obecného vzorce X jsou iminodiacetonitril, iminodipropionitril, iminodibutyronitril atd.

Deriváty aminosulfenylchloridu obecného vzorce I se mohou připravovat kteroukoliv z metod 1 a 2. Konkrétně použitý postup se však může volit podle druhu aminosloučeniny obecného vzorce IV. Tak například, když se má použít aminosloučeniny obecného vzorce VI nebo VII, kde R představuje skupinu vzorce Z' - R⁴, přednostně se používá postupu 2. Za použití jiných aminosloučenin je v podstatě lhostejné, zda se pracuje postupem 1 nebo 2.

Typickými sloučeninami obecného vzorce I jsou sloučeniny popsané v dále uvedených příkladech 1 až 34.

Reakce podle vynálezu mezi sloučeninou obecného vzorce I a sloučeninou vzorce II se může provádět v přítomnosti nebo nepřítomnosti rozpouštědla. Jako příklady rozpouštědel, kterých lze použít, je možno uvést halogenované uhlovodíky, jako je methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, dichlorethan, trichlorethylen, methylchloroform atd. a ethery, jako je diethylether, dipropylether, dibutylether, tetrahydrofuran, dioxan atd. Vzájemný poměr množství sloučeniny vzorce II a množství sloučeniny obecného vzorce I není omezen nějakou konkrétní hodnotou a může se pohybovat v poměrně širokém rozmezí. Obvykle se používá asi 1 až asi 2 molů, přednostně 1 až asi 1,2 molů sloučeniny obecného vzorce I na 1 mol sloučeniny vzorce II. Reakce se přednostně provádí v přítomnosti zásadité

sloučeniny. Jako příklady zásaditých sloučenin, kterých lze použít, je možno uvést terciární aminy, jako triethylamin, tributylamin, dimethylanilin, diethylanilin, ethylmorpholin atd.; a pyridiny, jako pyridin, pikolin, lutidin atd. Zásaditých sloučenin se může používat v množství postačujícím pro zachycení chlorovodíku, který se má při reakci uvolnit jako vedlejší produkt. Obvykle se používá asi 1 až asi 10 molu, přednostně 1 až 5 molů zásadité sloučeniny na 1 mol sloučeniny vzorce II. Reakci je možno provádět za chlazení, při teplotě místnosti nebo za zahřívání. Obvykle se pracuje při teplotě od -20 do asi 50 °C, s výhodou od 0 do 40 °C. Reakční doba se mění v závislosti na použité zásadité sloučenině a jejím množství, atd. ale obvykle je v rozmezí od asi 1 do asi 20 hodin.

Takto získané sloučeniny obecného vzorce III lze snadno izolovat a čistit běžnými separačními postupy, jako je rozpouštědlová extrakce, překrystalování nebo sloupcová chromatografie. Typickými sloučeninami obecného vzorce III jsou sloučeniny popsány v dále uvedených příkladech 35 až 42.

Sloučeniny obecného vzorce III mají vynikající insekticidní účinnost, tj. potlačující účinek proti škodlivému hmyzu zemědělskému a lesnímu a proti škodlivému hmyzu v domácnostech, srovnatelný s účinností karbofuranu, který má nejvyšší až dosud známou insekticidní účinnost. Tyto sloučeniny jsou účinné proti širokému spektru škodlivého hmyzu, roztočů a neotodů, které jsou škodlivé pro zeleninu, stromy, jiné rostliny a lidi, jako jsou Hemiptera, Lepidoptera, Coleoptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Isopoda, Acarina, Tylenchida atd.

Toxicita sloučenin obecného vzorce III vůči teplokrevným živočichům činí asi 1/5 až asi 1/100 toxicity karbofuranu. Sloučeniny obecného vzorce III vykazují insekticidní aktivitu, čili potlačovací účinnost na shora uvedené organismy v jakémkoliv prostředí a stadium jejich růstu, takže jich lze účinně použít pro jejich potlačování v zemědělství, lesnictví a při sanitární aplikaci.

Pro praktické použití se sloučeniny obecného vzorce III zpracovávají na různé prostředky, jako jsou emulze, smáčitelné prášky, suspenze, koncentrované suspenze, granuláty, jemné granuláty, pellety, pópraše, povlakové látky, pěnové spreje, aerosoly, mikrokapsle, impregnační látky pro aplikaci na přírodní a syntetické materiály, vykuřovadla a koncentrované prostředky pro aplikaci v malých množstvích atd.

Následující příklady 1 až 34 podrobněji vysvětlují přípravu sloučenin obecného vzorce I.

Příklad 1

Příprava bis(ethoxykarbonylmethyl)aminosulfenylchloridu

2,1 g (0,02 molu) chloridu sirnatého se rozpustí v 35 ml tetrachlormethanu a k výslednému roztoku se přikape 1,6 g (0,02 molu) pyridinu při teplotě 0 až 5 °C. Po skončení přikapu se přikapává 3,8 g (0,02 molu) ethyliminodiacetátu při teplotě 10 až 20 °C a výsledná směs se 1 hodinu míchá při stejné teplotě. Po skončení reakce se krystaly odfiltrují a matečný louh se zkoncentruje za sníženého tlaku na olejovitý produkt. Výtěžek: 5,0 g (98 %).

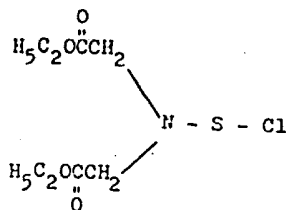
NMR v CDCl_3 tohoto olejovitého produktu vykazuje tyto hodnoty:

δ 1,28 ppm (t, 6H), δ 4,18 ppm (q, 4H), δ 4,28 ppm (s, 4H).

IR absorpční spektrum vykazuje absorpční maxima při 1750 cm^{-1} pro skupinu

$\text{C}=\text{O}$
- C - a 765 cm^{-1} pro skupinu - S - Cl.

Tím se potvrdí, že produkt má strukturu odpovídající vzorci



Příklad 2

Příprava bis(ethoxykarbonylmethyl)aminosulfenylchloridu

2,7 g (0,02 molu) chloridu sirnatého se rozpustí ve 35 ml methylenchloridu a k výslednému roztoku se přikape 1,6 g (0,02 molu) pyridinu při teplotě 0 až 5 °C. Po skončení přikapu se přikape ke směsi 3,8 g (0,02 molu) ethyliminodiacetátu při teplotě 10 až 20 °C a výsledná směs se 1 hodinu míchá při stejné teplotě. Po skončení reakce se krystaly odfiltrují a matečný louh se zkoncentruje za sníženého tlaku na olejovitý produkt. Výtěžek: 4,9 g (96 %).

Tento olejovitý produkt je totožný s produktem získaným podle příkladu 1.

Příklad 3

Příprava bis(isopropoxykarbonylmethyl)aminosulfenylchloridu

2,1 g (0,02 molu) chloridu sirnatého se rozpustí ve 35 ml tetrachlormethanu a k výslednému roztoku se přikape 1,6 g (0,02 molu) pyridinu při teplotě 0 až 5 °C. Po skončení přikapu se ke směsi přikape 4,3 g (0,02 molu) isopropyliminodiacetátu při teplotě 10 až 20 °C a výsledná směs se 1 hodinu míchá při stejné teplotě. Po skončení reakce se krystaly odfiltrují a matečný louh se zkoncentruje za sníženého tlaku na olejovitý produkt. Výtěžek: 5,5 g (97 %).

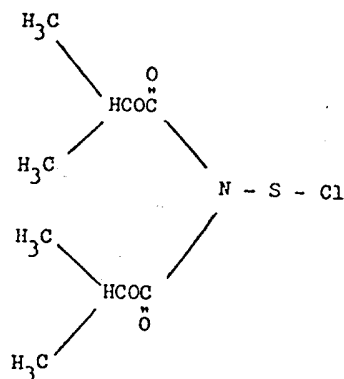
Spektrum NMR v CDCl_3 tohoto olejovitého produktu vykazuje tyto hodnoty:

δ 1,26 ppm (d, 12H), δ 4,20 ppm (s, 4H), δ 5,09 ppm (m, 2H).

IČ absorpční spektrum vykazuje absorpční maxima při 1745 cm^{-1} pro skupinu

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ - \text{C} - \end{array}$ a 770 cm^{-1} pro skupinu $- \text{S} - \text{Cl}$.

Tím se potvrdí, že produkt má strukturu odpovídající vzorci



Příklad 4

Příprava bis(methoxykarbonylmethyl)aminosulfonylchloridu

Opakuje se postup podle příkladu 1 pouze s tím rozdílem, že se použije methyliminodiacetátu místo ethyliminodiacetátu. Titulní sloučenina se získá v olejovitém stavu.

Spektrum NMR v CDCl_3 této sloučeniny vykazuje následující hodnoty:

δ 3,78 ppm (s, 6H),

δ 4,29 ppm (s, 4H).

Příklad 5

Příprava bis(cyklohexyloxykarbonylmethyl)aminosulfonylchloridu

Opakuje se postup popsaný v příkladu 1 pouze s tím rozdílem, že se použije cyklohexyliminoacetátu místo ethyliminodiacetátu. Titulní sloučenina se získá v olejovitém stavu.

Spektrum NMR v CDCl_3 této sloučeniny vykazuje následující hodnoty:

δ 1,0 až 2,2 ppm (m, 20H),

δ 4,25 ppm (s, 4H),

δ 4,6 až 5,2 ppm (m, 2H).

Příklad 6

Příprava N-acetyl-N-ethoxykarbonylmethylaminosulfonylchloridu

2,7 g (0,02 molu) chloridu siřného se rozpustí v 50 ml tetrachlormethanu a k výslednému roztoku se přikape 2,9 g (0,02 molu) ethylesteru N-acetylglycinu při teplotě 0 až 5 °C. Po skončení přikápu této látky se k výsledné směsi při stejné teplotě přidá 2,4 g (0,024 molu) triethylaminu a výsledná směs se 1 hodinu míchá při stejné teplotě. Po skončení reakce se krystaly odfiltrují a matečný louh se zkoncentruje za sníženého tlaku na olejovitý produkt. Výtěžek: 3,8 g (90,5 %).

Spektrum NMR v CDCl_3 tohoto olejovitého produktu vykazuje tyto hodnoty:

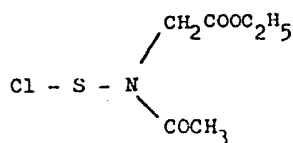
δ 1,24 ppm (t, 3H),

δ 2,52 ppm (s, 3H),

δ 4,14 ppm (q, 4H),

δ 4,38 ppm (s, 2H).

Tím se potvrdí, že olejovitý produkt má strukturu odpovídající vzorci



Příklad 7

Příprava N-methoxykarbonyl-N-ethoxykarbonylmethylaminosulfenylchloridu

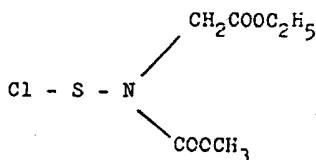
2,1 g (0,02 molu) chloridu sirnatého se rozpustí v 50 ml tetrachlormethanu a k výslednému roztoku se přikape 1,6 g (0,02 molu) pyridinu při teplotě 0 až 5 °C. Po skončení přikapu této látky se ke směsi dále přikape 3,2 g (0,02 molu) ethylesteru N- glycinu při teplotě 10 až 20 °C, a výsledná směs se 1 hodinu míchá při stejné teplotě. Po skončení reakce se krystaly odfiltrují a matečný louh se zkoncentruje za sníženého tlaku na olejovitý produkt. Výtěžek: 4,2 g (93,3 %).

Spektrum NMR v CDCl_3 tohoto olejovitého produktu vykazuje tyto hodnoty:

δ 1,27 ppm (t, 3H),
 δ 4,16 ppm (q, 2H),

δ 3,79 ppm (s, 3H),
 δ 4,35 ppm (s, 2H).

NMR analýza ukazuje, že olejovitý produkt obsahuje malá množství výchozích látek a bisaminosulfidu, nicméně potvrzuje, že produkt má strukturu odpovídající vzorci:



Příklad 8

Příprava N-n-butyl- N-ethylkarbonylethylaminosulfenylchloridu

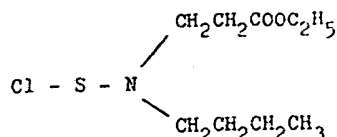
1,4 g (0,01 molu) chloridu sirného se rozpustí v 50 ml tetrachlormethanu a ke vzniklému roztoku se po sobě přikape 3,5 g (0,02 molu) ethyl-N-butylaminopropionátu a 2 g (0,02 molu) triethylaminu při teplotě 0 až 5 °C. Po skončeném přikapu těchto látek se výsledná směs jednu hodinu míchá a pak se reakční roztok promyje třikrát vždy 50 ml vody. Tetrachlormethanová vrstva se vysuší síranem sodným, přefiltruje a pak se tetrachlormethanový roztok opět ochladí za míchání na teplotu 0 °C. Po ochlazení se ke směsi přikape 1,4 g (0,01 molu) sulfurylchloridu za neustálého chlazení a směs se 1 hodinu míchá při stejné teplotě. Reakční roztok se zkoncentruje za sníženého tlaku na olejovitý produkt. Výtěžek: 4,5 g (93,8 %).

Spektrum NMR v CDCl_3 tohoto olejovitého produktu vykazuje tyto hodnoty:

δ 0,7 až 2,0 ppm (m, 7H),
 δ 2,70 ppm (t, 2H),
 δ 3,43 ppm (t, 2H),

δ 1,26 ppm (t, 3H),
 δ 3,25 ppm (t, 2H),
 δ 4,08 ppm (q, 2H).

NMR analýza ukazuje, že tento olejovitý produkt obsahuje malé množství bisamino-disulfidu, ale nicméně potvrzuje, že produkt má strukturu odpovídající vzorci:



Příklad 9

Příprava N-isopropyl-N-ethoxykarbonylethylaminosulfenylchloridu

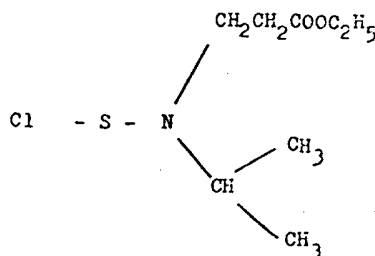
3,2 g (0,02 molu) ethyl-N-isopropylaminopropionátu se rozpustí ve 30 ml n-hexanu a ke směsi se přidá 50 ml 5% vodného roztoku hydroxidu sodného. Po ochlazení směsi na 5 °C se k ní přikape 1,4 g (0,01 molu) chloridu siřného rozpuštěného v 50 ml n-hexanu, a výsledný roztok se míchá jednu hodinu při stejné teplotě. Po skončení reakce se n-hexanová vrstva oddělí, promyje vodou a pak vysuší. Pak se n-hexanová vrstva znovu začne za chlazení míchat a přikape se k ní 1,4 g (0,01 molu) sulfurylchloridu. Směs se míchá jednu hodinu a pak se zkoncentruje odpařením n-hexanu za sníženého tlaku. Získá se olejovitý produkt. Výtěžek: 4,1 g (91 %).

Spektrum NMR v CDCl_3 tohoto olejovitého produktu vykazuje následující hodnoty:

δ 1,23 ppm (t, 3H),
 δ 2,77 ppm (t, 2H),
 δ 4,06 ppm (q, 2H).

δ 1,26 ppm (d, 6H),
 δ 3,0 až 3,8 ppm (m, 3H),

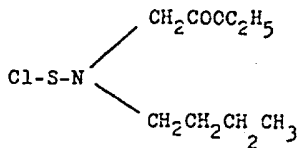
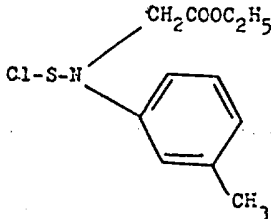
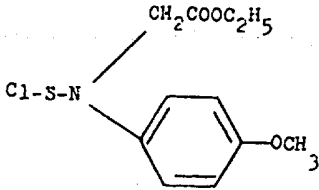
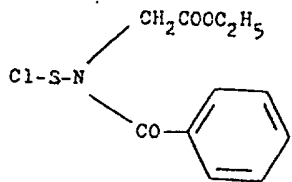
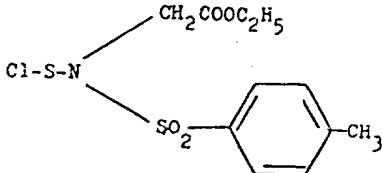
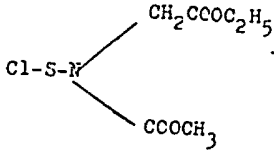
NMR analýza ukazuje, že tento olejovitý produkt obsahuje malé množství bisamino-disulfidu, ale nicméně potvrzuje, že produkt má strukturu odpovídající vzorci:



Příklady 10 až 34

Sloučeniny uvedené v tabulce 1 se připraví postupy popsány v příkladech 6 až 9.
NMR data (v CDCl_3) těchto sloučenin jsou rovněž uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad číslo	Struktura	NMR (v CDCl_3) ppm δ
10		0,7 až 2,0 (m, 7H), 1,29 (t, 3H), 3,31 (t, 2H), 4,05 (s, 2H), 4,16 (q, 2H)
11		1,26 (t, 3H), 2,34 (s, 3H), 4,13 (q, 2H), 4,59 (s, 2H), 6,9 až 7,5 (m, 4H)
12		1,18 (t, 3H), 3,67 (s, 3H), 4,08 (q, 2H), 4,46 (s, 2H), 6,9 až 7,5 (m, 4H)
14		1,29 (t, 3H), 4,19 (q, 2H), 4,53 (s, 2H), 7,1 až 7,8 (m, 5H)
15		1,26 (t, 3H), 2,45 (s, 3H), 4,16 (q, 2H), 4,38 (s, 2H), 7,2 až 8,0 (m, 4H)
16		1,28 (t, 3H), 3,81 (s, 3H), 4,17 (q, 2H), 4,36 (s, 2H),

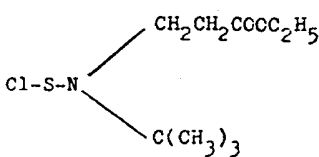
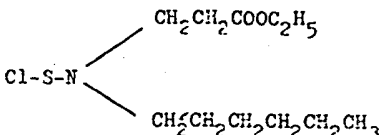
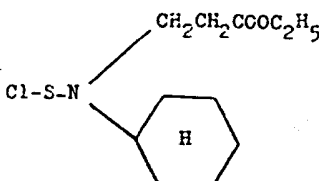
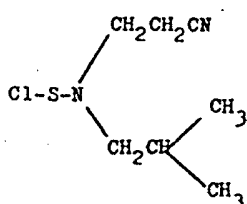
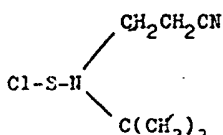
Tabulka 1 - pokračování

Příklad číslo	Struktura	NMR (ν COClI_3) ppm
17		1,27 (t, 3H), 1,33 (t, 3H), 1,16 (q, 2H), 4,25 (q, 2H), 4,39 (s, 2H),
18		1,30 (t, 3H), 4,15 (q, 2H), 4,48 (s, 2H), 6,9 až 7,6 (m, 5H),
19		1,30 (t, 3H), 2,89 (t, 2H), 3,65 (t, 2H), 4,20 (s, 2H), 4,26 (q, 2H),
20		1,33 (d, 6H), 3,3 až 3,9 (m, 1H), 4,32 (s, 2H),
21		0,7 až 2,0 (m, 7H), 3,22 (t, 2H), 4,05 (s, 2H),

Tabulka 1 - pokračování

Příklad číslo	Struktura	NMR (v CDCl_3) ppm δ
22	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{Cl-S-N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	0,93 (t, 3H), 1,24 (t, 3H), 1,4 až 2,2 (m, 2H), 2,68 (t, 2H), 3,20 (t, 2H), 3,43 (t, 2H), 4,06 (q, 2H),
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{Cl-S-N} \\ \diagdown \quad \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	1,23 (t, 3H), 1,26 (d, 6H), 2,77 (t, 2H), 3,0 až 3,8 (m, 3H), 4,06 (q, 2H),
24	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCCH}_3 \\ \diagup \\ \text{Cl-S-N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	0,7 až 2,0 (m, 7H), 2,62 (t, 2H), 3,17 (t, 2H), 3,36 (t, 2H), 3,58 (s, 3H),
25	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{Cl-S-N} \\ \diagdown \quad \text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	0,87 (d, 6H), 1,34 (t, 3H), 1,6 až 2,2 (m, 1H), 2,74 (t, 2H), 4,13 (q, 2H), 2,95 až 3,6 (m, 4H),

Tabulka 1 - pokračování

Příklad číslo	Struktura	NMR (ν CDCl_3) ppm
26		1,26 (t, 3H), 1,39 (s, 9H), 2,76 (t, 2H), 3,53 (t, 2H), 4,14 (q, 2H),
27		0,6 až 2,0 (m, 14H), 2,62 (t, 2H), 3,19 (t, 2H), 3,39 (t, 3H), 4,02 (q, 2H),
28		0,8 až 2,3 (m, 10H), 1,24 (t, 3H), 2,65 (t, 2H), 2,8 až 3,5 (m, 3H), 4,06 (q, 2H),
29		0,91 (d, 6H), 1,7 až 2,5 (m, 1H), 2,5 až 3,2 (m, 4H), 3,39 (t, 2H),
30		1,35 (s, 9H), 2,85 (t, 2H), 3,57 (t, 2H),

Tabulka 1 - pokračování

Příklad číslo	Struktura	NMR (v CDCl_3) ppm δ
31		2,94 (t, 4H), 3,68 (t, 4H),
32		1,26 (t, 3H), 2,75 (t, 2H), 3,35 (t, 3H), 3,94 (s, 2H), 4,16 (q, 2H), 6,9 až 7,5 (m, 5H),
33		1,24 (t, 3H), 2,74 (t, 2H), 3,33 (t, 2H), 4,01 (s, 2H), 4,14 (q, 2H), 7,0 až 7,8 (m, 4H),
34		1,24 (t, 3H), 2,73 (t, 2H), 3,35 (t, 2H), 4,11 (q, 2H), 7,0 až 7,5 (m, 5H)

Následující příklady 35 až 42 podrobněji vysvětlují přípravu sloučenin obecného vzorce III.

Příklad 35

Příprava 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-[N,bis(ethoxykarbonylmethyl)amino-sulfenyl]-N-methyl-karbamátu

4,4 g (0,02 molu) 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-benzofuran-7-yl-N-methylkarbamátu, 5,1 g (0,02 molu) bis(ethoxykarbonylmethyl)aminosulfenylchloridu získaného podle příkladu 1 nebo 2 a 4,7 g (0,06 molu) pyridinu se rozpustí ve 35 ml methylenchloridu a výsledný roztok se míchá po dobu 30 hodin při teplotě 30 až 35 °C. Po skončení reakce se reakční roztok postupně promyje vodou, zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Methylenchloridová vrstva se vysuší síranem sodným a zkoncentruje za sníženého tlaku. Získá se olejovitý produkt. Výtěžek: 7,5 g (85,2 %).

Pro identifikaci tohoto produktu se jeho část přečistí sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití směsi benzenu a ethylacetátu (4 : 1), jako elučního rozpouštědla. Tím se získá olejovitý produkt.

NMR v CDCl_3 :

δ 1,24 ppm (t, 6H),
 δ 3,02 ppm (s, 2H),
 δ 4,20 ppm (q, 4H),
 δ 6,6 až 7,2 ppm (m, 3H).

δ 1,48 ppm (s, 6H),
 δ 3,42 ppm (s, 3H),
 δ 4,28 ppm (s, 4H),

Elementární analýza:

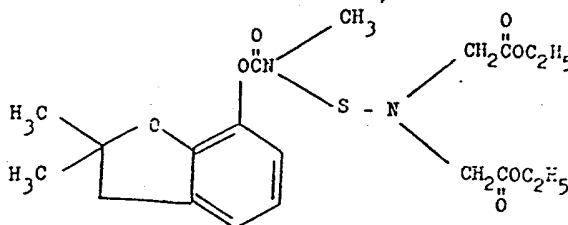
Nalezeno (%):

Vypočteno pro $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$:

C	H	N
54,49	6,47	6,40
54,53	6,41	6,36

(molekulová hmotnost 440,53)

Tím se potvrdí, že produkt má strukturu odpovídající vzorci



Příklad 36

Příprava 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-[N,bis(isopropoxykarbonylmethyl)aminosulfenyl]-N-methylkarbamátu

4,4 g (0,02 molu) 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylkarbamátu, 5,7 g (0,02 molu) bis(isopropoxykarbonylmethyl)aminosulfenylchloridu získaného podle příkladu 3 a 4,7 g (0,06 molu) pyridinu se rozpustí v 30 ml chloroformu a výsledný roztok se míchá po dobu 30 hodin při teplotě 30 °C. Po skončení reakce se reakční roztok postupně promyje vodou, zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Chloroformová vrstva se vysuší síranem sodným a zkoncentruje za sníženého tlaku. Získá se olejovitý produkt, který je téměř výhradně tvořen požadovanou látkou, ale obsahuje malá množství výchozích látek a nečistot. Výtěžek 7,9 g (84,0 %).

Pro identifikaci tohoto produktu se jeho část přečistí sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití směsi benzenu a ethylacetátu (4 : 1), jako elučního rozpouštědla. Tím se získá olejovitý produkt.

NMR v CDCl_3 :

δ 1,23 ppm (d, 6H),
 δ 3,03 ppm (s, 2H),
 δ 4,26 ppm (s, 4H),
 δ 6,6 až 7,2 ppm (m, 3H).

δ 1,46 ppm (s, 6H),
 δ 3,42 ppm (s, 3H),
 δ 5,08 ppm (m, 1H),

Elementární analýza:

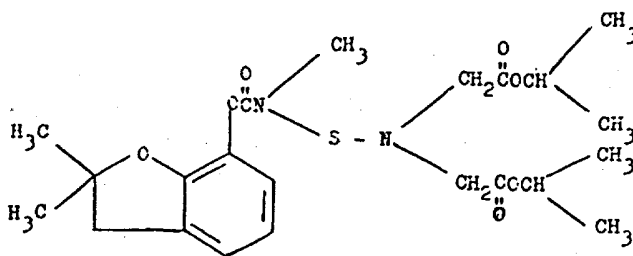
C	H	N
56,53	6,91	5,86
56,40	6,89	5,98

Nalezeno (%):

Vypočteno pro $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$:

(molekulová hmotnost 468,49)

Tím se potvrzí, že produkt má strukturu odpovídající vzorci



Příklad 37

Příprava 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-[N,N-bis(methoxykarbonylmethyl)aminosulfenyl]-N-methylkarbamátu

Opakuje se postup popsáný v příkladu 35 pouze s tím rozdílem, že se použije bis(methoxykarbonylmethyl)aminosulfenylchloridu získaného podle příkladu 4 místo bis(ethoxykarbonylmethyl)aminosulfenylchloridu. Tak se získá olejovitý produkt.

NMR v CDCl_3 :

δ 1,47 ppm (s, 6H),
 δ 3,41 ppm (s, 3H),
 δ 4,30 ppm (s, 4H),

δ 3,02 ppm (s, 2H),
 δ 3,73 ppm (s, 6H),
 δ 6,7 až 7,2 ppm (m, 3H).

Elementární analýza:

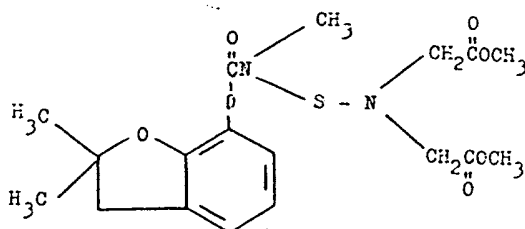
C	H	N
52,11	5,91	6,63
Vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$:	52,42	5,87
		6,79

Nalezeno (%):

Vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$:

(molekulová hmotnost 412,47)

Tím se potvrdí, že produkt má strukturu odpovídající vzorci



Příklad 38

Příprava 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-[N,N-bis(cyklohexyloxykarbonylmethyl)aminosulfenyl]-N-methylkarbamátu

Opakuje se postup popsáný v příkladě 35 pouze s tím rozdílem, že se použije bis(cyklohexyloxykarbonylmethyl)aminosulfenylchloridu získaného podle příkladu 5 místo bis(ethoxykarbonylmethyl)aminosulfenylchloridu. Tak se získá olejovitý produkt.

NMR v CDCl_3 :

δ 1,0 až 2,2 ppm (m, 20H),
 δ 3,02 ppm (s, 2H),
 δ 4,28 ppm (s, 4H),
 δ 6,7 až 7,2 ppm (m, 3H).

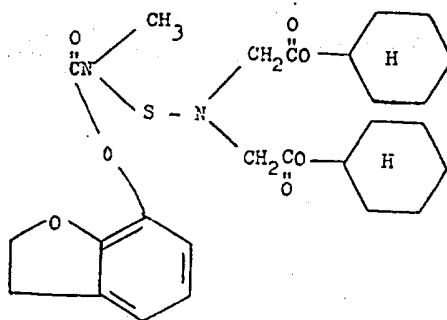
δ 1,48 ppm (s, 6H),
 δ 3,43 ppm (s, 3H),
 δ 4,5 až 5,1 ppm (m, 2H),

Elementární analýza:

C	H	N
61,32	7,39	4,95
61,29	7,35	5,11

(molekulová hmotnost 548,71).

Tím se potvrď, že produkt má strukturu odpovídající vzorci



Příklad 39

Příprava 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-[N,N-bis(kyanoethyl)aminosulfonyl]-N-methylkarbamátu

4,4 g (0,02 molu) 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylkarbamátu, 3,8 g (0,02 molu) bis(kyanoethyl)aminosulfonylchloridu získaného podle příkladu 31 a 4,7 g (0,06 molu) pyridinu se rozpustí ve 35 ml methylenchloridu a výsledný roztok se míchá po dobu 20 hodin při teplotě 25 až 30 °C. Po skončení reakce se reakční roztok postupně promyje vodou, zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Methylenchloridová vrstva se vysuší síranem sodným a zkoncentruje za sníženého tlaku. Získá se olejovitý produkt, který je téměř výhradně tvořen požadovanou látkou, ale obsahuje malá množství výchozích látek a nečistot. Výtěžek 6,2 g (82,7 %).

Pro identifikaci tohoto produktu se jeho část přečistí sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití směsi benzenu a ethylacetátu (4 : 1), jako elučního rozpouštědla. Tím se získá olejovitý produkt.

NMR v CDCl_3 :

1,43 ppm (s, 6H),
2,97 ppm (s, 2H),
3,43 ppm (t, 4H),

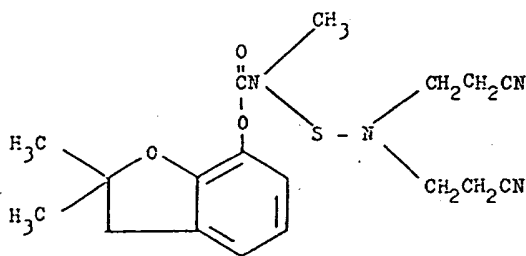
2,73 ppm (t, 4H),
3,37 ppm (s, 3H),
6,5 až 7,2 ppm (m, 3H).

Elementární analýza:

	C	H	N
Nalezeno	57,84	5,81	15,06
Vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$:	57,73	5,92	14,96

(molekulová hmotnost 374,472).

Tím se potvrdí, že produkt má strukturu odpovídající vzorci



Příklad 40

Příprava 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-(N-n-butyl-N-ethoxykarbonylethylamino-sulphenyl)-N-methylkarbamátu

2,2 g (0,01 molu) 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-benzofuran-7-yl-N-methylkarbamátu a 2,4 g (0,01 molu) N-n-butyl-N-ethoxykarbonylethylaminosulphenylchloridu získaného podle příkladu 8 se rozpustí ve 30 ml methylenchloridu a roztok se ochladí na 0°C . Ke směsi se za míchání přikape 1,2 g (0,012 molu) triethylaminu a směs se nechá reagovat 2 hodiny při stejné teplotě. Po skončení reakce se reakční roztok postupně promyje vodou, zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Methylenchloridová vrstva se vysuší síranem sodným a zkoncentruje za sníženého tlaku. Získá se olejovitý produkt, který je téměř výhradně tvořen požadovanou látkou, ale obsahuje malá množství výchozích látek a nečistot.

Pro identifikaci tohoto produktu se jeho část přečistí sloupcovou chromatografií

na silikagelu za použití směsi benzenu a ethylacetátu (10 : 1), jako elučního rozpouštědla. Tím se získá olejovitý produkt.

NMR v CDCl_3 :

δ 0,7 až 1,8 ppm (m, 10H),
 δ 2,4 až 2,8 ppm (m, 2H),
 δ 3,33 ppm (s, 3H),
 δ 3,97 ppm (q, 2H),

δ 1,41 ppm (s, 6H),
 δ 2,95 ppm (s, 2H),
 δ 3,1 až 3,4 ppm (m, 4H),
 δ 6,6 až 7,2 ppm (m, 3H).

Elementární analýza:

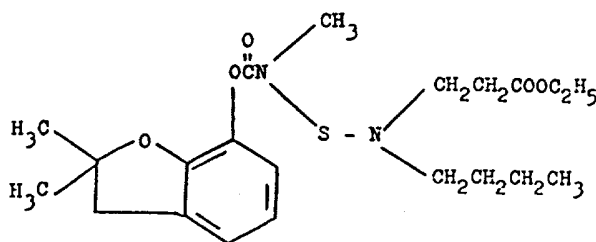
C	H	N
59,01	7,38	6,79
59,42	7,60	6,60

Nalezeno (%):

Vypočteno pro $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$:

(molekulová hmotnost 424,569).

Tím se potvrdí, že produkt má strukturu odpovídající následujícímu vzorci:



Příklad 41

Příprava 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-(N-isopropyl-N-kyanoethylaminosulfenyl)-N-methylkarbamátu

2,2 g (0,01 molu) 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylkarbamátu a 1,8 g (0,01 molu) N-isopropyl-N-kyanoethylaminosulfenylchloridu se rozpustí v 30 ml methylenchloridu a roztok se ochladí na 0 °C. Ke vzniklé směsi se za míchání přikape 1,2 g (0,012 molu) triethylaminu a směs se nechá reagovat po dobu 2 hodin při stejné teplotě. Po skončení reakce se reakční roztok postupně promyje vodou, zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Methylenchloridová vrstva se vysuší síranem sodným a zkoncentruje za sníženého tlaku. Získá se olejovitý produkt, který je téměř výhradně tvořen požadovanou látkou, ale obsahuje malá množství výchozích látek a nečistot.

Pro identifikaci tohoto produktu se jeho část přečistí sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití směsi benzenu a ethylacetátu (10 : 1), jako elučního rozpouštědla. Tím se získá olejovitý produkt.

NMR v CDCl_3 :

δ 1,21 ppm (d, 6H),
 δ 2,72 ppm (t, 2H),
 δ 3,0 až 3,8 ppm (m, 3H),
 δ 6,6 až 7,2 ppm (m, 3H).

δ 1,43 ppm (s, 6H),
 δ 3,00 ppm (s, 2H),
 δ 3,32 ppm (s, 3H),

Elementární analýza:

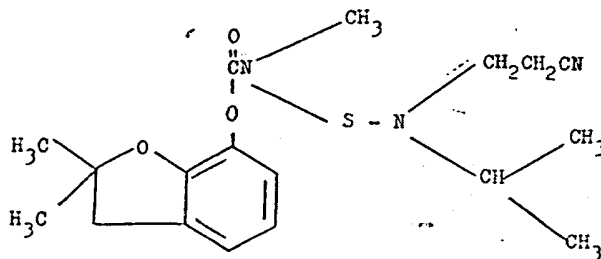
C	H	N
59,55	6,74	11,84
59,49	6,93	11,56

Nalezeno (%):

Vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$:

(molekulová hmotnost 363,488)

Tím se potvrdí, že produkt má strukturu odpovídající vzorci



Příklad 42

Příprava 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-(N-ethoxycarbonyl-N-ethoxycarbonylmethylaminosulfonyl)-N-methylkarbamátu

2,2 g (0,01 molu) 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylkarbamátu, 2,4 g (0,01 molu) N-ethoxycarbonyl-N-ethoxycarbonylmethylaminosulfonylchloridu získaného podle příkladu 17 a 3,2 g (0,04 molu) pyridinu se rozpustí v 30 ml chloroformu a výsledný roztok se míchá po dobu 24 hodin při teplotě 20 až 30 °C. Po skončení reakce se reakční roztok postupně promyje vodou, zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Chloroformová vrstva se vysuší síranem sodným a zkoncentruje za sníženého tlaku. Získá se olejovitý produkt, který je téměř výhradně tvořen požadovanou látkou, ale obsahuje malá množství výchozích látek a nečistot.

Pro identifikaci tohoto produktu se jeho část přečistí sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití směsi benzenu a ethylacetátu (4 : 1), jako elučního rozpouštědla. Tím se získá olejovitý produkt.

NMR v CDCl_3 :

δ 1,17 ppm (t, 6H),
 δ 2,94 ppm (s, 2H),
 δ 4,05 ppm (q, 2H),
 δ 4,41 ppm (s, 2H),

δ 1,44 ppm (s, 6H),
 δ 3,41 ppm (s, 3H),
 δ 4,15 ppm (q, 2H),
 δ 6,5 až 7,0 ppm (m, 3H).

Elementární analýza:

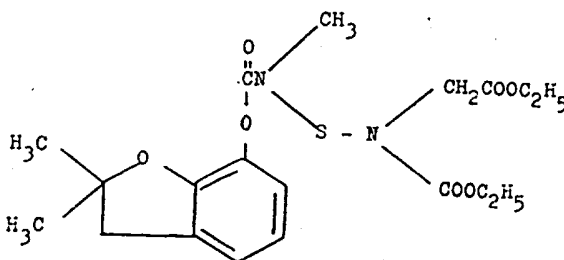
C	H	N
53,46	6,31	6,39
53,51	6,14	6,57

Nalezeno (%):

Vypočteno pro $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$:

(molekulová hmotnost 426,499)

Tímto se potvrď, že produkt má strukturu odpovídající vzorci

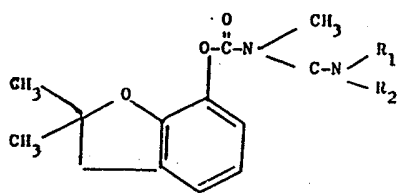


Provedení vynálezu detailně popsané v předcházejících příkladech mají výlučně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu se jimi v žádném směru neomezuje. Pro rozsah vynálezu je rozhodující pouze následující definice předmětu vynálezu.

Příklad 43

Postupuje se analogicky jako v předcházejících příkladech s tím rozdílem, že se použije aminosulfenylchloridů uvedených v následující tabulce. Výsledné látky jsou v tabulce charakterizovány protonovou nukleární magnetickou rezonancí a elementární analýzou.

Tabulka



číslo aminosulfenylchlorid

R¹R²H-NMR
[δ hodnota (ppm)
v CDCl₃]empirický vzorec a
elementární analýza;
vypočtené hodnoty
v závorkách

C	H	N
(%)	(%)	(%)

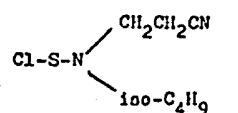
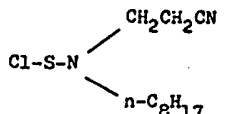
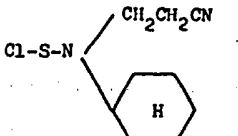
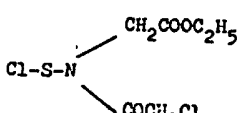
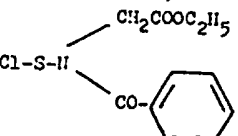
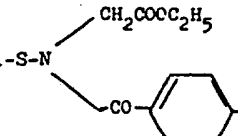
1	$\text{Cl-S-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	δ 1,26 (t, 3H), δ 1,47 (s, 6H), δ 2,6-3,1 (m, 2H), δ 3,02 (s, 2H), δ 3,40 (s, 3H), δ 3,3-3,8 (m, 2H), δ 4,18 (s, 2H), δ 4,20 (q, 2H), δ 6,6-7,2 (m, 3H)	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ 55,89 6,31 10,64 (56,01) (6,19) (10,31)
2	$\text{Cl-S-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	δ 1,23 (t, 6H), δ 1,45 (s, 6H), δ 2,70 (t, 2H), δ 3,00 (s, 2H), δ 3,39 (s, 3H), δ 3,40 (t, 2H), δ 4,09 (q, 2H), δ 4,14 (s, 2H), δ 4,55 (q, 2H), δ 6,5-7,2 (m, 3H)	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$ 55,94 5,79 6,05 (55,50) (6,65) (6,16)
3	$\text{Cl-S-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	δ 1,22 (t, 6H), δ 1,45 (s, 6H), δ 1,7-2,6 (m, 4H), δ 3,00 (s, 2H), δ 3,35 (t, 2H), δ 3,42 (s, 3H), δ 4,13 (q, 2H), δ 4,15 (s, 2H), δ 4,17 (q, 2H), δ 6,5-7,2 (m, 3H)	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$ 55,94 6,93 6,25 (56,40) (6,89) (5,98)
4	$\text{Cl-S-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	CH_2CH_3 $-\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	δ 0,99 (t, 3H), δ 1,20 (t, 3H), δ 1,23 (t, 3H), δ 1,43 (s, 6H), δ 1,5-2,5 (m, 2H), δ 3,02 (s, 2H), δ 3,38 (s, 3H), δ 3,5-4,5 (m, 7H), δ 6,5-7,2 (m, 3H)	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$ 56,53 6,78 5,81 (56,40) (6,89) (5,98)

číslo	aminosulfenylchlorid	R ¹	R ²	H-NMR [δ hodnota (ppm) v CDCl ₃]	empirický vzorec a elementární analýza; vypočtené hodnoty v závorkách
					C (%) H (%) N (%)
5		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₃	δ 1,24 (t, 3H), δ 1,47 (s, 6H), δ 3,02 (s, 2H), δ 3,17 (s, 3H), δ 3,48 (s, 3H), δ 4,10 (s, 2H), δ 4,17 (q, 2H), δ 6,6-7,2 (m, 3H)	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₅ S 55,61 6,45 7,83 (55,43) (6,56) (7,61)
6		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH(CH ₃) ₂	δ 1,16 (d, 6H), δ 1,18 (t, 3H), δ 1,43 (s, 6H), δ 2,94 (s, 2H), δ 3,29 (s, 3H), δ 3,1-3,7 (m, 1H), δ 4,00 (q, 2H), δ 4,02 (s, 2H), δ 6,5-7,0 (m, 3H)	C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₅ S 57,34 7,15 7,17 (57,56) (7,12) (7,07)
7		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-sek-C ₄ H ₉	δ 0,8-1,8 (m, 8H), δ 1,22 (t, 3H), δ 1,45 (s, 6H), δ 2,97 (s, 2H), δ 2,9-3,3 (m, 1H), δ 3,30 (s, 3H), δ 4,03 (s, 2H), δ 4,08 (q, 2H), δ 6,7-7,1 (m, 3H)	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₅ S 58,55 7,29 6,91 (58,52) (7,37) (6,83)
8		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-n-C ₈ H ₁₇	δ 0,7-1,8 (m, 18H), δ 1,45 (s, 6H), δ 2,97 (s, 2H), δ 3,1-3,5 (m, 2H), δ 3,36 (s, 3H), δ 4,01 (s, 2H), δ 4,07 (q, 2H), δ 6,6-7,2 (m, 3H)	C ₂₄ H ₃₈ N ₂ O ₅ S 61,53 8,11 6,24 (61,78) (8,21) (6,00)
9		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-cyclohexyl	δ 0,7-2,4 (m, 14 H), δ 1,43 (s, 6H), δ 2,93 (s, 2H), δ 3,32 (s, 3H), δ 4,06 (q, 2H), δ 4,08 (s, 2H), δ 6,6-7,2 (m, 3H)	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ O ₅ S 60,95 7,42 6,51 (60,53) (7,39) (6,42)
10		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₂ -C ₆ H ₅	δ 1,22 (t, 3H), δ 1,40 (s, 6H), δ 2,97 (s, 2H), δ 3,24 (s, 3H), δ 3,82 (s, 2H), δ 4,11 (q, 2H), δ 4,15 (s, 2H), δ 6,5-7,6 (m, 8H)	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O ₅ S 62,04 6,39 6,63 (62,15) (6,35) (6,30)

číslo	aminosulfenylchlorid	R ¹	R ²	H-NMR [δ hodnota (ppm) v CDCl ₃]	empirický vzorec a elementární analýza; vypočtené hodnoty v závorkách		
					C (%)	H (%)	N (%)
11				δ 1,25 (t, 3H), δ 1,42 (s, 6H), δ 3,04 (s, 2H), δ 3,42 (s, 3H), δ 3,92 (s, 2H), δ 4,21 (q, 2H), δ 4,23 (s, 2H), δ 6,7-7,2 (m, 3H), δ 7,2-7,5 (m, 4H)	C ₂₃ H ₂₇ N ₂ O ₅ ClS 58,01 5,54 5,69 (57,67) (5,68) (5,85)		
12				δ 1,17 (t, 3H), δ 1,48 (s, 6H), δ 2,35 (s, 3H), δ 3,05 (s, 2H), δ 3,40 (s, 3H), δ 4,18 (q, 2H), δ 4,80 (s, 2H), δ 6,7-7,5 (m, 7H)	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O ₅ S 61,84 6,42 6,19 (62,15) (6,35) (6,30)		
13				δ 1,15 (t, 3H), δ 1,48 (s, 6H), δ 3,02 (s, 2H), δ 3,31 (s, 3H), δ 3,76 (s, 3H), δ 4,17 (q, 2H), δ 3,70 (s, 2H), δ 6,7-7,4 (m, 7H)	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O ₆ S 60,31 6,22 6,11 (59,99) (6,13) (6,08)		
14				δ 1,21 (t, 3H), δ 1,23 (d, 6H), δ 1,47 (s, 6H), δ 2,78 (t, 2H), δ 3,04 (s, 2H), δ 3,40 (s, 3H), δ 3,2-3,8 (m, 3H), δ 4,12 (q, 2H), δ 6,6-7,2 (m, 3H)	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₅ S 58,43 7,29 6,65 (58,52) (7,37) (6,83)		
15				δ 1,18 (d, 6H), δ 1,43 (s, 6H), δ 2,68 (t, 2H), δ 2,99 (s, 2H), δ 3,0-3,5 (m, 3H), δ 3,31 (s, 3H), δ 3,51 (s, 3H), δ 6,5-7,1 (m, 3H)	C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₅ S 58,01 7,32 7,11 (57,56) (7,12) (7,07)		
16				δ 0,6-1,8 (m, 7H), δ 1,17 (d, 6H), δ 1,42 (s, 6H), δ 2,65 (t, 2H), δ 2,94 (s, 2H), δ 3,31 (s, 3H), δ 3,0-3,6 (m, 3H), δ 6,5-7,0 (m, 3H)	C ₂₂ H ₃₄ N ₂ O ₅ S 60,48 7,69 6,13 (60,25) (7,82) (6,39)		

číslo	aminosulfenylchlorid	R ¹	R ²	H-NMR [δ hodnota (ppm) v CDCl ₃]	empirický vzorec a elementární analýza; vypočtené hodnoty v závorkách			
					C (%)	H (%)	N (%)	
17				δ 0,6-1,8 (m, 15H), δ 1,16 (d, 6H), δ 1,42 (s, 6H), δ 2,68 (t, 2H), δ 2,98 (s, 2H), δ 3,0-3,6 (m, 3H), δ 3,33 (s, 3H), δ 3,6-4,1 (m, 2H), δ 6,5-7,0 (m, 3H)	C ₂₆ H ₄₂ N ₂ O ₅ S	63,45 (63,13)	8,62 (8,56)	5,49 (5,66)
18			-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ -n-C ₄ H ₉	δ 0,6-2,0 (m, 7H), δ 1,45 (s, 6H), δ 2,66 (t, 2H), δ 2,97 (s, 2H), δ 2,9-3,7 (m, 4H), δ 3,36 (s, 3H), δ 3,54 (s, 3H), δ 6,5-7,0 (m, 3H)	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₅ S	58,75 (58,52)	7,14 (7,37)	6,66 (6,83)
19			-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅ -sec-C ₄ H ₉	δ 0,6-1,8 (m, 11H), δ 1,42 (s, 6H), δ 2,66 (t, 2H), δ 2,96 (s, 2H), δ 3,0-3,7 (m, 3H), δ 3,31 (s, 3H), δ 3,95 (q, 2H), δ 6,6-7,0 (m, 3H)	C ₂₁ H ₃₂ N ₂ O ₅ S	59,62 (59,42)	7,71 (7,60)	6,53 (6,60)
20			-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅ -iso-C ₄ H ₉	δ 0,84 (d, 6H), δ 1,18 (t, 3H), δ 1,42 (s, 6H), δ 1,6-2,2 (m, 1H), δ 2,70 (t, 2H), δ 2,97 (s, 2H), δ 3,1-3,6 (m, 4H), δ 3,37 (s, 3H), δ 4,04 (q, 2H), δ 6,5-7,1 (m, 3H)	C ₂₁ H ₃₂ N ₂ O ₅ S	59,71 (59,42)	7,54 (7,60)	6,63 (6,60)
21			-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅ -n-C ₆ H ₁₃	δ 0,7-2,0 (m, 14H), δ 1,46 (s, 6H), δ 2,63 (t, 2H), δ 2,98 (s, 2H), δ 2,9-3,6 (m, 4H), δ 3,35 (s, 3H), δ 3,97 (q, 2H), δ 6,5-7,0 (m, 3H)	C ₂₃ H ₃₆ N ₂ O ₅ S	60,85 (61,04)	8,11 (8,02)	6,32 (6,19)

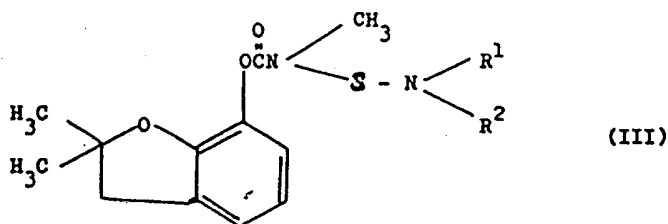
číslo	aminosulfenylchlorid	R ¹	R ²	H-NMR [δ hodnota (ppm) v CDCl ₃]	empirický vzorec a elementární analýza; vypočtené hodnoty v závorkách		
					C (%)	H (%)	N (%)
22				δ 0,9-2,0 (m, 10H), δ 1,17 (t, 3H), δ 1,43 (s, 6H), δ 2,64 (t, 2H), δ 2,94 (s, 2H), δ 3,0-3,6 (m, 3H), δ 2,97 (s, 3H), δ 3,95 (q, 2H), δ 6,5-7,1 (m, 3H)	C ₂₃ H ₃₄ N ₂ O ₅ S 61,59 (61,31)	7,49 (7,61)	6,09 (6,22)
23				δ 1,28 (d, 6H), δ 1,42 (s, 6H), δ 3,00 (s, 2H), δ 3,43 (s, 3H), δ 4,34 (s, 2H), δ 3,3-4,1 (m, 1H), δ 6,5-7,2 (m, 3H)	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₃ S 58,23 (58,44)	6,59 (6,64)	12,21 (12,03)
24				δ 1,44 (s, 6H), δ 2,98 (s, 2H), δ 3,41 (s, 3H), δ 4,76 (s, 2H), δ 6,5-7,7 (m, 8H)	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ O ₃ S 62,11 (62,65)	5,48 (5,52)	11,02 (10,96)
25				δ 1,47 (s, 6H), δ 2,33 (s, 3H), δ 3,00 (s, 2H), δ 3,39 (s, 3H), δ 4,80 (s, 2H), δ 6,5-7,5 (m, 7H)	C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O ₃ S 63,51 (63,46)	5,79 (5,83)	10,31 (10,58)
26				δ 1,46 (s, 6H), δ 2,5-2,9 (m, 2H), δ 3,00 (s, 2H), δ 3,17 (s, 3H), δ 3,0-3,5 (m, 2H), δ 3,46 (s, 3H), δ 6,5-7,1 (m, 3H)	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₃ S 57,59 (57,30)	6,17 (6,31)	12,74 (12,53)
27				δ 0,7-2,0 (m, 7H), δ 1,44 (s, 6H), δ 2,5-2,9 (m, 2H), δ 2,98 (s, 2H), δ 2,9-3,5 (m, 4H), δ 3,37 (s, 3H), δ 6,5-7,0 (m, 3H)	C ₁₅ H ₂₇ N ₃ O ₃ S 60,64 (60,46)	7,41 (7,21)	11,25 (11,13)

číslo	aminosulfonylchlorid	R ¹	R ²	N-NMR [δ hodnota (ppm) v CDCl ₃]	empirický vzorec a elementární analýza; vypočtené hodnoty v závorkách		
					C (%)	H (%)	N (%)
28		-CH ₂ CH ₂ CN	-iso-C ₄ H ₉	δ 0,90 (d, 6H), δ 1,43 (s, 6H), δ 1,7-2,2 (m, 1H), δ 2,69 (t, 2H), δ 2,96 (s, 2H), δ 3,0-3,5 (m, 4H), δ 3,33 (s, 3H), δ 6,5-7,0 (m, 3H)	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ O ₃ S 60,25 (60,46) 7,39 (7,21) 11,01 (11,13)		
29		-CH ₂ CH ₂ CN	-n-C ₈ H ₁₇	δ 0,7-2,0 (m, 15H), δ 1,47 (s, 6H), δ 2,6-2,9 (m, 2H), δ 3,01 (s, 2H), δ 3,0-3,5 (m, 4H), δ 3,40 (s, 3H), δ 6,5-7,0 (m, 3H)	C ₂₃ H ₃₅ N ₃ O ₃ S 63,59 (63,72) 8,31 (8,14) 9,54 (9,69)		
30		-CH ₂ CH ₂ CN	-H	δ 0,7-2,0 (m, 10H), δ 1,46 (s, 6H), δ 2,5-2,9 (m, 2H), δ 2,98 (s, 2H), δ 3,0-3,5 (m, 2H), δ 3,32 (s, 3H), δ 3,9-4,3 (m, 1H), δ 6,5-7,1 (m, 3H)	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O ₃ S 62,33 (62,51) 7,42 (7,25) 10,85 (10,42)		
31		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-COCH ₂ Cl	δ 1,21 (t, 3H), δ 1,46 (s, 6H), δ 2,98 (s, 2H), δ 3,40 (s, 3H), δ 4,05 (q, 2H), δ 4,36 (s, 2H), δ 4,67 (s, 2H), δ 5,6-7,0 (m, 3H)	C ₁₈ H ₂₃ N ₂ O ₆ ClS 49,98 (50,17) 5,17 (5,38) 6,43 (6,50)		
32		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CO-C ₆ H ₅	δ 1,18 (t, 3H), δ 1,41 (s, 6H), δ 2,67 (s, 3H), δ 2,91 (s, 2H), δ 4,06 (q, 2H), δ 4,60 (s, 2H), δ 6,5-7,0 (m, 3H), δ 7,1-7,7 (m, 5H)	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₆ S 60,54 (60,25) 5,61 (5,72) 6,02 (6,11)		
33		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CO-C ₆ H ₄ -Cl	δ 1,21 (t, 3H), δ 1,46 (s, 6H), δ 2,93 (s, 3H), δ 2,95 (s, 2H), δ 4,07 (q, 2H), δ 4,56 (s, 2H), δ 6,5-7,0 (m, 3H), δ 7,1-7,6 (m, 4H)	C ₂₃ H ₂₅ N ₂ O ₆ ClS 56,53 (56,04) 5,37 (5,11) 5,49 (5,68)		

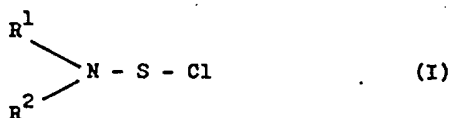
číslo	aminosulfenylchlorid	R ¹	R ²	H-NMR [δ hodnota (ppm) v CDCl ₃]	empirický vzorec a elementární analýza; vypočtené hodnoty v závorkách			
					(%)	(%) ^H	(%) ^N	
34		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	δ 1,18 (t, 3H), δ 1,46 (s, 6H), δ 2,37 (s, 3H), δ 2,96 (s, 2H), δ 3,45 (s, 3H), δ 4,02 (q, 2H), δ 4,58 (s, 2H), δ 6,5-7,9 (m, 7H)	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O ₇ S ₂	54,04 (54,31)	5,57 (5,55)	5,24 (5,51)
35		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-COOCH ₃	δ 1,19 (t, 3H), δ 1,46 (s, 6H), δ 2,97 (s, 2H), δ 3,43 (s, 3H), δ 3,74 (s, 3H), δ 4,07 (q, 2H), δ 4,42 (s, 2H), δ 6,5-7,1 (m, 3H),	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₇ S	52,15 (52,42)	5,64 (5,87)	6,66 (6,79)
36		-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-COO-C ₆ H ₅	δ 1,19 (t, 3H), δ 1,44 (s, 6H), δ 2,95 (s, 2H), δ 3,50 (s, 3H), δ 4,05 (q, 2H), δ 4,52 (s, 2H), δ 6,5-7,4 (m, 8H)	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₇ S	57,97 (58,22)	5,61 (5,52)	5,76 (5,90)
37		-CH ₂ CH ₂ CN	-COOC ₂ H ₅	δ 1,30 (t, 3H), δ 1,46 (s, 6H), δ 2,63 (t, 2H), δ 2,97 (s, 2H), δ 3,40 (s, 3H), δ 3,95 (t, 2H), δ 4,16 (q, 2H), δ 6,5-7,0 (m, 3H)	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O ₅ S	55,16 (54,95)	5,93 (5,89)	10,31 (10,68)
38		-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-COOC ₂ H ₅	δ 1,17 (t, 3H), δ 1,32 (t, 3H), δ 1,46 (s, 6H), δ 2,57 (t, 2H), δ 2,98 (s, 2H), δ 3,40 (s, 3H), δ 3,7-4,4 (m, 6H), δ 6,5-7,0 (m, 3H)	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₇ S	54,33 (54,54)	6,29 (6,41)	6,51 (6,36)

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

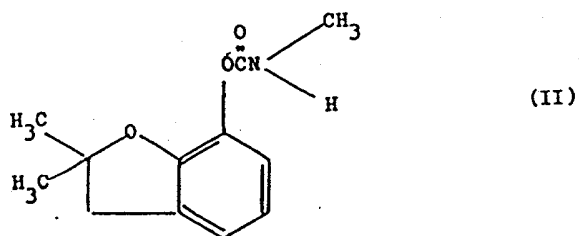
1. Způsob přípravy 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-(N,N-disubstituovaný amino-sulfenyl)-N-methylkarbamátu obecného vzorce III



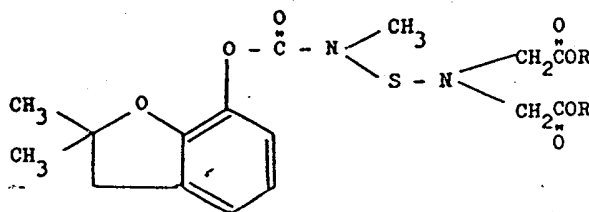
kde každý ze symbolů R^1 a R^2 , které jsou stejné nebo různé, představuje (1) skupinu obecného vzorce $-X-COOR^3$, kde X představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku a R^3 představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku nebo cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, nebo (2) skupinu obecného vzorce $-Y-CN$, kde Y představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, a R^2 kromě toho dále představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku; cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku; benzylskupinu, která je popřípadě substituována atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; fenylskupinu, která je popřípadě substituována atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; nebo skupinu obecného vzorce $-Z-R^4$, kde Z představuje karbonylskupinu nebo sulfonylskupinu a R^4 představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, fenylskupinu, která je popřípadě substituována alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo atomem halogenu, alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo fenoxyskupinu, vyznačující se tím, že se aminosulfenylchloridový derivát obecného vzorce I



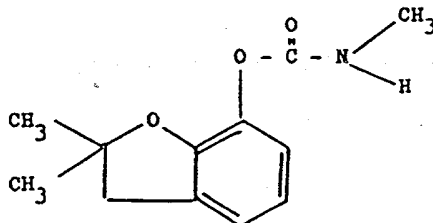
kde R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, nechá reagovat v přítomnosti báze látky při teplotě od -20 do 50°C s 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylkarbamátem vzorce II



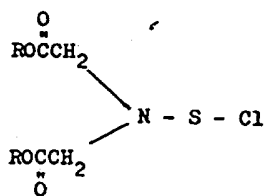
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí po dobu od 1 do 20 hodin.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se používá 1 až 2 molů derivátu aminosulfenylchloridu obecného vzorce I na 1 mol sloučeniny vzorce II.
5. Způsob podle bodu 1 pro přípravu derivátů 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-[N,N-bis(alkoxykarbonylmethyl)aminosulfenyl]-N-methylkarbamátu obecného vzorce



kde R představuje alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, vyznačující se tím, že se 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylkarbamát vzorce

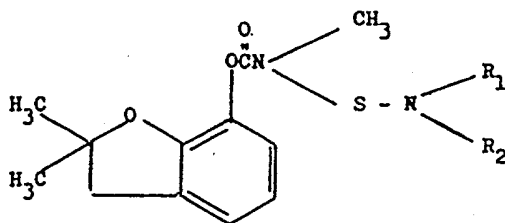


nechá reagovat v přítomnosti bazické látky při teplotě od -20 do 50°C s derivátem bis(alkoxykarbonylmethyl)aminosulfenylchloridu obecného vzorce



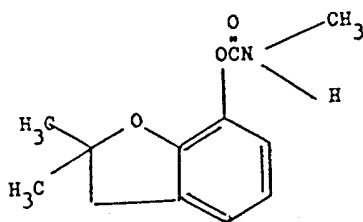
kde R má shora uvedený význam.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla.
7. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se reakce provádí po dobu od 1 do 20 hodin.
8. Způsob podle bodů 5 až 7, vyznačující se tím, že se používá 1 až 2 molů derivátu aminosulfenylchloridu obecného vzorce I na 1 mol sloučeniny vzorce II.
9. Způsob podle bodu 1 pro přípravu derivátů 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-(N,N-disubstituovaný aminosulfenyl)-N-methylkarbamátu obecného vzorce

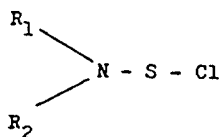


kde každý ze symbolů R_1 a R_2 , které jsou stejné nebo různé, představuje skupinu obecného vzorce $-X-COOR_3$ nebo $-Y-CN$, kde každý ze symbolů X a Y představuje alkylenskupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem obsahující 1 až 6 atomů uhlíku a R_3 představuje alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku s podmínkou, že je vyloučen případ, kdy by oba symboly X a Y představovaly methylenskupinu; kterýkoli ze symbolů R_1 a R_2 představuje skupinu obecného vzorce $-X-COOR_3$ nebo $-Y-CN$, kde X , Y a R_3 mají shora uvedený význam, a zbývající z těchto symbolů představuje alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, cykloalkylskupinu obsahující 3

až 6 atomů uhlíku, benzylskupinu, fenylyskupinu, substituovanou benzylskupinu, substituovanou fenylyskupinu nebo skupinu obecného vzorce $-Z-R_4$, přičemž substituentem může být atom halogenu, alkylskupina obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy- skupina obsahující 1 až 3 atomy uhlíku, Z představuje karbonylskupinu nebo sulfonyl- skupinu a R_4 představuje alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, fenylyskupinu, substituovanou fenylyskupinu, ve které je substituentem alkylskupina obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo atom halogenu, alkoxy- skupinu obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo fenoxyskupinu, vyznačující se tím, že se 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylkarbamát vzorce



nechá reagovat v přítomnosti bazické sloučeniny při teplotě od -20 do 50°C s derivátem aminosulfenylchloridu obecného vzorce



kde R_1 a R_2 mají shora uvedený význam.

10. Způsob podle bodu 9, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla.
11. Způsob podle bodu 9, vyznačující se tím, že se reakce provádí po dobu od 1 do 20 hodin.
12. Způsob podle bodů 9 až 11, vyznačující se tím, že se používá 1 až 2 molů derivátu aminosulfenylchloridu obecného vzorce I na 1 mol sloučeniny vzorce II.