



H U 0 0 0 2 1 9 1 3 1 B

(19) Országkód

HU

MAGYAR
KÖZTÁRSASÁGMAGYAR
SZABADALMI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

219 131 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 94 01110

(22) A bejelentés napja: 1992. 10. 09.

(23) Módosítási elsőbbség: 1994. 07. 01.

(30) Elsőbbségi adatok:

07/780,683 1991. 10. 18. US

07/951,997 1992. 10. 02. US

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 92/08633

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 93/07751

(51) Int. Cl.⁷

A 01 N 55/00

A 01 N 37/18

A 01 N 37/40

C 07 C 233/65

C 07 F 7/08

C 07 F 7/22

C 07 F 7/30

(40) A közzététel napja: 1995. 01. 30.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2001. 02. 28.

(72) Feltalálók:

Braccolino, Diane Susan, Copley, Ohio (US)

Graneto, Matthew James, St. Louis,

Missouri (US)

Phillion, Dennis Paul, St. Charles, Missouri (US)

Phillips, Wendell Gary, Glencoe, Missouri (US)

van Sant, Karey Alan, St. Charles, Missouri (US)

Walker, Daniel Mark, St. Louis, Missouri (US)

Wong, Sai Chi, Chesterfield, Missouri (US)

(73) Szabadalmaz:

MONSANTO Co., St. Louis, Missouri (US)

(74) Képvisező:

ifj. Szentpéteri Ádám, S. B. G. & K. Budapesti

Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Módszer és fungicid készítmény
növények torgombabetegségének gátlására és a hatóanyagok

KIVONAT

A találmány növények torgombabetegségének gátlására és megszüntetésére alkalmas módszerre és fungicid készítményre vonatkozik. A készítmények hatóanyagai az (I) általános képletű vegyületek és mezőgazdasági-lag elfogadható sói. E vegyületek, néhány kivétellel, újak, és ugyancsak a találmány tárgyát képezik. A képletben

Z_1 és Z_2 jelentése szén- vagy nitrogénatom, amelyek egy benzol-, tiofén-, furán-, pirrol-, pirazol-, tiazol- vagy izotiazolgyűrű részét alkotják,

A jelentése $-C(X)$ -amin-, $-C(O)-SR_3$, $-NH-C(X)-R_4$ vagy $-C(=NR_3)-XR_7$ általános képletű csoport,

B jelentése $-W_m-Q(R_2)_3$ általános képletű csoport vagy o-tolil-, 1-naftil-, 2-naftil- vagy 9-fenantrilcsoport,

Q jelentése C-, Si-, Ge- vagy Sn-atom,

W jelentése $-C(R_3)_pH_{(2-p)}$ csoport, vagy amikor Q szénatom, akkor W jelentése valamely $-C(R_3)_pH_{(2-p)}$, $-N(R_3)_mH_{(1-m)}$, $-S(O)_p$ vagy $-O-$ csoport,

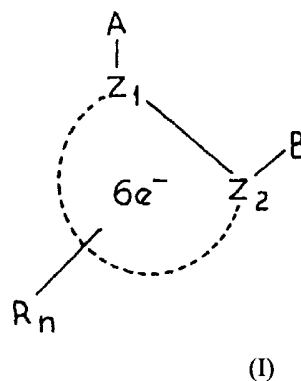
X jelentése O- vagy S-atom,

n értéke 0, 1 vagy 2,

m értéke 0 vagy 1,

p értéke 0 vagy 1,

R jelentése halogénatom, formil-, ciano-, amino-, nitro-, tiocianáto-, izotiocianáto-, trimetil-szilil-, hidroxicsopót, 1-4 szénatomos alkil-, 2-5 szénatomos alkenil-, 2-5 szénatomos alkinil-, 3-6 szénatomos cikloalkilcsoport, melyek adott esetben halo-



A leírás terjedelme 60 oldal (ezen belül 1 lap ábra)

HU 219 131 B

- génatommal, hidroxil-, nitro-, cianocsoporttal lehetnek helyettesítve, vagy
- R jelentése fenil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, 1–4 szénatomos alkil-karbamoi-, 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkil-amino-, di(1–4 szénatomos alkil)-amino-, 1–4 szénatomos alkil-karbonil-, 1–4 szénatomos alkoxi-karbonil- vagy fenil-karbonil-amino-csoport, vagy ha n értéke 2, a két R csoport kondenzált gyűrűt is alkothat,
- R_2 jelentése 1–8 szénatomos alkil-, halogén-(1–8 szénatomos)-alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–7 szénatomos cikloalkil- vagy fenilcsoport, vagy ha Q jelentése szénatom, akkor két R_2 csoport a Q szénatommal együtt ciklocsoportot is alkothat,
- R_3 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,
- R_4 jelentése 1–4 szénatomos alkoxi-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)- vagy 1–4 szénatomos alkil-amino-csoport,
- R_7 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, és ahol

A jelentése olyan –CO-amin-csoport, amelyben az aminocsoport egyszeresen vagy kétszeresen lehet helyettesítve, ahol a helyettesítők jelentése egymástól függetlenül hidroxycsoport, 1–6 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 3–5 szénatomos alkinilcsoport; vagy 1–4 szénatomos alkoxi-(1–4 szénatomos)-alkil-, halogén-(1–4 szénatomos)-alkil-, hidroxil-(1–4 szénatomos)-alkil-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, 1–4 szénatomos alkil-tio-(1–4 szénatomos)-alkil-, 1–4 szénatomos alkil-karbonil-, 1–6 szénatomos alkoxi-karbonil-, 1–4 szénatomos alkil-amino-karbonil-, fenil-, fenil-(1–3 szénatomos)-alkil-csoport, melyek adott esetben helyettesítve lehetnek egy 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, halogén-(1–4 szénatomos)-alkil-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, nitrocsoporttal vagy halogénatommal, és 1–4 szénatomos alkil- vagy 2–5 szénatomos alkenilcsoport, amely helyettesítve van piridinil-, tienil- vagy furilcsoporttal, és ahol az aminogökök egy N-kötött heterociklusos csoport lehet a morfolin, piperazin, piperidin, pirrol és pirrolidin közül.

A találmány tárgya módszer torgomba által okozott betegség gátlására vagy visszaszorítására növényekben, különösen gabonafélékben, helyettesített arilvegyületek segítségével. A találmány kiterjed olyan fungicid készítményekre is, amelyek a módszer kivitelezése során kerülnek alkalmazásra.

A torgombabetegség komoly probléma gabonafélék, különösen búza és árpa termesztésénél. A betegséget a talajban tenyésző *Gaeumannomyces graminis* (Gg) gomba okozza. A gomba megfertőzi a növény gyökereit és átszövi a gyökérzetet, és fekete rothadást okoz. A gomba fejlődése a gyökerekben és az alsó szár részben megakadályozza a növényt abban, hogy az elegendő vizet és/vagy tápanyagot kapjon a talajból, amely szegényes életerőben és – a betegség komoly eseteiben – az úgynevezett „fehérfejek” képződésében mutatkozik meg, amelyek meddők vagy kevés és összeaszott szemeket tartalmaznak. Ez természetesen hozamvesztést von maga után. A *Gaeumannomyces* fajták megfertőznek más haszonnövényeket is a gabonafélék közül, például a rizst és a zabot, de a fűfajtákat is károsítják.

Az elsődleges módszer jelenleg a haszonnövény-vesztés csökkentésére, amely a Gg által okozott talajfertőzésnek köszönhető, a haszonnövény olyan állapotba történő hozása, amely ellenáll a Gg-nek. Az olyan területen azonban, ahol az elsődleges haszonnövények a gabonafélék, az ilyen átváltás nemkívánatos gyakorlat, és ezért különösen hatásos irtóanyagokra van szükség.

A találmány szerinti új hatóanyagokhoz szerkezeti legközelebb álló vegyületek közül az EP 0 360 417 számú leírás fungicid hatású 4-fluor-antranilsav-származékokat, a 63284186 számú japán szabadalmi leírás ugyancsak fungicid hatású vegyületeket ismert, me-

lyek a nitrogénatomon benzil-trialkil-szilil-szubsztituenst tartalmaznak.

- 30 A találmány kidolgozásával hatásos módszert szolgáltatunk a torgomba által okozott betegség gátlására, visszaszorítására vagy megszüntetésére növényekben. A találmány tárgya továbbá olyan fungicid készítmény, amely gátolja a Gg fejlődését a talajban és így csökkenti a haszonnövény-vesztést. A találmány szerinti fungicid készítmény alkalmazható a torgomba által okozott növénybetegség visszaszorítására, illetve megszüntetésére.

- 35 A *Gaeumannomyces* fajták által okozott betegség gátlására vagy megszüntetésére szolgáló módszer abban áll, hogy a növényhelyre, azaz magára a növényre, magjaira vagy a talajra hatásos mennyiségben I általános képletnek megfelelő fungicid hatású vegyületet vagy mezőgazdaságilag elfogadható sóját viszünk fel. A fenti képletben

- 45 Z_1 és Z_2 jelentése szén- vagy nitrogénatom, amelyek egy benzol-, tiofén-, furán-, pirrol-, pirazol-, tiazol- vagy izotiazolgyűrű részét alkotják,

A jelentése –C(X)-amin, –C(O)–SR₃, –NH–C(X)–R₄ vagy –C(=NR₃)–XR₇ általános képletű csoport,

50 B jelentése –W_m–Q(R₂)₃ általános képletű csoport vagy o-tolil-, 1-naftil-, 2-naftil- vagy 9-fenantrilcsoport,

Q jelentése C-, Si-, Ge- vagy Sn-atom,

55 W jelentése –C(R₃)_pH_(2–p) csoport, vagy amikor Q szénatom, akkor W jelentése továbbá valamely –N(R₃)_mH_(1–m), –S(O)_p– vagy –O– csoport,

X jelentése O- vagy S-atom,

n értéke 0, 1 vagy 2,

60 m értéke 0 vagy 1,

- p értéke 0 vagy 1,
- R jelentése halogénatom, formil-, ciano-, amino-, nitro-, tiocianáto-, izotiocianáto-, trimetil-szilil-, hidroxilcsoport, 1–4 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport, melyek adott esetben halogénatommal, hidroxil-, nitro-, cianocsoporttal vannak helyettesítve, vagy
- R jelentése fenil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, (1–4 szénatomos alkil)-karbamoil-, 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkil-amino-, di(1–4 szénatomos alkil)-amino-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil- vagy fenil-karbonil-amino-csoport, vagy ha n értéke 2, a két R csoport kondenzált gyűrű is alkothat,
- R₂ jelentése 1–8 szénatomos alkil-, halogén-(1–8 szénatomos alkil)-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–7 szénatomos cikloalkil- vagy fenilcsoport, vagy ha Q jelentése szénatom, akkor két R₂ csoport a Q szénatommal együtt 3–8 szénatomos cikloalkilcsoportot is alkothat,
- R₃ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,
- R₄ jelentése 1–4 szénatomos alkoxi-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)- vagy 1–4 szénatomos alkil-amino-csoport,
- R₇ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, és ahol
- A jelentése olyan –CX-amin-csoport, amelyben az aminorész adott esetben egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített aminocsoport, ahol a helyettesítők jelentése egymástól függetlenül hidroxilcsoport, 1–6 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 3–5 szénatomos alkinilcsoport; vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-(1–4 szénatomos alkil)-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-, hidroxi-(1–4 szénatomos alkil)-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, (1–4 szénatomos alkil)-tio-(1–4 szénatomos alkil)-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-, (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-, (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport, fenil-, fenil-(1–3 szénatomos alkil)-csoport, melyek adott esetben helyettesítve vannak egy 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, nitrocsoporttal vagy halogénatommal, és 1–4 szénatomos alkil- vagy 2–5 szénatomos alkenilcsoport, amely helyettesítve van piridinil-, tienil- vagy furilcsoporttal, és ahol az aminocsoport egy N-atomon kapcsolódó heterociklusos csoport lehet a morfolino-, piperazino-, piperidino-, pirrolo- és pirrolidinocsoportok közül.
- A találmány során használható aminocsoportok specifikus példái korlátozás nélkül az etil-amino-, metil-amino-, propil-amino-, 2-metil-etil-amino-, 1-propenil-amino-, 2-propenil-amino-, 2-metil-2-propenil-amino-, 2-propinil-amino-, butil-amino-, 1,1-dimetil-2-propinil-amino-, dietil-amino-, dimetil-amino-, N-(metil)-etil-amino-, N-(metil)-1,1-(dimetil)-etil-amino-, dipropil-amino-, oktil-amino-, N-(etil)-1-metil-etil-amino-, 2-hidroxi-etil-amino-, 1-metil-propil-amino-, klór-metil-etil-amino-, 2-klór-etil-amino-, 2-bróm-etil-amino-, 3-klór-

- propil-amino-, 2,2,2-trifluor-etil-amino-, ciano-metil-amino-, metil-tiometil-amino-, (metil-szulfonil)-oxi-etil-amino-, 2-etoxi-etil-amino-, 2-metoxi-etil-amino-, N-(etil)-2-etoxi-etil-amino-, 1-metoxi-2,2-dimetil-propil-amino-, ciklopropil-amino-, ciklobutil-amino-, ciklopentil-amino-, ciklohexil-amino-, metoxi-metil-amino-, N-(metoxi-metil)-etil-amino-, N-(1-metil-etil)-propil-amino-, 1-metil-heptil-amino-, N-(etil)-1-metil-heptil-amino-, 6,6-dimetil-2-hepten-4-inil-amino-, 1,1-dimetil-2-propinil-amino-csoportok lehetnek. További példaként felsoroljuk a benzil-amino-, etil-benzil-amino-, 3-metoxi-benzil-amino-, 3-(trifluor-metil)-benzil-amino-, N-metil-3-(trifluor-metil)-benzil-amino-, 3,4,5-trimetoxi-benzil-amino-, 1,3-benzodioxol-5-il-metil-amino-, fenil-amino-, 3-(1-metil-etil)-fenil-amino-, etoxi-fenil-amino-, ciklopentil-fenil-amino-, metoxi-fenil-amino-, nitro-fenil-amino-, 1-fenil-etil-amino-, N-(metil)-3-fenil-2-propenil-amino-, benzotriazolil-fenil-metil-amino-, N-(etil)-2-piridinil-metil-amino-, 2-tienil-metil-amino- és a furil-metil-amino-csoportokat. Az aminogyökök további példái a metil-hidrazino-, dimetil-hidrazino-, N-etil-anilino- és a 2-metil-anilino-csoportok. Az amin helyettesítve is lehet dietil-N-etil-foszforamidsavval, terc-butoxi-karbonil-, metoxi-karbonil-, etoxi-karbonil- vagy propoxi-karbonil-csoporttal és hasonló csoportokkal. Az aminogyök e példái közül előnyös az etil-amino-gyök.
- A B csoport példáiként korlátozás nélkül a trimetil-szilil-, etil-dimetil-szilil-, dietil-metil-szilil-, trietil-szilil-, dimetil-propil-szilil-, dipropil-metil-szilil-, dimetil-1-(metil)-etil-szilil-, tripropil-szilil-, butil-dimetil-szilil-, pentil-dimetil-szilil-, hexil-dimetil-szilil-, ciklopropil-dimetil-szilil-, ciklobutil-dimetil-szilil-, ciklopentil-dimetil-szilil-, ciklohexil-dimetil-szilil-, dimetil-etenil-szilil-, dimetil-propenil-szilil-, klór-metil-dimetil-szilil-, 2-klór-etil-dimetil-szilil-, bróm-metil-dimetil-szilil-, bicikloheptil-dimetil-szilil-, dimetil-fenil-szilil-, dimetil-2-(metil)-fenil-szilil-, dimetil-2-fluor-fenil-szilil-csoportokat és más, az –Si(R₂)₃ képletnek megfelelő ilyen szililcsoportokat nevezzük meg; a B bármely ilyen szililcsoport lehet, amely a Z₁–Z₂ gyűrűhöz metilén-csoport útján kapcsolódik; és e csoportok bármelyikét említhetjük, amelyekben a szilíciumot germánium vagy ón helyettesíti. A B csoport e példái közül a trimetil-szilil-csoport az előnyös csoport.
- A B csoport további példái az 1,1-dimetil-etil-, 1,1-dimetil-propil-, 1,1-dimetil-butil-, 1,1-dimetil-pentil-, 1-etil-1-metil-butil-, 2,2-dimetil-propil-, 2,2-dimetil-butil-, 1-metil-1-etil-propil-, 1,1-dietil-propil-, 1,1,2-trimetil-propil-, 1,1,2-trimetil-butil-, 1,1,2,2-tetrametil-propil-, 1,1-dimetil-2-propenil-, 1,1,2-trimetil-2-propenil-, 1,1-dimetil-2-butenil-, 1,1-dimetil-2-propinil-, 1,1-dimetil-2-butenil-, 1-ciklopropil-1-metil-etil-, 1-ciklobutil-1-metil-etil-, 1-ciklopentil-1-metil-etil-, 1-(1-ciklopentil)-1-metil-etil-, 1-ciklohexil-1-metil-etil-, 1-(1-ciklohexil)-1-metil-etil-, 1-metil-1-fenil-etil-, 1,1-dimetil-2-klór-etil-, 1,1-dimetil-3-klór-propil-, 1,1-dimetil-2-metoxi-etil-, 1,1-dimetil-2-(metil-amino)-etil-, 1,1-dimetil-2-(dimetil-amino)-etil-, 1,1-dimetil-3-klór-2-propenil-, 1-metil-1-metoxi-etil-, 1-metil-1-(metil-tio)-etil-, 1-metil-1-(metil-amino)-etil-, 1-metil-1-(dimetil-amino)-

etil-, 1-klór-1-metil-etil-, 1-bróm-1-metil-etil- és 1-jód-1-metil-etil-csoportok. A B csoport e példái közül az 1,1-dimetil-etil-csoport előnyös.

A B csoportnak még további példái az 1,1-dimetil-etil-amino-, 1,1-dimetil-propil-amino-, 1,1-dimetil-butil-amino-, 1,1-dimetil-pentil-amino-, 1-etil-1-metil-butil-amino-, 2,2-dimetil-butil-amino-, 1-metil-1-etil-propil-amino-, 1,1-dietil-propil-amino-, 1,1,2-trimetil-propil-amino-, 1,1,2-trimetil-butil-amino-, 1,1,2,2-tetrametil-propil-amino-, 1,1-dimetil-2-propenil-amino-, 1,1,2-trimetil-2-propenil-amino-, 1,1-dimetil-2-butenil-amino-, 1,1-dimetil-2-propinil-amino-, 1,1-dimetil-2-butinil-amino-, 1-ciklopropil-1-metil-etil-amino-, 1-ciklobutil-1-metil-etil-amino-, 1-ciklopentil-1-metil-etil-amino-, 1-(1-ciklopentenil)-1-metil-etil-amino-, 1-ciklohexil-1-metil-etil-amino-, 1-(1-ciklohexenil)-1-metil-etil-amino-, 1-metil-1-fenil-etil-amino-, 1,1-dimetil-2-klór-etil-amino-, 1,1-dimetil-3-klór-propil-amino-, 1,1-dimetil-2-metoxi-etil-amino-, 1,1-dimetil-2-(metil-amino)-etil-amino-, 1,1-dimetil-2-(dimetil-amino)-etil-amino- és az 1,1-dimetil-3-klór-2-propenil-amino-csoportok. E csoportok bármelyike metilsubstituenst is tartalmazhat a nitrogénen, mint az N-(metil)-1,1-dimetil-etil-amino- és az N-(metil)-1,1-dimetil-propil-amino-csoportban. A B csoport e példái közül az N-(metil)-1,1-dimetil-etil-amino-csoport és az 1,1-dimetil-etil-amino-csoport előnyös.

A B csoport még további példái az 1,1-dimetil-etoxi-, 1,1-dimetil-propoxi-, 1,1-dimetil-butoxi-, 1,1-dimetil-pentoxi-, 1-etil-1-metil-butoxi-, 2,2-dimetil-propoxi-, 2,2-dimetil-butoxi-, 1-metil-1-etil-propoxi-, 1,1-dietil-propoxi-, 1,1,2-trimetil-propoxi-, 1,1,2,2-tetrametil-propoxi-, 1,1-dimetil-2-propén-oxi-, 1,1,2-trimetil-2-propén-oxi-, 1,1-dimetil-2-butén-oxi-, 1,1-dimetil-2-propinil-oxi-, 1,1-dimetil-2-butinil-oxi-, 1-ciklopropil-1-metil-etoxi-, 1-ciklobutil-1-metil-etoxi-, 1-ciklopentil-1-metil-etoxi-, 1-(1-ciklopentenil)-1-metil-etoxi-, 1-ciklohexil-1-metil-etoxi-, 1-(1-ciklohexenil)-1-metil-etoxi-, 1-metil-1-fenil-etoxi-, 1,1-dimetil-2-klór-etoxi-, 1,1-dimetil-3-klór-propoxi-, 1,1-dimetil-2-metoxi-etoxi-, 1,1-dimetil-2-(metil-amino)-etoxi-, 1,1-dimetil-2-(dimetil-amino)-etoxi-, 1,1-dimetil-3-klór-2-propén-oxi-csoportok. A B csoport e példái közül az 1,1-dimetil-etoxi-csoport előnyös.

A B csoport további példái még az 1-metil-ciklopropil-, 1-metil-ciklobutil-, 1-metil-ciklopentil-, 1-metil-ciklohexil-, 1-metil-ciklopropil-amino-, 1-metil-ciklobutil-amino-, 1-metil-ciklopentil-amino-, az N-(metil)-1-metil-ciklopropil-amino-, az N-(metil)-1-metil-ciklobutil-amino-, az N-(metil)-1-metil-ciklopentil-amino- és az N-(metil)-1-metil-ciklohexil-amino-csoportok.

R_n minden olyan substituens lehet, amely nem befolyásolja kedvezőtlenül a vegyületek hatásosságát abban, hogy visszaszorítsák a betegséget a módszer alkalmazása során. Az R_n jelentése általában valamely kis csoport, így „n” értéke előnyösen 1 a benzolgyűrűkre és 2 a furánra és a tiofénre. Az R csoport különösen metilcsoport vagy halogénatom, és elsősorban az A substituens szomszédságában helyezkedik el.

A találmány I általános képletű új vegyületeket is magában foglal. Abban az esetben azonban, ha Z_1 és Z_2 alkotók a benzolgyűrű részei, akkor a következők nem tekinthetők új vegyületeknek: 1) n értéke eltér nullától, ha B trimetil-szilil-csoport, és A jelentése N,N-dietil-amino-karbonil-, N,N-bisz(1-metil-etil)-amino-karbonil-, N-metil-amino-tiokarbonil-, N-etil-amino-karbonil-, 1-piperidinil-karbonil- vagy N-fenil-amino-karbonil-csoport; vagy amikor B orto-tolilcsoport és A jelentése N,N-dietil-amino-karbonil-, N,N-bisz(1-metil-etil)-amino-karbonil-, N-metil-amino-karbonil- vagy O-metil-karbamoil-csoport; vagy akkor, ha B 1,1-dimetil-etil-csoport és A jelentése N,N-dimetil-amino-tiokarbonil- vagy N-fenil-amino-karbonil-csoport; vagy ha B trimetil-sztannil-csoport és A jelentése N,N-dietil-amino-karbonil- vagy O-(1,1-dimetil-etil)-karbamoil-csoport; 2) abban az esetben, ha B jelentése 2-trimetil-szilil-csoport, és A jelentése N,N-dietil-amino-karbonil-csoport, R_n jelentése eltér 3-fluor-6-formil-, 3-fluor-6-metil-, 3-klór-6-formil-, 3-fluor-, 3-klór-, 3-klór-6-metil-, 6-trimetil-szilil- vagy 6-metilcsoporttól; 3) abban az esetben, ha A jelentése O-(1,1-dimetil-etil)-karbamoil-csoport és B jelentése 2-trimetil-szilil-csoport akkor, ha R_n jelentése eltér 5-trifluor-metil-csoporttól; 4) abban az esetben, ha A jelentése N-fenil-amino-karbonil-csoport és B jelentése 2,2-dimetil-propil-csoport, akkor R_n különbözik 3-metilcsoporttól; és 5) R nem képvisel izotiocianátcsoporthoz akkor, ha A jelentése -C(O)-amin és W_m jelentése -O-.

Abban az esetben, ha Z_1 és Z_2 alkotók tiofén-, furán- vagy pirolgyűrű részét alkotják, a találmány új vegyületei nem foglalnak magukban olyan B tagot, amely megegyezik trimetil-szilil-csoporttal akkor, ha A jelentése (dietil-amino)-karbonil-csoport.

A találmány kiterjed olyan fungicid készítményekre is, amelyek felhasználásra kerülnek az említett módszer alkalmazásánál.

Az itt használt „alkilcsoport” megjelölés olyan egyes vagy elágazó láncú alkilgyökök megjelölésére szolgál, amely célszerűen 1–6 szénatomot tartalmaz, amennyiben másként nem adjuk meg. Az „alkenilcsoport” megnevezés olyan telítetlen csoportokra vonatkozik, amelyek 2–6 szénatomot foglalnak magukban. Ilyen alkenilcsoportok például az etenil-, 1-propenil-, 2-propenil-, 1-butenil-, 3-butenil-, 2-metil-1-propenil-, 2-metil-2-propenil-, 1-metil-etenil-csoport.

Az itt használt „alkoxics csoport” megjelölés olyan csoportra vonatkozik, amely célszerűen 1–6 szénatomot tartalmaz és egy éterkötés útján kapcsolódik, amennyiben másként nem adjuk meg. Ilyen alkoxics csoportok például a metoxi-, etoxi-, propoxi- és 1-metil-etoxi-csoportok.

Az itt alkalmazott „alkoxi-alkil-csoport” megjelölés valamely étergyököt jelöl, amely 1–10 szénatomot tartalmaz, amennyiben másként nem adjuk meg. Ilyen csoportok például a metoxi-metil-, metoxi-etil-, etoxi-metil- és etoxi-etil-csoportok.

Az itt alkalmazott „monoalkil-amino-csoport” és „dialkil-amino-csoport” megnevezés olyan aminocsoportokra vonatkozik, amelyeknek 1 vagy 2 hidrogénatomját alkilcsoport helyettesíti.

Az itt használt „halogén-alkil-csoport” megnevezés olyan alkilcsoportokat képvisel, amelyeknek egy vagy több hidrogénatomját halogénatom helyettesíti. Ilyen halogén-alkil-csoportok például a fluor-metil-, difluor-metil-, trifluor-metil-, klór-metil-, triklór-metil-csoport.

Az itt alkalmazott „halogénatom” megjelölés klór-, bróm-, fluor- és jódatomot jelent.

Gg növénybetegségek, ideszámítva a torgombát is, visszaszorítására és megszüntetésére használható kémiai irtószereket különböző módon alkalmazhatjuk. A szert közvetlenül rávihetjük a Gg-vel fertőzött talajra például vetéskor a magokkal együtt. Más változatban a szert alkalmazhatjuk a vetés és a csírázás után. Előnyösen azonban a szert úgy használjuk, hogy bevonjuk vele a magokat. Ez a módszer általában használatos számos haszonnövény esetén, amelynek során a fungicid szereket különböző növénykárosító gombák pusztítására alkalmazzuk.

A találmány szerinti fungicid készítmények hatásos mennyiségben tartalmaznak egy vagy több előzőekben leírt vegyületet és egy vagy több segédanyagot. A hatóanyag az ilyen készítményekben 0,01–95 tömeg%-ban van jelen. Más fungicideket is tartalmazhatnak ezek a készítmények szélesebb fungicid irtóhatás elérése érdekében. A fungicid szereket megválasztása függ a haszonnövénytől és azoktól az ismert kártevőktől, amelyek veszélyeztetik a haszonnövényt az adott helyen.

A találmány szerinti fungicid készítmények magukban foglalnak koncentrátumokat, amelyeket a felhasználás előtt hígítani kell, és amelyek legalább egy hatóanyagot és valamely segédanyagot tartalmaznak folyékony vagy szilárd formában. A készítményeket úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot összekeverjük valamely segédanyaggal, így hígítószerez, töltőanyaggal, vivőanyaggal és kondicionálószerekkel annak érdekében, hogy a készítményeket finom eloszlású szemcsés, szilárd anyagok, granulátumok, pellet, oldatok, diszperziók vagy emulziók formájában kapjuk. A hatóanyagot így módon használhatjuk valamely segédanyaggal, így finom eloszlású szilárd anyaggal, valamely szerves eredetű folyadékkal, vízzel, nedvesítőszerez, diszpergálószerez, emulgeálószerrel vagy ezek bármilyen alkalmas kombinációjával együtt készítve.

Alkalmas nedvesítőszerek az alkil-benzol- és alkil-naftalinszulfonátok, a szulfatált zsíralkoholok, aminosavamidok, a nátrium-izotionát hosszú láncú sav-észterek, a nátrium-szulfoszukcinát-észterek, a szulfatált vagy szulfonált zsírsav-észterek, a petróleumszulfonátok, a szulfonált növényolajok, a di-tercier acetilenglikolok, az alkil-fenolok (különösen az izooktil-fenol és a nonil-fenol) poli(oxi-etilén)-származékai, valamint a hexitolanhidridek mono(nagyobb szénatomszámú zsírsav)-észtereinek a poli(oxi-etilén)-származékai (például a szorbitán).

Előnyös diszpergálószerek a metil-cellulóz, a poli(vinil-alkohol), a nátrium-ligninszulfonátok, a polimer alkil-naftalinszulfonátok, a nátrium-naftalinszulfonátok és a polimetilén-bisnaftalinszulfonátok. Stabilizálószereket szintén használhatunk stabilis emulziós

szerek készítésére, így magnézium-alumínium-szilikátot és xantángumit szintén alkalmazhatunk.

Más alkalmas készítmények a porkoncentrátumok, amelyek 0,1–60 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak alkalmas töltőanyagon, és amelyek adott esetben más segédanyagokat foglalnak magukban a kezelési tulajdonságok javítása érdekében, ilyen például a grafit. Ezeket a porokat hígíthatjuk az alkalmazásnak megfelelő koncentrációkra, így körülbelül 0,1–10 tömeg%-ra.

A koncentrátumok lehetnek vizes emulziók is, amelyeket úgy készítünk, hogy valamely vízdoldhatatlan hatóanyag és emulgeálószer nem vizes oldatát vízzel addig keverjük, ameddig egységes nem lesz, és utána homogenizáljuk nagyon finom eloszlású részecskék stabilis emulziójának az előállítása érdekében. Ezek a koncentrátumok lehetnek vizes szuszpenziók is, amelyeket úgy készítünk, hogy valamely vízdoldhatatlan hatóanyag és nedvesítőszerek keverékét megőröljük olyan szuszpenziók előállítása céljából, amelyekre jellemző a rendkívül kis részecskeméret, amelyet ha hígítunk, nagyon egységes bevonatot és takarást biztosít. E készítmények alkalmas koncentrációi körülbelül 0,1–60 tömeg%, előnyösen 5–50 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

A koncentrátumok lehetnek a hatóanyagok alkalmas oldószerekkel és felületaktív anyaggal készített oldatai is. Alkalmas oldószerek a találmány szerinti hatóanyagok számára a magkezelés céljára a propilén-glikol, a furfuril-alkohol, más alkoholok vagy glikolok és olyan más oldószerek, amelyek lényegében nem befolyásolják hátrányosan a magvak csírázását. Abban az esetben, ha a hatóanyagot a talajba visszük be, akkor az oldószerek az N,N-dimetil-formamid, a dimetil-szulfoxid, az N-metil-pirrolidon, a szénhidrogének és a vízzel nem elegyedő éterek, észterek és a ketonok lehetnek.

A koncentrátum jellegű készítmények általában körülbelül 1,0–95 rész (előnyösen 5–60 rész) hatóanyagot, körülbelül 0,25–50 rész (előnyösen 1–25 rész) felületaktív anyagot és ahol szükséges, körülbelül 4–94 rész oldószert tartalmaznak tömegrészben számítva a koncentrátum egész tömegére vonatkoztatva.

Talajba való alkalmazásra a vetés idején szemcsés készítményt használhatunk. A granulátumok fizikailag stabilis szemcsés készítmények, amelyek legalább egy hatóanyagot tartalmaznak egyenletesen elosztva és tapadva valamely közömbös, finom eloszlású, szemcsés töltőanyagon. Annak érdekében, hogy segítsük leválasztani a hatóanyagot a szemcséről, valamely fentebb felsorolt felületaktív anyagot, például propilén-glikolt tartalmazhat a készítmény. Természetes kréták, pirofillitek, illit és vermikulit a szemcsés ásványi töltőanyagok osztályából kerülnek ki. Az előnyös töltőanyagok pórusos, abszorpciós, előformált részecskék, így előformált és szitált szemcsés attapulgit vagy hővel expandált, szemcsés vermikulit és a finom eloszlású kréták, így a kaolinkréták, a hidratált attapulgit- vagy a bentonitkréták. Ezeket a töltőanyagokat összekeverjük a hatóanyaggal vagy bepermetezzük a hatóanyaggal fungicid hatású granulátumok készítése érdekében.

A granulált találmány szerinti készítmények körülbelül 0,1 és 30 tömegrész közötti hatóanyagot tartal-

maznak 100 tömegrész krétára számítva és 0–5 tömegrész felületaktív anyagot foglalnak magukban 100 tömegrész szemcsés krétára vonatkoztatva.

A találmány szerinti módszert úgy vitelezhetjük ki, hogy a hatóanyagot tartalmazó készítményt hozzákeverjük a vetőmaghoz a vetés előtt 0,01–50 g/kg mag, előnyösen 0,1–5 g/kg és különösen 0,2–2 g/kg mag mennyiségben. Abban az esetben, ha a talajba való bevétel a kívánatos, akkor a vegyületeket 10–1000 g/hektár, előnyösen 50–500 g/hektár mennyiségben használjuk. A nagyobb mennyiségek alkalmazására laza talajoknál vagy nagyobb esőzések esetén, vagy mindkettő fennfordulásakor van szükség.

A találmány szerinti módszernél és a készítmények hatóanyagaként felhasználásra kerülő vegyületeket a szakterületen ismert módszerekkel állíthatjuk elő. A következő példák e módszerek közül néhányat bemutatnak, ezek azonban csak tájékoztató jellegűek és nem korlátozzák a találmányt.

Amennyiben másként nem adjuk meg, a részek, százalékok és az arányok tömegrészeket, tömeg%-okat és tömegarányokat jelentenek a leírásban, a példákban és az igénypontokban egyaránt.

Az olvadáspontokat és a forráspontokat korrekció nélkül adjuk meg. A vékonyréteg-kromatográfiát az etil-acetát/hexán eluálószer változó koncentrációival vitelezzük ki. A tetrahidrofurán és az éter oldószereket közvetlenül a felhasználás előtt nátriumfém/benzofenon elegyről desztilláljuk le. Az N,N,N',N'-(tetrametil)-etilén-diamint kalcium-hidridről desztilláljuk le használat előtt. Minden más reagenst az Aldrich vagy Lancaster cégektől szereztünk be, és tisztítás nélkül használtuk fel azokat. A mért fizikai tulajdonságot megadjuk mindegyik példára vagy az elemanalízis adatait a példák végén.

Az esetenként előforduló rövidítések jelentését a következő felsorolásban ismertetjük:

n-BuLi	n-butil-lítium
s-BuLi	szek-butil-lítium
t-BuLi	terc-butil-lítium
DAST	dietyl-amino-kén-trifluorid
DEAD	dietyl-azodikarboxilát
DMF	dimetil-formamid
DMSO	dimetil-szulfoxid
TMSCl	trimetil-szilil-klorid
THF	tetrahidrofurán
TMEDA	N,N,N',N'-(tetrametil)-etilén-diamin
OXONE®	kálium-peroxo-monoszulfát
TMS	trimetil-szilil
MeI	metil-jodid
Lawesson's reagents	[2,4-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3-ditia-2,4-difoszfetán-2,4-diszulfid]
TLC	vékonyréteg-kromatográfia
HPLC	nagynyomású folyadékkromatográfia
RC	sugárkromatográfia
GLC	gáz-folyadék kromatográfia

Általános módszerek

A „feldolgozás szokásos módon” megnevezés olyan kezelésre vonatkozik, amelynek során a reakcióelegyet 10%-os citromsavval kezeljük, az extrahálást dietil-éterrel végezzük, az egyesített szerves kivonatok mosása telített konyhasóoldattal történik, a szerves kivonatot $MgSO_4$ felett szárítjuk, és a szárazra párlást vákuumban hajtjuk végre a nyerstermék előállítására céljából. A „megfelelő” megjelölés olyan vegyületre vonatkozik, amely a reakció végterméke számára kívánt helyettesítővel rendelkezik.

A módszer

Elektrofilcsoportok N,N-dialkil-benzamidok orto-helyzetébe történő bevitel

15 1,3 mólos szek-butil-lítiumot (1,1–1,2 mólegyenérték) ciklohexánban oldva cspenként hozzáadunk szárazjég/acetont eleggyel vagy éter/cseppfolyós nitrogén eleggyel hűtött 1,0 mólos TMEDA (1,0–1,2 mólegyenérték) tetrahidrofurános oldatához, és ezt követően az elegyhez hozzácepegtetünk megfelelő mennyiségű (1,0 egyenértéknyi) N,N-dialkil-benzamidot THF-ben oldva. A keletkező reakcióelegyet 30–60 percig keverjük $-78^\circ C$ -on a teljes anionképződés biztosítása érdekében, utána $\leq -90^\circ C$ -ra hűtjük nitrogénfürdőben és lehűtjük a megfelelő elektrofil gondos adagolása közben. A reakcióelegyet lassan $0^\circ C$ -ra engedjük felmelegedni, és utána szokásos módon feldolgozzuk. Szükség esetén a nyerstermék kromatográfiásan tisztítjuk, átkristályosítjuk vagy desztilláljuk.

B módszer

Elektrofilcsoportok N,N-dialkil-benzamidok orto-helyzetébe történő bevitel inverz addíció útján

35 1,3 mólos szek-butil-lítiumot (1,2 egyenérték) ciklohexánban oldva cseppenként hozzáadunk éter/cseppfolyós nitrogén eleggyel hűtött 1,0 mólos TMEDA (1,2 egyenérték) tetrahidrofurános oldatához, és ezt követően az elegyhez hozzácepegtetünk megfelelő mennyiségű (1,2 egyenérték) N,N-dialkil-benzamidot THF-ben oldva. A belső reakció-hőmérsékletet $-80^\circ C$ és $-95^\circ C$ közötti hőmérsékleten tartjuk mindkét hozzáadás folyamán. A hozzáadás után a hűtőfürdőt szárazjég/acetont hűtőanyagra cseréljük, és a keletkező reakcióelegyet $-78^\circ C$ -on tartjuk és keverjük 1 óra hosszat. Az oldatot ezután a megfelelő elektrofil feleslegének THF-fel készített oldatába kanulözzük olyan sebességgel, amely a belső reakció-hőmérsékletet $-80^\circ C$ alatt tartja éter/cseppfolyós nitrogén elegy hűtőfürdővel. A keletkező reakcióelegyet lassan $0^\circ C$ -ra engedjük melegedni és utána tisztítjuk, ahogy lent leírtuk mindegyik vegyületre.

C módszer

Elektrofilcsoportok N-alkil-benzamidok orto-helyzetébe történő bevitel

55 1,3 mólos szek-butil-lítiumot (2,1–2,2 egyenérték) ciklohexánban oldva cseppenként hozzáadunk szárazjég/acetont eleggyel vagy éter/cseppfolyós nitrogén eleggyel hűtött 1,0 mólos TMEDA (1,0–1,2 egyenérték) tetrahidrofurános oldatához, és ezt követően az elegyhez hozzácepegtetünk megfelelő mennyiségű (1,0 egyenérték) N-alkil-benzamidot THF-ben oldva.

A keletkező reakcióelegyet 30–60 percig keverjük –78 °C-on annak érdekében, hogy biztosítsuk az aril-anion képződését. Ezután az elegyet ≤ -90 °C-ra hűtjük cseppfolyós nitrogénfürdőben, és gondosan hozzáadunk megfelelő mennyiségű elektrofilt. A reakcióelegyet ezt követően lassú ütemben –30 °C-ra engedjük melegedni, és szokásos módon feldolgozzuk. Szükség esetén a nyerstermékét kromatográfiásan tisztítjuk, átkristályosítjuk vagy desztilláljuk.

D módszer

Boronátkapcsoló módszer

5,0 g (27,2 mmol) f. példa szerinti vegyületet, 6,6 g (57,1 mmol) TMEDA-t és 100 ml THF-et együtt keverünk –78 °C-on nitrogéngázlégtérben, és az elegyhez hozzácsepegtetünk 1,3 mólos szék-butil-lítiumot (44 ml, 57,1 mmol) ciklohexánban. Az elegyet 15 percig keverjük, és egyszerre hozzáadunk 3,1 g (29,9 mmol) trimetil-borátot. Az elegyet –78 °C-on keverjük 30 percig és utána szobahőmérsékletre melegítjük, majd 100 ml 10%-os HCl-oldatba öntjük. Ezt követően az elegyet meglúgosítjuk telített, vizes NaHCO₃-oldattal, és éterrel extraháljuk. A vizes réteget visszavasanyítjuk, és CH₂Cl₂-dal extraháljuk. Az egyesített szerves rétegeket MgSO₄ felett szárítjuk, betöményítjük és átkristályosítjuk. Ily módon 4,2 g 4-klór-2-etil-1-hidroxi-1H-2,1-benzazaborol-3(2H)-ont kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 210–211 °C.

1,05 egyenértéknyi kapott vegyületet 2 ml etanolban hozzáadunk 1 egyenértéknyi megfelelő aril-, benzil- vagy vinil-bromidhoz és katalitikus mennyiségű tetrakis(trifenil-foszfín)-palládium(O)-hoz 20 ml toluolban oldva szobahőmérsékleten nitrogéngázlégtérben. Ezután 4 ml 2 mólos vizes nátrium-karbonát-oldatot adunk az elegyhez, és az egészet visszafolyatás közben melegítjük 24 óra hosszat, és TLC-vel ellenőrizzük. Az elegyet ezután szobahőmérsékletre hűtjük, 20 ml toluolt adunk hozzá, celit/szilícium-oxidon át szűrjük, vízzel mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Szükség esetén a nyerstermékét kromatográfiásan tisztítjuk vagy etil-acetát/hexán elegyből átkristályosítjuk.

E1. módszer

Benzoil-kloridok aminálása

1 egyenértéknyi megfelelő savklorid toluollal vagy CH₂Cl₂-dal készített oldatát jeges vizes hűtés közben cseppenként hozzáadjuk ≥ 2 egyenértéknyi megfelelő amin ugyanezen oldószerrel készített oldatához. Az elegyet szobahőmérsékleten keverjük 1–16 óra hosszat mindaddig, ameddig a GLC-vizsgálat a reakció teljessé válását nem mutatja, majd megosztjuk etil-acetát és híg vizes sav között. A szerves fázist MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Szükség esetén a nyerstermékét kromatográfiásan, átkristályosítással vagy desztillálással tisztítjuk.

E2. módszer

Benzoil-kloridok aminálása

≥ 1 egyenértéknyi megfelelő amin 50 ml CH₂Cl₂-dal készített oldatához hozzáadunk 1 egyenértéknyi megfelelő benzil-kloridot vagy piridint. Az elegyet 5 °C-ra hűtjük és ≥ 1 egyenértéknyi NaOH-ot adunk hozzá

50%-os vizes oldatként. Az elegyet ezután 3–16 óra hosszat keverjük, 10%-os HCl-oldattal és vízzel mossuk, szárítjuk és betöményítjük. A nyerstermékét kromatográfiásan, átkristályosítással vagy desztillálással tisztítjuk, és így tiszta terméket kapunk.

Kiindulási anyagok

a. példa

- 10 2-Klór-6-(trimetil-szilil)-benzoesav
3,91 g (25 mmol) 2-klór-benzoesavat, 60 ml THF-et és 8,6 ml (57 mmol) TMEDA-t együtt keverünk nitrogéngázlégtérben és –100 °C-ra hűtve. Az elegyhez hozzáadunk 1,3 mólos (0,055 mol, 42,3 ml) szék-butillítium ciklohexános oldatot cseppenként, és a szobahőmérsékletet –80 °C alatt tartjuk. A hozzáadás befejezése után 2,7 g (25 mmol) TMSCl-t csepegtetünk az elegyhez, és a keletkező reakcióelegyet keverjük és lassan –30 °C-ra melegítjük. Ezt követően 100 ml 25%-os citromsavoldatot adunk az elegyhez, és két 50 ml-es adag éterrel extraháljuk. A kivonatokat egyesítjük és háromszor mossuk vízzel, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. A nyerstermékét HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 2:3 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. A terméket fehér színű, szilárd anyagként kapjuk 63%-os kitermeléssel.
- 25 Olvadáspont: 129–131 °C.

b. példa

- 30 2-Klór-6-(trimetil-szilil)-benzoiil-klorid
2,4 g (0,01 mol) a. példa szerinti vegyületet, 3,57 g (0,03 mol) tionil-kloridot, 50 ml toluolt és 1 csepp DMF-et szobahőmérsékleten együtt keverünk éjszaka át. A reakcióelegyet ezután kétszer betöményítjük vákuumban 50 ml toluolból, és így a kívánt terméket kapjuk barna színű olaj formájában 100%-os kitermeléssel.

c. példa

- 40 2-Bróm-6-(trimetil-szilil)-benzoesav
30,15 g (150 mmol) 2-bróm-benzoesavat, 400 ml THF-et és 33,4 g (330 mmol) diizopropil-amint együtt keverünk nitrogéngázlégtérben –78 °C-ra hűtve. Az elegyhez hozzáadunk 10 mólos (31 ml, 0,31 mol) n-butillítiumot hexános oldatként cseppenként, ezt követően pedig hozzácsepegtetünk 17,4 g (160 mmol) TMSCl-t. Az elegyet lassan –30 °C-ra engedjük felmelegedni, utána 1 óra hosszat keverjük, majd 25%-os töménységű 100 ml mennyiségű citromsavoldatba öntjük, és az egészet 15 percig keverjük. Az elegyet ezt követően 100–100 ml éterrel kétszer extraháljuk, a kivonatokat egyesítjük és háromszor mossuk telített, vizes NaHCO₃-oldattal. A hidrogén-karbonátos oldatot 25%-os citromsavoldattal megszavanyítjuk, és háromszor extraháljuk 100–100 ml éterrel. Ezeket a kivonatokat egyesítjük, MgSO₄ felett szárítjuk és éter/hexán elegyből történő átkristályosítással tisztítjuk, és a kívánt terméket fehér színű, szilárd anyag formájában kapjuk 35%-os kitermeléssel.
- 55 Olvadáspont: 139–141 °C.

d. példa

2-Bróm-6-(trimetil-szilil)-benzoi-klorid

A cím szerinti vegyületet a c. példa szerint készített vegyületből állítjuk elő a b. példában ismertetett módon.

e. példa

N,N-Dietil-2-klór-benzamid

2-Klór-benzoi-kloridot reagáltatunk dietil-aminnal az E1. vagy az E2. módszer segítségével a cím szerinti vegyület előállítása érdekében.

f. példa

N-Etil-2-klór-benzamid

2-Klór-benzoi-kloridot reagáltatunk etil-aminnal az E1. vagy az E2. általános módszer szerint a cím szerinti vegyület előállítása érdekében.

g. példa

2-(2,6-Difluor-fenil)-4,4-dimetil-2-oxazolin

50 g (283 mmol) 2,6-difluor-benzoi-klorid 200 ml CH_2Cl_2 -dal készített oldatát cseppenként gyorsan hozzáadjuk 63,1 g (708 mmol) 2-amino-2-metil-1-propanol 400 ml CH_2Cl_2 -dal készített jeges vízzel készített oldatához. A keletkező elegyet szobahőmérsékleten keverjük, és a befejeződést GLC-vel mutatjuk ki. Ezután az elegyet kétszer extraháljuk 10%-os HCl-oldattal és egyszer telített, vizes NaHCO_3 -oldattal. A szerves fázist MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 61,9 g N-(1,1-dimetil-2-hidroxi-etil)-2,6-difluor-benzamidot kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

60 g (283 mmol) ily módon előállított vegyületet adagonként hozzáadunk 65 ml jeges vízzel hűtött tionil-kloridhoz. A keletkező sárga színű oldatot szobahőmérsékleten keverjük 1 óra hosszat, és utána keverés közben éterbe öntjük. A keletkező szilárd anyagot összegyűjtjük és éterrel mossuk, majd megosztjuk híg, vizes NaOH-oldat és éter között. Az utóbbi éteres kivonatot MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 52,39 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 88%-os kitermeléssel.

h. példa

2-Klór-6-(trimetil-szilil)-fenil-izocianát

5,0 mmol b. példa szerinti vegyületet feloldunk 50 ml acetonitrilben és 5,2 mmol tetrabutyl-ammónium-azidot (Bu_4N_3) adunk az oldathoz. Az elegyet szobahőmérsékleten keverjük 0,5 óra hosszat. Ezután az oldószert eltávolítjuk, és a keletkező oldatot 100 ml toluolban oldjuk. Az oldathoz hozzáadunk 100 ml hexánt, a keletkező csapadékot szűrővel eltávolítjuk, és a szűrletet betöményítjük. Ily módon 1,5 g cím szerinti vegyületet kapunk.

i. példa

2-Klór-6-(trimetil-szilil)-benzaldehyd

100 ml 2,0 mólos THF-fel készített borán-dimetil-szulfid-oldatot 15 perc leforgása alatt hozzáadunk 11,4 g (0,05 mol) a. példa szerinti vegyület 200 ml THF-fel készített oldatához. Az elegyet két napig visszafolytatás közben melegítjük, utána 500 ml meta-

nolt adunk hozzá, és szobahőmérsékleten állni hagyjuk két napig. Ezután az oldószert eltávolítjuk, és a keletkező 2-klór- α -hidroxi-6-(trimetil-szilil)-toluolt hexánból átkristályosítjuk. Ily módon 8,9 g kristályos terméket kapunk 83%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 40–42 °C.

6,4 g (29,9 mmol) ily módon előállított vegyületet hozzáadunk 7,5 g piridinium-klór-kromát 500 ml CH_2Cl_2 -dal készített oldatához. Az elegyet szilikagélén szűrjük, és az oldószert vákuumban eltávolítjuk. A maradékhoz ismét hozzáadunk 200 ml étert, és az elegyet szilikagélén szűrjük. Az oldószert eltávolítjuk, és így 6,2 g cím szerinti vegyületet kapunk olaj formájában 98%-os kitermeléssel.

j. példa

2-(2,6-Difluor-fenil)-2-oxazolin

100 g (566 mmol) 2,6-difluor-benzoi-kloridot cseppenként hozzáadunk 2 óra leforgása alatt 116,05 g (566 mmol) 2-bróm-etil-amin-hidrobromid, 5 g (22,0 mmol) benzil-trietil-ammónium-klorid, 680 ml (1,7 mol) 10%-os vizes NaOH-oldat és 1,5 liter CH_2Cl_2 erőteljesen kevert és jeges vízzel hűtött elegyéhez. A kapott elegyet szobahőmérsékleten keverjük éjszaka át, utána 3 $\times$ 200 ml vízzel mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és golyóshűtő alkalmazása mellett desztilláljuk. Ily módon 51,8 g 2-(2,6-difluor-fenil)-2-oxazolint kapunk szintelen olaj formájában 50%-os kitermeléssel.

k. példa

N-Etil-terc-butyl-metilén-imin

20,0 g (310 mmol) 70%-os EtNH_2 -t óvatosan hozzáadunk 24,35 g (283 mmol) trimetil-acetaldehydhez az exoterm reakció szabályozása érdekében. Az exoterm reakció megszűnése után a szerves réteget elkülönítjük, és további 1–2 g 70%-os EtNH_2 -vel reagáltatjuk. A szerves réteget elkülönítjük és desztilláljuk (forráspont: 96–98 °C) CaH_2 -ről, és így 28,3 N-etil-terc-butyl-metilén-imint kapunk szintelen olaj formájában 88%-os kitermeléssel.

1–4. példák

Ezeket a vegyületeket Mills et al. módszere szerint állítjuk elő, amely a J. Organic Chemistry 54: 4372–4385, 1989 irodalomban a „Directed Ortho Metalation of N,N-Diethylbenzamidés. Silicon Protection of Ortho Sites and the o-Methyl Group” című részben van leírva.

Példák száma	Vegyületek neve
1.	N,N-dietil-3-fluor-6-metil-2-(trimetil-szilil)-benzamid
2.	N,N-dietil-2-(trimetil-szilil)-benzamid
3.	N,N-dietil-2-metil-6-(trimetil-szilil)-benzamid
4.	N,N-dietil-3-fluor-2-(trimetil-szilil)-benzamid

5. példa

N-(1,1-Dimetil-etil)-3-fluor-N-metil-2-(trimetil-szil)-benzamid

3-Fluor-benzoil-kloridot N-metil-N-(terc-butil)-aminnal reagáltatunk az E1. vagy E2. általános módszer szerint N-metil-N-(terc-butil)-3-fluor-benzamid előállítására. Ezt a vegyületet használjuk az A általános módszernél a cím szerinti vegyület előállítására. A golyóshűtő alkalmazása közbeni desztillálás után 12,07 g analitikai tisztaságú kívánt anyagot kapunk.

Olvadáspont: 32–35 °C.

6. példa

2-(1,1-Dimetil-etil)-N,N-dietil-6-metil-benzamid

161 ml (274 mmol) 1,7 mólos pentános terc-butil-lítium-oldatot cseppenként hozzáadunk 48,0 g (249 mmol) 2-(2-fluor-fenil)-4,4-dimetil-2-oxazolin [Meyers A. I. and Williams B. E., Tetrahedron Letters, 223–226 (1978)] 320 ml THF-fel készített oldatához, és közben a hőmérsékletet –45 °C és –40 °C között tartjuk szárazjég/acetonos hűtőfürdővel. A keletkező reakcióelegyet ≤–40 °C-on tartjuk szárazjég/acetonitril fürdővel, és a reakció előrehaladását és befejeződését GLC-vel követjük 20 percen keresztül. Az elegyet jégre öntjük és háromszor extraháljuk éterrel. Ezeket a kivonatokat egyesítjük, MgSO₄ felett szárítjuk, betöményítjük és vákuumban desztilláljuk. Ily módon 56,87 g 2-(2-terc-butil-fenil)-4,4-dimetil-2-oxazolinat kapunk 93%-os kitermeléssel.

1 egyenértéknyi trifluor-metánszulfonsavanhidrid CH₂Cl₂-dal készített 2 mólos oldatát cseppenként hozzáadjuk 1 egyenértéknyi 2-(2-terc-butil-fenil)-4,4-dimetil-2-oxazolin CH₂Cl₂-dal készített 0,67 mólos oldatához. A keletkező oldatot 0 °C-on keverjük 10 percig, utána azonos térfogatú jeges vízbe öntjük és erőteljesen keverjük 15 percig. A CH₂Cl₂-réteget 10%-os HCl-oldattal kétszer mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 15,59 g N-[2-(2-terc-butil-fenil-karboxi)-1,1-dimetil-etil]-trifluor-metánszulfonamidot kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában minden további tisztítás nélkül 95%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 69–71 °C.

Vízmentes éterrel frissen készített diazo-metán-oldatot feleslegben hozzáadunk 13,1 g N-[2-(2-terc-butil-fenil-karboxi)-1,1-dimetil-etil]-trifluor-metánszulfonamid éteres oldatához. A keletkező sárga színű oldatot szobahőmérsékleten állni hagyjuk éjszakán át, utána 10%-os HCl-oldattal, utána pedig 2,5 normál vizes NaOH-oldattal mossuk. A szerves oldatot MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 13,0 g tiszta N-metil-N-[2-(2-terc-butil-fenil-karboxi)-1,1-dimetil-etil]-trifluor-metánszulfonamidot kapunk fehér színű, szilárd anyag alakjában 96%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 42–44 °C.

1 egyenértéknyi N-metil-N-[2-(2-terc-butil-fenil-karboxi)-1,1-dimetil-etil]-trifluor-metánszulfonamidot elszappanosítunk 3 egyenértéknyi 2,0 mólos KOH-oldattal 110 °C-on 4 óra hosszat. A keletkező oldatot hűtjük, vízzel hígítjuk és éterrel kétszer extraháljuk. Ezeket az éteres kivonatokat előntjük. A vizes fázist ez-

után 1 pH-ra savanyítjuk tömény HCl-oldattal, és kétszer extraháljuk éterrel. Ez utóbbi éteres kivonatokat MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 4,47 g 2-terc-butil-benzoetsavat kapunk tiszta, fehér, szilárd anyag alakjában minden további tisztítás nélkül 96%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 58–60 °C.

4,0 g (22,5 mmol) 2-terc-butil-benzoetsav 9,2 ml (112 mmol) tionil-kloriddal készített oldatát szobahőmérsékleten keverjük 2 óra hosszat, ezután háromszor betöményítjük szén-tetrakloridból a tionil-klorid nyomainak eltávolítása céljából. Ezután 4,93 g (67,4 mmol) dietilamin 10 ml CH₂Cl₂-dal készített oldatát 10 perc alatt hozzácsepegtetjük a nyers savklorid 35 ml CH₂Cl₂-dal készített jeges vízzel hűtött oldatához. A hozzáadást 10 perc alatt elvégezzük, majd a reakcióelegyet megosztjuk éter és 10%-os HCl-oldat között. Az éteres fázist telített, vizes NaHCO₃-oldattal mossuk, utána MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon N,N-dietil-2-terc-butil-benzamidot kapunk mennyiségi kitermeléssel fakófehér, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 38,5–40,5 °C.

1,00 g (4,3 mmol) N,N-dietil-2-terc-butil-benzamidot használunk az A általános módszernél, és így 1,05 g cím szerinti vegyületet kapunk sárga színű olaj formájában.

Kitermelés: 99%.

7. példa

2-Klór-N,N-dietil-6-(trimetil-sztannil)-benzamid

4,8 ml (6,2 mmol) 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklohexánnal készített oldatát cseppenként hozzáadjuk 1,0 g (4,7 mmol) e. példa szerinti vegyület és 930 µl (6,2 mmol) TMEDA 15 ml THF-fel készített, –78 °C-ra hűtött oldatához. A keletkező sárga színű elegyet –78 °C-on keverjük 45 percig, és utána cseppenként hozzáadunk 1,41 g (7,1 mmol) trimetil-ón-kloridot 5 ml THF-ben oldva, miközben a belső reakció-hőmérsékletet ≤–65 °C-on tartjuk. A keletkező zöld színű oldatot szobahőmérsékletre melegítjük, így sárga színű oldatot kapunk, amelyet éterrel hígítunk és kétszer extrahálunk 10%-os vizes HCl-oldattal és egyszer telített, vizes NaHCO₃-oldattal. Az éteres oldatot MgSO₄ felett szárítjuk, majd betöményítjük és HPLC útján 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel tisztítjuk. Ily módon 1,37 g cím szerinti vegyületet kapunk 81%-os kitermeléssel színtelen olaj formájában.

8. példa

2-(1,1-Dimetil-etil)-N-etil-6-metil-benzamid

1 egyenértéknyi 2-terc-butil-6-metil-anilin és 4 egyenértéknyi 97%-os hangyasav oldatát visszafolytatás közben melegítjük 16 óra hosszat, utána vákuumban betöményítjük és metanol/víz elegyből átkristályosítjuk. Ily módon 2-terc-butil-6-metil-formanilidet kapunk.

0,67 egyenértéknyi foszfor-oxi-kloridot adunk 1 egyenértéknyi így kapott vegyület 11 egyenértéknyi (1 térfogatnyi) piridin és 0,5 térfogatnyi pentán eleggyel készített, jeges vízzel hűtött kevert szuszpenziójához. A keletkező elegyet rövid ideig, körülbelül 10 per-

cig melegítjük körülbelül 40 °C-on, és ezután hűtjük. Ezt követően óvatosan hozzáadunk az elegyhez 0,5 térfogatnyi vizet, és a két réteget szétválasztjuk. A vizes réteget 0,25 térfogatnyi pentánnal extraháljuk, utána egyesítjük a szerves oldatokat, majd 0,5 térfogatnyi vízzel háromszor mossuk azokat, amelyet MgSO_4 feletti szárítás és betöményítés követ. Ily módon 2-terc-butil-6-metil-fenil-izocianidot kapunk.

Ezt a vegyületet 250–253 °C-on hevítjük 6 óra hosszat annak érdekében, hogy teljessé tegyük az átrendeződést, ahogy az infravörös analízis mutatja. Hexánból történő átkristályosítás után tiszta 2-terc-butil-6-metil-benzonitrilt kapunk.

Olvadáspont: 60–62 °C.

500 mg (2,9 mmol) ily módon előállított vegyület és 5,8 ml (5,8 mmol) 1,0 mólos trietil-oxónium-tetrafluor-borát CH_2Cl_2 -dal készített oldatát szobahőmérsékleten keverjük néhány napig ben. A reakcióelegyet CH_2Cl_2 -dal hígítjuk és telített, vizes NaHCO_3 -oldattal extraháljuk, utána MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és HPLC-vel tisztítjuk 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegy felhasználásával. Ily módon 430 mg cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 68%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 110,5–111,5 °C.

9. példa

2-[(1,1-Dimetil-etil)-dimetil-szilil]-N,N-dietil-3-fluor-benzamid

7,7 ml (0,01 mol) 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklohexános oldatát ben keverés közben hozzáadjuk –78 °C-ra hűtött 30 ml THF-hez és 1,28 (0,011 mol) TMEDA-hoz. Az így kapott elegyhez cseppenként hozzáadjuk 0,0097 mol N,N-dietil-3-fluor-benzamidot minimális mennyiségű THF-ben oldva (a vegyületet 3-fluor-benzoészavból és dietil-anilinból állítottuk elő a b. és az f. példában ismertetett módon). Az elegyet 10 percig keverjük, és utána beoltjuk 3,01 g (0,02 mol) terc-butil-dimetil-szilil-kloriddal. A reakcióelegyet keverjük, és szobahőmérsékletre engedjük felmelegedni éjszakán át. Ezt követően 15 ml 25%-os citromsavoldatot adunk az elegyhez, és utána háromszor extraháljuk éterrel. Az éteres kivonatokat egyesítjük és vízzel kétszer mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük, majd RC tisztítjuk, és az eluálást 7:15 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. A cím szerinti vegyületet sárgásbarna színű, szilárd anyag formájában kapjuk 81%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 50–51 °C.

10. példa

2-[(1,1-Dimetil-etil)-dimetil-szilil]-N,N-dietil-3-fluor-6-metil-benzamid

1,8 ml (2,3 mmol) 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklohexános oldatát keverés közben ben, cseppenként hozzáadjuk –78 °C-ra hűtött 20 ml THF-hez és 0,32 g (2,76 mmol) TMEDA-hoz. A keletkező elegyhez cseppenként hozzáadjuk 0,6 g (2 mmol) 9. példa szerinti vegyületet minimális mennyiségű THF-ben oldva. Az elegyet 10 percig keverjük, és hozzáadjuk 0,98 g

(6,9 mmol) metil-jodidot. Az elegyet 1 óra hosszat keverjük, majd hozzáadjuk 15 ml 25%-os citromsavoldatot, és a keletkező elegyet háromszor extraháljuk éterrel. Az éteres kivonatokat egyesítjük és vízzel kétszer mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A nyersterméket RC tisztítjuk, és az eluálást 3:7 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. A cím szerinti vegyületet világossárga olajként kapjuk 31%-os kitermeléssel.

11. példa

N-(1,1-Dimetil-etil)-3-fluor-6-dimetil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

31,5 ml (41 mmol) 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklohexános oldatát keverés közben, ben cseppenként hozzáadjuk –100 °C-ra hűtött 100 ml THF-hez és 5,35 g (46 mmol) TMEDA-hoz. A keletkező elegyhez cseppenként hozzáadjuk 10,45 g (37 mmol) 5. példa szerinti vegyületet minimális mennyiségű THF-ben oldva. Az elegyet 10 percig keverjük, és hozzáadjuk 15,8 g (0,1114 mol) metil-jodidot. Az elegyet 1 óra hosszat keverjük, és hozzáadjuk 15 ml 25%-os citromsavoldatot. Ezután az elegyet háromszor extraháljuk éterrel, az éteres kivonatokat egyesítjük, vízzel kétszer mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A nyersterméket RC tisztítjuk, és az eluálást 1:9 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. A cím szerinti vegyületet világossárga, szilárd anyag alakjában kapjuk 99%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 44–47 °C.

12. példa

N-Etil-3-fluor-2-(trimetil-szilil)-benzamid

4,18 g (0,025 mol) N-etil-3-fluor-benzamidot (amelyet 3-fluor-benzoészavból készítettünk a b. és f. példában leírt módszerek szerint) feloldunk minimális mennyiségű THF-ben, amelyet a C általános módszer szerint használunk és HPLC-vel tisztítunk, az eluálást pedig 3:7 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. A cím szerinti vegyületet fehér színű, szilárd anyag formájában kapjuk 53%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 80–82 °C.

13. példa

N,N-Dipropil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

4,0 g (0,0195 mol) N,N-(dipropil)-benzamidot (amelyet benzoil-kloridból és dipropil-aminból állítottunk elő az E1. vagy E2. általános módszer szerint) használunk az A általános módszer során, és így a kívánt vegyületet kapjuk, amelyet HPLC-vel tisztítunk, és az eluálást 1:9 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon a kívánt vegyületet kapjuk világossárga olaj formájában 65%-os kitermeléssel.

$n_D^{25} = 1,5094$.

14. példa

2-Metil-N,N-dipropil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A 13. példa szerinti vegyületet metil-jodiddal reagáltatjuk az A módszer szerint, és így a cím szerinti vegyületet állítjuk elő.

15. példa

3-Klór-N,N-dietil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

10,45 g (50 mmol) N,N-dietil-3-diklór-benzamidot (amelyet 3-klór-benzoészavból és dietil-aminból állítottunk elő a fent megadott módszerek segítségével) reagáltatunk 16,30 g (150 mmol) TMSCl-lel az A általános módszer szerint, és így 13,4 g cím szerinti vegyületet kapunk narancsszínű olaj formájában 95%-os kitermeléssel.

16–36. példák

A következő vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy a b. példa szerinti vegyületet az E1. vagy E2. általános módszer szerint használjuk vagy hasonló módszereket alkalmazunk. Azoknak a vegyületeknek az olvadáspontját, amelyek szilárd anyagok, az alábbiakban adjuk meg °C-ban.

Példaszám	Vegyület neve	Fizikai adatok Olvadáspont (°C)
16.	2-klór-N-fenil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	158–160
17.	2-klór-N-oktil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	94–96
18.	2-klór-N-etil-N-(1-metil-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	–
19.	2-klór-N-metil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	125–127
20.	N-butyl-2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzamid	107–110
21.	2-klór-N-(1-metil-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	140–143
22.	2-klór-N-etil-N-metil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	–
23.	2-klór-N-(1,1-dimetil-etil)-N-metil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	–
24.	2-klór-N-etil-N-fenil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	95–98
25.	2-klór-N-(2,2,2-trifluor-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	105–107
26.	2-klór-N-propil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	108–109
27.	2-klór-N-(2-hidroxi-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	138–140
28.	2-klór-N-(1-metil-propil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	144–145
29.	2-klór-N-(2-klór-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	111,5–113
30.	2-klór-N-(3-klór-propil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	128–131

Példaszám	Vegyület neve	Fizikai adatok Olvadáspont (°C)
31.	2-klór-N-(fenil-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	112–114
32.	2-klór-N-(2-furil-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	113–115
33.	2-klór-N-(2-metil-fenil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	116,5–118
34.	2-klór-N-ciklopropil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	101–104
35.	2-klór-N-etil-N-(fenil-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	–
36.	2-klór-N,N-dipropil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	–

37–39. példák

Az alábbi vegyületeket az A vagy B általános módszer szerint állítjuk elő. A kiindulási anyag az N,N-dietil-3-fluor-benzamid, amelyet 3-fluor-benzoészavból állítunk elő, ahogy fent leírtuk, és valamely megfelelő elektrofil alkalmazunk.

Példaszám	Vegyület neve	Olvadáspont (°C)
37.	6-bróm-N,N-dietil-3-fluor-2-(trimetil-szilil)-benzamid	53,0–54,0
38.	6-klór-N,N-dietil-3-fluor-2-(trimetil-szilil)-benzamid	
39.	2-klór-N,N-dietil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	

40. példa

N,N-Dietil-3-fluor-6-jód-2-(trimetil-szilil)-benzamid 4,99 g 4. példa szerinti vegyületet és 20,3 g jódot egyesítünk a B általános módszernek megfelelően. A keletkező reakcióelegyet jeges vízbe öntjük és CH_2Cl_2 -ot adunk hozzá. A kapott elegyet vizes nátrium-tioszulfáttal kétszer extraháljuk a felesleges jód eltávolítása érdekében. Ezután a szerves oldatot kétszer extraháljuk telített konyhasóoldattal, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 5,6 g cím szerinti vegyületet kapunk sárga színű, szilárd anyag formájában 77%-os kitermeléssel.
Olvadáspont: 58,5–64 °C.

41. példa

N,N-Dietil-3-fluor-6-formil-2-(trimetil-szilil)-benzamid 5,34 g 4. példa szerinti vegyületet és 1,7 ml DMF-et egyesítünk a B általános módszerrel megadott módon. A keletkező reakcióelegyet jeges vízbe öntjük és CH_2Cl_2 -ot adunk hozzá. Ezután az elegyet vizes NaHCO_3 -oldattal, utána pedig telített konyhasóoldat-

tal extraháljuk, a kivonatot MgSO_4 felett szárítjuk és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 1:3 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 3,5 g cím szerinti vegyületet kapunk átlátszó olaj formájában 60%-os kitermeléssel.

42. példa

2-[(Dietil-amino)-karbonil]-4-fluor-3-(trimetil-szilil)-benzoesav-metil-észter

20,06 g 4. példa szerinti vegyületet és feleslegben lévő mennyiségű CO_2 -gázt reagáltatunk az A általános módszer szerint. A keletkező reakcióelegyet vízbe öntjük, és megsavanyítjuk 2 normál HCl-oldattal. A képződött szilárd anyagot szűrővel összegyűjtjük és szárítjuk, így a megfelelő savat kapjuk.

9,34 g (30,0 mmol) ily módon kapott sav és 11,89 g (100 mmol) tionil-klorid elegyéhez 100 ml toluolban hozzáadunk annyi csepp DMF-et, amennyi a kapcsoláshoz szükséges. A reakció 70–74 °C-on 1 óra alatt teljesé válik. Az elegyet ezután vákuumban betöményítjük a tionil-klorid-felesleg eltávolítása érdekében. Ezután 0,98 g (3,0 mmol) ily módon kapott savkloridot feloldunk 25 ml metanolban és cseppenként hozzáadunk 2 egyenértéknyi trietil-amint. A hozzáadás után a reakcióelegyet etil-acetáttal hígítjuk és híg, vizes HCl-oldattal, utána pedig telített, vizes NaHCO_3 -oldattal extraháljuk. A szerves oldatot MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, így 0,54 g cím szerinti vegyületet kapunk szilárd anyag formájában 55%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 46 °C.

43. példa

2-[(Dietil-amino)-karbonil]-4-fluor-3-(trimetil-szilil)-benzoesav-1-metil-etil-észter

0,98 g (3,0 mmol) 42. példa szerinti savkloridot feloldunk 25 ml izopropil-alkoholban, és az oldathoz cseppenként hozzáadunk 1 ml (7,0 mmol) trietil-amint. Az elegyet éjszakán át keverjük környezeti hőmérsékleten, utána etil-acetáttal hígítjuk, majd híg, vizes HCl-oldattal és telített, vizes NaHCO_3 -oldattal extraháljuk. A szerves oldatot MgSO_4 felett szárítjuk, utána betöményítjük és RC-vel tisztítjuk 7:3 térfogatarányú hexán/etil-acetát felhasználása mellett, így a cím szerinti vegyületet szinte len olajként kapjuk.

44. példa

N,N-2-Trietil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

2,49 g (10 mmol) 2. példa szerinti vegyületet és 4,68 g (30 mmol) etil-jodidot reagáltatunk a B általános módszer szerint. A keletkező reakcióelegyet jeges vízbe öntjük, étert adunk hozzá, és az elegyet vizes NaHCO_3 -oldattal, utána pedig telített konyhasóoldattal extraháljuk, a kivonatot MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 2,83 g cím szerinti vegyületet kapunk szintelen olaj formájában 100%-os kitermeléssel.

45. példa

2-Klór-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

2,2 g (0,012 mol) f. példa szerinti vegyületet 3,91 g (0,036 mol) TMSCl -el reagáltatunk az A általános

módszer felhasználásával. A cím szerinti vegyületet éter/hexán elegyből való átkristályosítással kapjuk szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 105–107 °C.

5

46. példa

2-Klór-N-etil-N-(metoxi-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

2,5 ml (5 mmol) 2 mólos terc-butil-magnézium-kloridot THF-ben hozzáadunk 1,28 g (5 mmol) 45. példa szerinti vegyület 25 ml THF-fel készített, jeges vízzel hűtött oldatához. Ezután 0,44 g (5,5 mmol) klór-metil-metil-étert adunk az elegyhez, és a reakcióelegyet környezeti hőmérsékleten keverjük 1 óra hosszat, majd megosztjuk víz és etil-acetát között. A szerves oldatot MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és RC tisztítjuk, majd az eluálást etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 0,80 g cím szerinti vegyületet kapunk szintelen olaj formájában 53%-os kitermeléssel.

20

47. példa

N-Acetil-2-klór-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

5,5 ml (5,5 mmol) 1 mólos bisz(trimetil-szilil)-amidot THF-ben oldva néhány perc alatt cseppenként hozzáadunk 1,28 g (5 mmol) 45. példa szerinti vegyület 30 ml THF-fel készített oldatához. A keletkező elegyet vízzel hűtjük, és közben hozzáadjuk 0,432 g (5,5 mmol) acetil-klorid 10 ml THF-fel készített oldatát, miközben a belső hőmérsékletet –25 °C-on tartjuk. A reakcióelegyet 1 óra múlva megosztjuk telített, vizes NaHCO_3 -oldat és éter között. Az éteres fázist MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük, majd RC tisztítjuk, és az eluálást 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 0,25 g cím szerinti vegyületet kapunk halvány sárga olaj formájában 17%-os kitermeléssel.

35

48. példa

N-Etil-2-metil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

25,4 ml (0,033 mol) 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklohexános oldatát cseppenként hozzáadjuk 50 ml THF, 3,83 g (0,033 mol) TMEDA és 4,10 g (0,015 mol) c. példa szerinti vegyület –78 °C-ra hűtött elegyéhez keverés közben. A keverést 20 percig folytatjuk, és utána egyszerre hozzáadunk 2,45 g (0,01725 mol) metil-jodidot. A reakcióelegyet 1 óra hosszat keverjük, és hozzáadunk 25 ml 25%-os citromsavoldatot, majd az elegyet háromszor extraháljuk CH_2Cl_2 -dal. A kivonatokat egyesítjük, vízzel kétszer mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A keletkező elegyhez hozzáadunk 30 ml tionil-kloridot és 5 csepp DMF-et. Az elegyet szobahőmérsékleten keverjük éjszakán át és utána szárazra pároljuk. A maradékhoz 50 ml toluolt adunk, és az elegyet ismét betöményítjük. Ezt a folyamatot háromszor megismételjük. A nyersterméket, amely barna színű olaj, feloldjuk 30 ml toluolban, és hozzáadunk 100 ml 70%-os vizes etil-amin-oldatot, amelyet 5 °C-ra hűtöttünk jeges fürdőben. Az elegyet éjszakán át keverjük, utána 10%-os HCl-oldattal és háromszor vízzel mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és HPLC útján tisztítjuk, az eluálást pedig

60

1:3 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon két frakciót kapunk, amelyek mindegyikét betöményítjük. Az egyik frakcióból a 48. számú vegyületet fehér színű, szilárd anyag formájában kristályosítjuk ki 20% hozammal, amelynek az olvadáspontja 115–117 °C. A másik frakcióból a 49. számú vegyület kristályosodik ki ugyancsak fehér színű, szilárd anyagként 42%-os kitermeléssel, amely 64–66 °C-on olvad.

49. példa

N-Etil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

74,5 g (500 mmol) N-etil-benzamidot és 135,8 g (1,25 mol) TMSCl-t egyesítünk a C módszer szerint és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 75,59 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 68%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 64,0–66,0 °C.

50. példa

N-Etil-N-(metoxi-metil)-2-(trimetil-szilil)-benzamid
52,5 ml (52,5 mmol) 1 mólos nátrium-bisz(trimetil-szilil)-amid-oldatot 5 perc leforgása alatt cseppenként hozzáadunk 11,07 g (50 mmol) 49. példa szerint kapott vegyület 100 ml THF-fel készített oldatához. A keletkező elegyet szárászjég/aceton fürdővel hűtjük, és közben 4,83 g (60 mmol) tiszta klór-metil-metil-étert adunk hozzá, és a belső hőmérsékletet <–70 °C-on tartjuk. Ezután a hűtőfürdőt eltávolítjuk, és a keletkező reakcióelegyet 1 óra alatt felmelegedni hagyjuk, utána pedig megosztjuk telített, vizes NaHCO₃-oldat és éter között. Az éteres fázist MgSO₄ felett szárítjuk, betöményítjük és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 3:17 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 6,55 g cím szerinti vegyületet kapunk szintelen olaj formájában 49%-os kitermeléssel.

51. példa

N,N-Dietil-2-metil-6-(trimetil-szilil)-tiobenzamid
2,0 g (7,6 mmol) 3. példa szerinti vegyület és 2,3 g (5,7 mmol) Lawesson-féle reagens 50 ml xilollal készített elegyét 16 óra hosszat visszafolyatás közben melegítjük, utána lehűtjük és szűrjük. A szűrletet megosztjuk éter és víz között. A szerves réteget 10%-os HCl-oldattal és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. A nyersteget RC tisztítjuk, és az eluálást 1:9 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 1,4 g cím szerinti vegyületet kapunk sárga színű olaj formájában, amely állás közben kikristályosodik, 66%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 82–83 °C.

52. példa

N,N-Dietil-6-(difluor-metil)-3-fluor-2-(trimetil-szilil)-benzamid
55 mg (0,34 mmol) DAST 1 ml CH₂Cl₂-dal készített oldatához 0 °C-on hozzáadunk 100 mg (0,34 mmol) 41. példa szerinti vegyületet. Az oldatot visszafolyatás közben melegítjük 16 óra hosszat, és egy második

mólegyenértéknyi DAST-t adunk hozzá. Ezt a módszert addig folytatjuk, ameddig a GC-analízis azt nem mutatja, hogy a reakció befejeződött. Az elegyet ezután 10 g jégre öntjük, és a vizes oldatot CH₂Cl₂-dal extraháljuk.

5 A kivonatokat egyesítjük, telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. A terméket RC tisztítjuk, és az eluálást 1:9 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 800 ml cím szerinti vegyületet kapunk sárga színű, szilárd anyag formájában 92%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 65–67 °C.

53. példa

N,N-Dietil-3-fluor-6-metil-2-(trimetil-szilil)-tio-benzamid

15 A cím szerinti vegyületet az 1. példa szerinti vegyületből és Lawesson-féle reagensből készítjük az 51. példa szerint. A nyersteget gyorsan kromatografáljuk 174 mm-es szilikagéloszlopon 1:19 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel, és utána átkristályosítjuk hexánból. Ily módon 820 mg cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 78%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 68–69 °C.

54. példa

N,N-Dietil-3-fluor-6-(hidroximetil)-2-(trimetil-szilil)-benzamid

30 1,2 g (4,1 mmol) 41. példa szerinti vegyületet és 200 mg (5,3 mmol) nátrium-bór-hidridet 20 ml etanolban együtt keverünk környezeti hőmérsékleten 2 óra hosszat. A keletkezett oldatot betöményítjük, és megosztjuk éter és 10%-os citromsavoldat között. Az éteres réteget vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk, betöményítjük és hideg hexánból átkristályosítjuk. Ily módon 1,0 g cím szerinti vegyületet kapunk 82%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 107–108 °C.

55. példa

N,N-Dietil-3-fluor-6-(fluor-metil)-2-(trimetil-szilil)-benzamid

45 400 mg (2,5 mmol) DAST és 660 mg (2,2 mmol) 54. példa szerinti vegyület 30 ml CH₂Cl₂-dal készített oldatát 2 óra hosszat 25 °C-on keverjük. Az oldatot ezután 50 ml jeges vízbe öntjük és CH₂Cl₂-dal extraháljuk. A szerves kivonatokat egyesítjük, telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük, majd RC tisztítjuk 1:9 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegy felhasználásával. Ily módon 550 mg cím szerinti vegyületet kapunk sárga színű olaj alakjában, amely 83%-os kitermelésnek felel meg.

56. példa

55 N,N-Dietil-3,6-difluor-2-(trimetil-szilil)-benzamid
15,4 g (210 mmol) dietil-amint és 17,6 g (100 mmol) 2,5-difluor-benzoil-kloridot az E1. módszer szerint reagáltatunk, és így 20,0 g N,N-dietil-2,5-difluor-benzamidot kapunk átlátszó olaj formájában 94%-os kitermeléssel.

A cím szerinti vegyületet ebből a vegyületből és 2 egyenértéknyi TMSCl-ből állítjuk elő az A általános módszer szerint. A nyersterméket HPLC segítségével tisztítjuk, és az eluálást 1 : 9 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 4,8 g kívánt terméket kapunk átlátszó olaj formájában 84%-os kitermeléssel.

57. példa

N,N-Dietil-3-fluor-4-metil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

9,2 ml (12 mmol) 1,3 mólos szek-butil-lítiumot cseppenként hozzáadunk 3,48 g (10 mmol) 4. példa szerinti vegyület és 1,8 ml (12 mmol) TMEDA THF-fel készített, -78 °C-ra hűtött oldatához. A reakcióelegyet -60 °C-ra melegítjük, 3 óra hosszat keverjük, utána -78 °C-ra hűtjük és hozzáadunk 5,0 g (36 mmol) metil-jodidot. Kezdeti -58 °C-os exoterm reakció után a reakcióelegyet 0 °C-ra engedjük melegezni, és a szokásos módon feldolgozzuk. A nyersterméket HPLC segítségével tisztítjuk, és az eluálást 1 : 4 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 300 mg cím szerinti vegyületet kapunk átlátszó olaj formájában 71%-os kitermeléssel.

58. példa

N,N-Dietil-4-metil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

N,N-Dietil-4-metil-benzamidot állítunk elő 4-metilbenzoil-kloridból és dietil-aminból az E1. általános módszer szerint. A nyersterméket átkristályosítjuk hideg hexánból, és így 30,4 g kívánt terméket kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 98%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 54 °C.

A cím szerinti vegyületet ebből a vegyületből és 3,0 egyenértéknyi TMSCl-ből állítjuk elő az A módszer szerint. A nyersterméket HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 3 : 17 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 7,0 g cím szerinti vegyületet kapunk átlátszó olaj formájában 89%-os kitermeléssel.

59. példa

N,N-Dietil-2-klór-4-metil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet az 58. példa szerinti vegyületből és 1,2 egyenértéknyi hexaklór-etánból állítjuk elő az A általános módszer szerint. A tisztítást HPLC-vel végezzük, és eluálószerként 1 : 9 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használunk. Ily módon 1,6 g cím szerinti vegyületet kapunk átlátszó olaj formájában 54%-os kitermeléssel.

60. példa

N,N-Dietil-2,4-dimetil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet az 58. példa szerinti vegyületből és 4,0 egyenértéknyi metil-jodidból állítjuk elő az A általános módszer szerint. A tisztítást HPLC-vel végezzük, és eluálószerként 3 : 17 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet alkalmazunk. Ily módon 1,4 g cím szerinti vegyületet kapunk átlátszó olaj formájában 83%-os kitermeléssel.

61. példa

N,N-Dietil-2-(trimetil-szilil)-6-(trifluor-metil)-benzamid

N,N-Dietil-2-(trifluor-metil)-benzamidot állítunk elő 2-(trifluor-metil)-benzoil-kloridból és dietil-aminból az E1. általános módszer szerint. A kapott vegyület tisztítása nem szükséges, és így 17,2 g vegyület-hez jutunk.

A cím szerinti vegyületet ebből a vegyületből és 3,0 egyenértéknyi TMSCl-ből állítjuk elő az A módszer szerint. A nyersanyagot HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 3 : 17 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 2,7 g cím szerinti vegyületet kapunk átlátszó olaj formájában 85%-os kitermeléssel.

62. példa

N,N-Dietil-2-(trimetil-szilil)-3,6-bisz(trifluor-metil)-benzamid

N,N-Dietil-2,5-bisz(trifluor-metil)-benzamidot állítunk elő 2,5-bisz(trifluor-metil)-benzoil-kloridból és dietil-aminból az E1. általános módszer szerint. A kívánt terméket mennyiségi kitermeléssel állítjuk elő 11,3 g mennyiségben, amelyet nem tisztítunk.

A cím szerinti vegyületet ebből a vegyületből és 3,7 g TMSCl-ből állítjuk elő az A általános módszer szerint. A tisztítást HPLC-vel végezzük, és eluálószerként 1 : 19 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet alkalmazunk, ezt követően pedig golyóshűtővel 90 °C-on és 13 Pa nyomáson desztilláljuk a terméket. Ily módon 2,0 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 52%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 55–56 °C.

63. és 64. példa

63. példa

N,N-Dietil-5-metil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

64. példa

N,N-Dietil-3-metil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

Ezeket a vegyületeket N,N-dietil-3-metil-benzamidból és 2,0 egyenértéknyi TMSCl-ből állítjuk elő az A általános módszer szerint. A tisztítást HPLC-vel végezzük, és eluálószerként 1 : 9 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használunk. Ily módon a két terméket kapjuk. A 63. számú vegyületet átlátszó olajként különítjük el 6,0 g mennyiségben, amely 46%-os kitermelésnek felel meg. A 64. számú vegyületet 2,3 g mennyiségben kapjuk szintén átlátszó olajként 17%-os kitermeléssel.

65. példa

N,N-Dietil-2-klór-3-metil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet az A általános módszer szerint állítjuk elő a 63. példa szerinti vegyületből és 1,3 egyenértéknyi hexaklór-etánból. A terméket RC útján való tisztítás és etil-acetát/hexán eleggyel történő eluálás után 500 mg mennyiségben kapjuk sárga színű, szilárd anyag formájában 44%-os kitermeléssel.

66. példa

N,N-Dietil-2-klór-6-(trietyl-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet az A általános módszer szerint állítjuk elő az e. példa szerinti vegyületből és 1,4 egyenértéknyi klór-etil-szilánból. A terméket HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 1:19 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 6,0 g kívánt terméket kapunk átlátszó olaj formájában 92%-os kitermeléssel.

67. példa

N,N-Dietil-2-klór-6-(dimetil-fenil-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet az e. példa szerinti vegyületből és 1,1 egyenértéknyi dimetil-fenil-szilil-kloridból állítjuk elő az A általános módszer szerint. A tisztítást HPLC-vel végezzük, és 1:9 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet használunk az eluáláshoz. Ily módon 6,3 g kívánt terméket kapunk átlátszó olaj formájában 91%-os kitermeléssel.

68. példa

N,N-Dietil-2-klór-6-[tris(1-metil-etil)-szilil]-benzamid

A cím szerinti vegyületet az A általános módszer szerint állítjuk elő az e. példa szerinti vegyületből és 1,1 egyenértéknyi triizopropil-szilil-kloridból. A terméket HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 1:19 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 5,5 g kívánt terméket kapunk átlátszó olaj formájában 75%-os kitermeléssel.

69. példa

N,N-Dietil-2-klór-6-[(klór-metil)-dimetil-szilil]-benzamid

A cím szerinti vegyületet az A módszer szerint állítjuk elő az e. példa szerinti vegyületből és 1,5 egyenértéknyi (klór-metil)-dimetil-szilil-kloridból. A terméket HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 1:9 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 5,4 g kívánt vegyületet kapunk sárga színű olaj formájában 85%-os kitermeléssel.

70. példa

N-Etil-2-(trimetil-szilil)-3-tiofénkarboxamid

20,0 g tiofén-3-karbonsav, 30 ml (411 mmol) tionil-klorid és 5 csepp katalitikus mennyiségű DMF elegyet éjszakán át keverjük. Az oldatot vákuumban betöményítjük és néhányszor sztrippeljük toluolból annak érdekében, hogy a – nyomokban jelen lévő – tionil-klorid-felesleget eltávolítsuk. Ezután 29,03 g (356 mmol) etilamin-hidrokloridot adunk a nyers savklorid 50 ml CH_2Cl_2 -dal készített oldatához. Ezt követően 31,64 g (400 mmol) piridint adunk az oldathoz, az elegyet 1 óra hosszat keverjük, utána 10%-os HCl-oldattal és vízzel mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, a maradékot pedig EtOAc/hexán elegyből átkristályosítjuk. Ily módon 14,9 g N-etil-3-tiofénkarboxamidot kapunk sárgásbarna, szilárd anyag formájában 76%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 115–117 °C.

37,23 ml (48,4 mmol) 1,3 mólosz sek-butill-litium ciklohexános oldatot cseppenként hozzáadunk 3,41 g (22 mmol) N-etyl-3-tiofénkarboxamid és 5,62 g (48,4 mmol) TMEDA 100 ml THF-fel készített és szárazjég/acetón eleggyel hűtött oldatához. Az elegyet 30 percig keverjük –78 °C-on, és utána egy adagban hozzáadunk 5,26 g (48,4 mmol) TMSCl -t. Az elegyet lassan –10 °C-ra engedjük felmelegedni 1 óra alatt, utána híg, vizes citromsavoldattal megállítjuk a reakciót és 3-szor extraháljuk etil-acetáttal. Az egyesített szerves oldatokat MgSO_4 felett szárítjuk, utána betöményítjük és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 3:7 térfogatarányú EtOAc/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 1,4 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 28%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 114–116 °C.

71. példa

N,N-Dietil-6-klór-3-metil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet az A általános módszer szerint készítjük 1,1 egyenértéknyi hexaklór-etánból és a 64. példa szerinti vegyületből. A kapott terméket HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 1:9 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 1,5 g olajat kapunk, amely állás közben kikristályosodik. Kitermelés: 83%. Olvadáspont: 36–37 °C.

72. példa

3-Klór-N-etyl-2'-metil-(1,1'-bifenil)-2-karboxamid

A cím szerinti vegyületet a D általános módszer szerint állítjuk elő azzal az eltéréssel, hogy 1-butanolt használunk CH_2Cl_2 helyett a bór közbenső termék extrahálására. A nyers közbenső terméket tovább reagáltatjuk 2-bróm-toluollal, ahogy leírtuk a D általános módszernél, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk fehér színű, szilárd anyag formájában (toluolból átkristályosítva) 55%-os teljes hozammal. Olvadáspont: 131–134 °C.

73. példa

2-Klór-N-etyl-6-(1-naftalenil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet az f. példa szerinti vegyületből és 0,76 g (3,65 mmol) 1-bróm-naftalinból állítjuk elő a D általános módszer szerint 0,28 g mennyiségben fehér színű, szilárd anyagként 28%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 181–182 °C.

74. példa

N,N-Dietil-3-fluor-2-(trimetil-szilil)-tiobenzamid

4,69 g (24 mmol) N,N-dietil-3-fluor-benzamid (Mills et al., „Directed Ortho Metalation of N,N-Diethylbenzamides. Silicon Protection of Ortho Sites and the o-Methyl Group”, J. of Organic Chemistry, 54: 4372–4385, 1989), 6,47 g (16 mmol) és 150 ml xilol elegyet visszafolyatás közben melegítjük éjszakán át, utána betöményítjük és golyóshűtő alkalmazása mellett desztilláljuk 105–110 °C-on és 33 Pa nyomáson. Ily módon 4,8 g N,N-dietil-3-(fluor)-tiobenzamidot ka-

punk sárga színű olaj formájában 95%-os kitermeléssel.

Ezt a vegyületet 1,8 egyenértéknyi TMSCl-lel reagáltatjuk az A általános módszer szerint, a keletkező terméket HPLC útján tisztítjuk, és az eluálást 1:9 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 3,7 g cím szerinti vegyületet kapunk sárga színű, szilárd anyag formájában 77%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 71–73 °C.

75. példa

N,N-Dietil-3-fluor-4-metil-2-(trimetil-szilil)-tiobenzamid

A cím szerinti vegyületet a 74. példa szerinti vegyületből és 3,0 egyenértéknyi metil-jodidból állítjuk elő az A általános módszer szerint. A terméket hideg hexán/etil-acetát elegyből átkristályosítjuk, és így 2,5 g cím szerinti vegyületet kapunk 82%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 96–97 °C.

76. példa

2-Klór-N-etil-6-(trimetil-szilil)-tiobenzamid

A cím szerinti vegyületet a 45. példa szerinti vegyületből állítjuk elő az 51. példában leírt módon.

Olvadáspont: 158,0–159,0 °C.

77. példa

2-Klór-6-(trimetil-szilil)-benzotiosav-S-etil-észter

1,48 g (0,006 mol) b. példa szerinti vegyületet, 50 ml CH₂Cl₂-ot, 0,44 g (0,007 mol) etán-tiolt és 0,86 g (0,007 mol) 4-(N,N-dimetil-amino)-piridint együtt keverünk szobahőmérsékleten éjszakán át. Az elegyet 10%-os HCl-oldattal egyszer és vízzel háromszor mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. A nyers-terméket RC tisztítjuk, és az eluálást 1:3 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. A cím szerinti vegyületet átlátszó olaj formájában kapjuk 61%-os kitermeléssel.

78–81. számú vegyületek

A következő vegyületeket a 77. példában leírt módon állítjuk elő a megfelelő tiol-észterből. A kapott hozamokat az alábbiakban adjuk meg.

Vegyületszám	Vegyület neve	Hozam
78.	2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzol-karbotiosav-S-(1-metil-etil)-észter	35%
79.	2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzol-karbotiosav-S-propil-észter	80%
80.	2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzol-karbotiosav-S-(1-metil-propil)-észter	47%
81.	2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzol	81%

82. példa

N-Etil-2-(trifluor-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

2-(Trifluor-metil)-benzoi-kloridot és etil-amint reagáltatunk az E1. általános módszer szerint. A keletkező terméket hideg hexánból átkristályosítjuk, és így 7,7 g N-etil-2-(trifluor-metil)-benzamidot kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 67%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 73–76 °C.

Ezt a vegyületet 2,0 egyenértéknyi TMSCl-lel reagáltatjuk a C általános módszer szerint. A keletkező terméket etil-acetát/hexán elegyből átkristályosítjuk, és így 2,0 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 134–135 °C.

83. példa

N-Etil-2-klór-6-[(klór-metil)-dimetil-szilil]-benzamid

A cím szerinti vegyületet az f. példa szerinti vegyületből és 2,0 egyenértéknyi (klór-metil)-dimetil-szilil-kloridból állítjuk elő a C általános módszer szerint.

A terméket etil-acetátból átkristályosítjuk, és így 3,0 g kívánt terméket kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 88–89 °C.

84. példa

N,N-Dietil-2,3-diklór-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet a 39. példa szerinti vegyületből és 1,5 egyenértéknyi hexaklór-etánból állítjuk elő az A általános módszer szerint. A terméket RC tisztítjuk, és az eluálást 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 320 mg kívánt vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 14%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 143–147 °C.

85. példa

N,N-Dietil-2-klór-3-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet a 39. számú példa szerinti vegyületből és 8,5 egyenértéknyi etil-jodidból állítjuk elő az A módszer szerint. A terméket RC tisztítjuk, és az eluálást 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 1,3 g kívánt vegyületet kapunk olaj formájában 57%-os kitermeléssel.

86. példa

N,N-Dietil-2-klór-3,6-bisz(trimetil-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet a 39. példa szerinti vegyületből és 2,0 egyenértéknyi TMSCl-ből állítjuk elő az A általános módszer szerint. A terméket HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 0,9 g kívánt vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 37%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 93–96 °C.

87. példa

N-Etil-2-klór-6-(etenil-dimetil-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet az f. példa szerinti vegyületből és 1,5 egyenértéknyi vinil-dimetil-szilil-kloridból állítjuk elő a C általános módszer szerint. A tisztítást HPLC-vel végezzük, és 1:4 térfogatarányú etil-ace-

tát/hexán elegyet használunk eluálószerként. Ily módon 630 mg kívánt terméket kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 9%-os kitermeléssel.
Olvadáspont: 86–89 °C.

88. példa

N,N-Dietil-2-klór-3-fluor-6-(trimetil-szilil)-benzamid

N,N-Dietil-2-klór-3-fluor-benzamidot állítunk elő N,N-dietil-3-fluor-benzamidból (amelyet 3-fluor-benzoesavból és dietil-aminból kaptunk, ahogy fent leírtuk) és 1,4 egyenértéknyi hexaklór-etánból az A általános módszer szerint. A tisztítást HPLC-vel végezzük, és eluálószerként 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyet alkalmazunk. Ily módon 3,3 g kívánt termékhez jutunk szintelen olaj formájában 56%-os kitermeléssel.

Ezt a vegyületet 2,0 egyenértéknyi TMSCl-lel reagaltatjuk az A általános módszer szerint. A terméket HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 3:7 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 2,2 g cím szerinti vegyületet kapunk átlátszó olaj formájában 50%-os kitermeléssel.

89. példa

N-Etil-2-klór-6-(1,1-dimetil-etoxi)-benzamid

3,7 g (20 mmol) f. példa szerinti vegyület és 6,0 ml (40 mmol) TMEDA 100 ml vízmentes THF-fel készített oldatához –78 °C-on ben cseppenként hozzáadunk 34 ml (44 mmol) 1,3 mólos szek-butil-lítiumot. Az elegyhez 30 perc múlva hozzáadunk 15,5 g (60 mmol) $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -t, és az oldatot szobahőmérsékletre melegítjük, utána –78 °C-ra hűtjük és 1 óra hosszat keverjük, majd hozzáadunk 4,3 g (22 mmol) terc-butil-peroxi-benzoátot. Az oldatot –30 °C-ra melegítjük és szokásos módon feldolgozzuk, majd HPLC-vel tisztítjuk. Az eluálást 3:17 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük, és így 1,7 g kívánt vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 33%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 126–127 °C.

90. példa

2-[(1,1-Dimetil-etil)-tio]-N-etil-6-fluor-benzamid

2,7 g (0,03 mol) 2-metil-2-propántiol, 100 ml THF, 0,79 g (0,033 mol) nátrium-hidrid és 3,17 g (0,015 mol) g. példa szerinti vegyület elegyét szobahőmérsékleten keverjük éjszakán át, utána pedig visszafolyatás közben melegítjük. Az elegyet ezután lehűlni hagyjuk, és 50 ml telített, vizes NaHCO_3 -oldatot adunk hozzá. Az ily módon kapott elegyet 50-50 ml etil-acetáttal háromszor extraháljuk, a szerves fázisokat egyesítjük, háromszor mossuk vízzel, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A koncentrátumot HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon oxazolinvegyületet kapunk sárga színű olaj formájában 83%-os kitermeléssel.

Ezt a terméket ezután a következő, 1., 2., 3. és 4. lépésben át kezeljük a következő módon.

1. lépés

Az oxazolilgyűrű nyitása

1,5 egyenértéknyi trifluor-metánszulfonsavanhidrid CH_2Cl_2 -dal készített 2 mólos oldatát cseppenként hozzáadjuk 1 egyenértéknyi oxazolinvegyület CH_2Cl_2 -dal készített 0,67 mólos jeges vízzel hűtött oldatához. A keletkező oldatot 0 °C-on keverjük 1 percig, utána egyenlő térfogatú jeges vízbe öntjük és erőteljesen keverjük 15 percig. A szerves réteget 10%-os HCl-oldattal kétszer mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, majd HPLC-vel etil-acetát/hexán elegyben tisztítjuk szilícium-dioxid felett.

2. lépés

A diazo-metán metilezése

Vízmentes etil-éterrel frissen készített diazo-metán-oldatot feleslegben hozzáadunk az 1. lépésből kapott termék éteres oldatához. A keletkező sárga színű oldatot szobahőmérsékleten állni hagyjuk éjszakán át, még mielőtt 5 ml ecetsavval megállítjuk a reakciót. A szerves réteget előbb 10%-os HCl-oldattal, majd 2,5 normál NaOH-oldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon N-metilezett szulfonamidot kapunk.

3. lépés

Az N-metilezett szulfonamid elszappanosítása

3 egyenértéknyi kálium-hidroxidot és a 2. lépésben kapott N-metilezett szulfonamidot DMSO-ban keverjük 110 °C-on 3–4 óra hosszat. A keletkező oldatot hűtjük, egyenlő térfogatú vízzel hígítjuk és éterrel háromszor extraháljuk. A vizes réteget ezután megsavanyítjuk 10%-os HCl-oldattal, és háromszor extraháljuk éterrel. Az utóbbi kivonatokot egyesítjük, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 2,6-diszubsztituált benzoetsavat kapunk.

4. lépés

2,6-Diszubsztituált N-etil-benzamid készítése

2,2 egyenértéknyi oxalil-kloridot és a 3. lépésből származó 1 egyenértéknyi 2,6-diszubsztituált benzoetsavat toluolban katalitikus mennyiségű DMF-fel együtt keverünk szobahőmérsékleten ben 1 óra hosszat. Az oldószert vákuumban eltávolítjuk, 50 ml toluolt adunk a maradékhoz, és utána eltávolítjuk. A keletkező savkloridot feloldjuk 50 ml CH_2Cl_2 -ben, az oldatot 3,3 egyenértéknyi 70%-os etil-aminnal kezeljük, és további 30 percig keverjük szobahőmérsékleten. A szerves réteget ezután kétszer mossuk 10%-os HCl-oldattal és kétszer vízzel, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon fehér színű, szilárd anyagot kapunk, amelyet éter/hexán elegyből történő átkristályosítással tisztítunk. A keletkező végterméket átkristályosítással tisztítjuk. A keletkező végterméket átkristályosítjuk éter/hexán elegyből. A cím szerinti vegyületet fehér színű, szilárd anyag formájában kapjuk.
Olvadáspont: 107–109 °C.

93. példa

2-(2,2-Dimetil-propil)-N-etil-6-fluor-benzamid

5,559 g (0,021 mol) p,p'-di(terc-butyl)-bifenil 100 ml THF-fel készített oldatát 0 °C-on keverjük argon-gáz légkörben. Ezután 0,15 g (0,021 mol) lítiumhuzalt

kis darabokra vágva adunk az oldathoz, és az elegyet 24 óra hosszat keverjük 0 °C-on. Az elegyet –78 °C-ra hűtjük, és cseppenként hozzáadunk 2,0 g (0,01875 mol) neopentil-kloridot. Az elegyet –78 °C-on keverjük 1 óra hosszat, és egyszerre hozzáadunk 3,17 g (0,015 mol) g. példa szerinti vegyületet. Az elegyet folyamatosan keverjük 4 óra hosszat, és hozzáadunk 50 ml telített, vizes NaHCO₃-oldatot. A kapott elegyet 50-50 ml etil-acetáttal háromszor extraháljuk, az egyesített kivonatot kétszer mossuk vízzel, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. A nyerskoncentrátumot HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Az oxazolint átlátszó olajként kapjuk 27%-os kitermeléssel.

Ezt a terméket ezután átvisszük a 90. példa 1–4. lépéseire. A keletkező végterméket ezután éter/hexán elegyből átkristályosítjuk. A cím szerinti vegyületet fehér szímnű, szilárd anyagként kapjuk. Olvadáspont: 125–126 °C.

94. példa

N-Etil-2-fluor-6-(2-metil-fenil)-benzamid

2,82 g (0,0165 mol) 2-bróm-toluol 100 ml THF-fel készített oldatát mágnesesen keverjük argongázlégkörben –78 °C-on. Ezután 13,85 ml (0,018 mol) 1,3 mólos ciklohexános szek-butil-lítium-oldatot adunk cseppenként az oldathoz. Az elegyet 0,5 óra hosszat keverjük, és egyszerre hozzáadunk 2,17 g (0,015 mol) g. példa szerinti vegyületet. Az elegyet folyamatosan keverjük 4 óra hosszat, és hozzáadunk 50 ml telített, vizes NaHCO₃-oldatot. A keletkezett elegyet háromszor extraháljuk 50-50 ml etil-acetáttal, az egyesített kivonatot kétszer mossuk vízzel, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. A koncentrátumot HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Az azolint átlátszó olajként kapjuk 73%-os kitermeléssel.

Ezt a terméket ezután átvisszük a 90. példa 1–4. lépéseire. A keletkező végterméket éter/hexán elegyből ezután átkristályosítjuk. A cím szerinti vegyületet fehér színű, szilárd anyagként kapjuk. Olvadáspont: 75–77 °C.

95. példa

2-Klór-N-(1-metil-etil)-N-propil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

23,13 g (250 mmol) propionil-klorid 100 ml éterrel készített oldatát cseppenként hozzáadjuk 29,56 g (500 mmol) izopropil-amin 200 ml éterrel készített és jeges vízzel hűtött oldatához. A keletkező elegyet szobahőmérsékleten keverjük 1 óra hosszat, majd szűrjük az izopropil-amin-hidroklorid eltávolítása érdekében. Az N-izopropil-propionamid-oldatot (a szűrlet 37%-a, ~92 mmol) 90 ml THF-fel hígítjuk és hűtjük jeges vizes fürdővel, és közben cseppenként hozzáadunk 100 ml (200 mmol) 2 mólos borán-dimetil-szulfid THF-es oldatot. A keletkező oldatot szobahőmérsékleten keverjük 1 óra hosszat, majd visszafolyatás közben melegítjük 2 órán át. Az oldatot jeges vízzel hűtjük, a dimetil-szulfid-felesleget hatástalanítjuk 30 ml

metanol cseppenkénti hozzáadása útján, majd az elegyet szobahőmérsékleten állni hagyjuk éjszakán át. Ezt követően HCl-gázt buborékoltatunk az oldatba, és az N-propil-N-izopropil-amin-hidrokloridot összegyűjtjük.

27,89 ml (200 mmol) trietil-amint adunk 2,47 g (10 mmol) b. példa szerinti vegyület és az N-propil-N-izopropil-amin-hidroklorid (~92 mmol) 100 ml toluollal készített elegyéhez. A reakcióelegyet éjszakán át keverjük környezeti hőmérsékleten, majd megosztjuk etil-acetát és híg citromsav között. A szerves fázist telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 2,50 g cím szerinti vegyületet kapunk viaszos borostyánszínű, szilárd anyag formájában 80%-os hozammal.

96. példa

2-Klór-N-etil-N-(1-metil-heptil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

7,11 ml (100 mmol) acetyl-klorid-oldatot cseppenként hozzáadunk 8,30 g (64 mmol) 1-metil-heptil-amin és 20,91 ml (150 mmol) 100 ml THF-fel készített oldatához. A keletkező elegyet szobahőmérsékleten keverjük 1 óra hosszat, utána etil-acetáttal hígítjuk, majd kétszer mossuk 10%-os HCl-oldattal és kétszer telített, vizes NaHCO₃-oldattal, utána pedig kétszer telített konyhasóoldattal. A szerves oldatot MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 8,13 g N-(1-metil-hept-1-il)-acetamidot kapunk 73%-os kitermeléssel.

31,5 ml (63 mmol) borán-dimetil-szulfid 2 mólos THF-fel készített oldatát cseppenként hozzáadjuk 5,13 g (30 mmol) N-(1-metil-hept-1-il)-acetamid 60 ml THF-fel készített oldatához. A keletkező oldatot szobahőmérsékleten keverjük 1 óra hosszat, utána pedig visszafolyatás közben melegítjük éjszakán át. Jeges vizes hűtésnél a borán-dimetil-szulfid-felesleget hatástalanítjuk 10 ml metanol cseppenkénti hozzáadásával, és az elegyet állni hagyjuk éjszakán át szobahőmérsékleten. Az amin-hidrokloridot nem lehet kicsapni HCl-gáz bevezetésével, így az amin-hidrokloridot híg sósavval extraháljuk. A savas-vizes oldatot éterrel extraháljuk, utána meglúgosítjuk és etil-acetáttal extraháljuk. Az etil-acetátos oldatot MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 3,70 g nem tiszta N-etil-N-(1-metil-hept-1-il)-amint kapunk borostyánszínű olajként.

2,02 g (20 mmol) trietil-amint adunk 2,47 g (10 mmol) b. példa szerinti vegyület és 3,15 g (20 mmol) N-etil-N-(1-metil-hept-1-il)-amin 25 ml toluollal készített elegyéhez. A reakcióelegyet 2,5 óra hosszat keverjük környezeti hőmérsékleten, majd megosztjuk etil-acetát és híg citromsav között. A szerves fázist kétszer mossuk telített, vizes NaHCO₃-oldattal, utána telített konyhasóoldattal, majd MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük, a koncentrátumot pedig golyóshűtő segítségével vákuumban desztilláljuk. A 157 °C-on desztillálódott frakciót összegyűjtjük, és így 1,16 g cím szerinti vegyületet kapunk borostyánszínű olaj formájában 38%-os kitermeléssel.

97. példa

2-(Difluor-metil)-N,N-dietil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

9,96 g (40 mmol) 2. példa szerinti vegyületet és 3,65 g (50 mmol) DMF-oldatot 20 ml THF-ben reagáltatunk az A általános módszer szerint. A keletkező reakcióelegyet megosztjuk etil-acetát és híg citromsav között. A szerves fázist telített, vizes NaHCO₃-oldattal, utána telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 8,35 g N,N-dietil-2-trimetil-szilil-6-formil-benzamidot kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 75%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 63,5–65,5 °C.

0,63 ml (4,8 mmol) DAST-ot adunk 0,665 g (2,4 mmol) N,N-dietil-2-trimetil-szilil-6-formil-benzamid 20 ml CH₂Cl₂-dal készített jeges vízzel hűtött oldatához. Az oldatot ezután szobahőmérsékletre melegítjük és 17 óra hosszat keverjük, utána pedig további 1,0 ml (7,6 mmol) DAST-ot adunk az elegyhez. Ezt az elegyet további egy napig keverjük, és utána jeges vízzel megállítjuk a reakciót. A CH₂Cl₂-oldószeres oldatot MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 0,69 g cím szerinti vegyületet kapunk borostyánszínű olaj formájában 96%-os kitermeléssel.

98. példa

N,N-Dietil-2-(fluor-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

1,0 g (26,4 mmol) nátrium-bór-hidridet adunk 5,54 g (20 mmol) 97. példa szerinti N,N-dietil-2-(trimetil-szilil)-6-formil-benzamid 100 ml abszolút etanollal készített oldatához. Az elegyet 3 óra után éterrel hígítjuk, konyhasóoldattal háromszor extraháljuk és 1:1 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegyből átkristályosítjuk. Ily módon 4,12 g N,N-dietil-2-trimetil-szilil-6-hidroxi-metil-benzamidot kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 74%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 81–82,5 °C.

0,66 ml (5,0 mmol) DAST-ot adunk 1,395 g (5,0 mmol) e. példa szerinti vegyület 40 ml CH₂Cl₂-dal készített jeges vízzel hűtött oldatához. Az oldatot szobahőmérsékletre melegítjük és 4 óra hosszat keverjük, majd jeges vízzel megállítjuk a reakciót és CH₂Cl₂-dal extraháljuk. A CH₂Cl₂-oldatos kivonatokat egyesítjük, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 1,38 g cím szerinti vegyületet kapunk borostyánszínű olajként 98%-os kitermeléssel.

99. példa

2-Klór-6-(trimetil-szilil)-benzoesav-2,2-dimetil-hidrazid

1,48 g (0,006 mol) b. példa szerinti vegyület 50 ml CH₂Cl₂-dal készített oldatát, 0,42 g (0,007 mol) 1,1-(dimetil)-hidrazint és 0,55 g (0,007 mol) piridint együtt keverünk szobahőmérsékleten éjszakán át. A reakcióelegyet 10%-os HCl-oldattal és háromszor vízzel mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. A cím szerinti vegyületet átkristályosítás után fehér színű, szilárd anyag alakjában kapjuk 43%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 134–135 °C.

101–108. példák

A következő példák során a b. példa szerinti vegyületet és a megfelelő amint reagáltatjuk egymással visszafolytatás közben toluolban vagy éjszakán át környezeti hőmérsékleten dioxánban valamely saveltávolító anyag jelenlétében, így trietil-amin felhasználása közben. Az olvadáspontokat °C-ban adjuk meg az alábbi táblázatban.

Példaszám	Vegyület neve	Olvadáspont
101.	2-klór-N-{{4-(1,1-dimetil-etil)-fenil}-metil}-N-metil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	–
102.	2-klór-N-{{4-(trifluor-metil)-fenil}-metil}-6-(trimetil-szilil)-benzamid	159–160
103.	2-klór-N-metil-N-{{4-(trifluor-metil)-fenil}-metil}-6-(trimetil-szilil)-benzamid	85–86
104.	2-klór-N-(6,6-dimetil-2-hepten-4-inil)-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	–
105.	2-klór-N-metil-N-(3-fenil-2-propenil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	–
106.	2-klór-N-2-propenil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	97–99
107.	2-klór-N-(1,1-dimetil-2-propinil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	155–157
108.	2-klór-N-(2-propinil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	112–114

109. példa

[2-Klór-6-(trimetil-szilil)-fenil]-karbamidsav-etil-észter

10 mmol h. példa szerinti vegyület és 75 ml etanol elegyét visszafolytatás közben melegítjük 1 óra hosszat. Az elegyet ezután betöményítjük, és a maradékot feloldjuk etil-acetátban. Az oldatot vízzel kétszer mossuk, és az oldószer eltávolítjuk, így nyersterméket kapunk, amelyet hexánból átkristályosítunk. A GC/MS azt mutatja, bizonyos mennyiségű izocianát maradt, ezért a szilárd anyagot etanolban oldjuk és ismét visszafolytatás közben melegítjük körülbelül 0,1 g diazo-bicikloktánal együtt. A FID/GC azt mutatja, hogy a reakció teljesé vált, az etanolt eltávolítjuk, és a cím szerinti vegyületet kapjuk.

Olvadáspont: 109–110 °C.

110. példa

N-[2-Klór-6-(trimetil-szilil)-fenil]-N'-etil-karbamid

4 mmol h. példa szerinti vegyület 50 ml toluollal készített oldatához hozzáadunk 4 ml 70%-os etil-amint. Az oldatot 0,5 óra hosszat keverjük és utána éjszakán át állni hagyjuk, majd etil-acetátot adunk hozzá, és az elegyet vízzel mossuk. A szerves réteget félszilárd állá-

potig betöményítjük és hexánnal trituráljuk. A keletkezett kristályos anyagot szűrőssel összegyűjtjük, és így 0,9 g cím szerinti vegyületet kapunk 83%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 161–163 °C.

111. példa

[2-Klór-6-(trimetil-szilil)-fenil]-karbamidsav-1,1-dimetil-etil-észter

0,16 mol o-klór-fenil-izocianátot feloldunk 250 ml toluolban, és 12,9 g (0,174 mol) terc-butanolt adunk az oldathoz. Az elegyet éjszakán át visszafolyatás közben melegítjük, és utána lehűtjük és szűrjük. Az oldószert eltávolítjuk a szűrletből, és így (2-klór-fenil)-karbamidsav-1,1-dimetil-etil-észtert kapunk.

Ezt a vegyületet reagáltatjuk terc-butil-lítiummal THF-ben –71 °C-on az előzőekben ismertetett módszer szerint, és utána TMSCl-lel reagáltatjuk. Ily módon a cím szerinti vegyületet kapjuk, amelyet elkülönítünk 1,3 g kristályos anyagként.

Olvadáspont: 90–91 °C.

112–114. példák

112. példa

(Z)-2-Klór-N-1-propenil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

113. példa

(E)-2-Klór-N-1-propenil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

114. példa

A 112. és 113. példa 50:50 tömegarányú elegye

17 mmol 106. példa szerinti vegyületet és Wilkinson-féle katalizátort, azaz 80 mg trisz(trifenil-foszfin)-ródiom(I)-kloridot feloldunk 100 ml toluolban, és az elegyet visszafolyatás közben melegítjük négy napon át. Az elegyet ezután átszűrjük szilikagélén, amelyet etil-acetáttal mosunk és reagáltatunk a szűrlettel. Az oldószert eltávolítjuk, és az elegyet ismét oldjuk. Az RC-vizsgálat 1:9 térfogatarányú etil-acetát/hexán elegy használata esetén azt mutatja, hogy két frakciót kaptunk, amelyek különböző tlc-foltokkal rendelkeznek. Az első frakciót betöményítjük, a kapott szilárd anyagot hexánból átkristályosítjuk, és így 1,9 g 114. példa szerinti vegyülethez jutunk, amelynek az olvadáspontja 140,0–141,0 °C. Ezt a szilárd anyagot (0,25 g) RC-vel tisztítjuk hexán oldószert alkalmazásával, és így a 112. példa szerinti vegyületet kapjuk, amelynek az olvadáspontja 140,0–141,0 °C, míg a 113. példa szerinti vegyület a tiszta izomer, amely 101,0–102,0 °C-on olvad.

115. példa

2-Klór-N-etil-6-(trimetil-sztannil)-benzamid

25,8 ml (33,5 mmol) 1,3 mólosz szek-butil-lítium ciklohexános oldatát cseppenként hozzáadjuk 2,80 g (15,3 mmol) f. példa szerinti vegyület és 3,55 g (30,6 mmol) TMEDA 100 ml THF-fel készített és –78 °C-ra hűtött oldatához. Az elegyet –78 °C-on keverjük 15 percig, és utána 5,0 g (15,3 mmol) hexamet-

diónt adunk hozzá. A reakcióelegyet –60 °C-ra melegítjük és utána megosztjuk éter és víz között. Az étert MgSO₄ felett szárítjuk, betöményítjük és szilikagélén kromatográfiásan tisztítjuk, az eluálást pedig etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 4,10 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 77%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 78–80 °C.

116. példa

2-Klór-N-etil-6-(9-fenantrenil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet úgy állítjuk elő, hogy 0,94 g (3,65 mmol) 9-bróm-fenantrent a D általános módszer szerint kezelünk. Ily módon 0,55 g fehér színű, szilárd anyagot kapunk 56%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 189–191 °C.

117. példa

N-Etil-2-fluor-6-(trimetil-szilil)-benzamid

2 g (12,6 mmol) 2-fluor-benzoil-kloridot és 1,78 g (27,7 mmol) 70%-os vizes etil-amint reagáltatunk CH₂Cl₂-ban az E1. módszer szerint, és az elegyet golyóshűtő alkalmazása mellett desztilláljuk. Ily módon 1,85 g N-etil-2-fluor-benzamidot kapunk színtelen olaj formájában 87%-os kitermeléssel.

20,3 ml (26,4 mmol) 1,3 mólosz szek-butil-lítium ciklohexános oldatot hozzáadunk 2,00 g (11,98 mmol) N-etil-2-fluor-benzamid 75 ml THF-fel és 75 ml éterrel készített éter/cseppfolyós nitrogén eleggyel hűtött oldatához, és közben a belső reakció-hőmérsékletet ≤–95 °C-on tartjuk. A keletkező elegyet ezen a hőmérsékleten keverjük 30 percig, utána 1,43 g (13,2 mmol) TMSCl-t adunk az elegyhez, és az egészet –60 °C-ra melegítjük. A reakcióelegyet 2 óra múlva 200 ml vízbe öntjük. A szerves réteget MgSO₄ felett szárítjuk, betöményítjük és szilikagélén kromatográfiásan tisztítjuk, az eluálást pedig 3:7 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 0,45 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 16%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 86–87 °C.

118. példa

N-[3-Fluor-2,6-bisz(trimetil-szilil)-benzoil]-pirrolidin

3-Fluor-benzoil-kloridot reagáltatunk pirrolidinnel az E1. vagy E2. általános módszer szerint, és így N-(3-fluor-benzoil)-pirrolidint állítunk elő.

23,91 ml (31,1 mmol) 1,3 mólosz ciklohexános oldatot hozzáadunk 3,97 g (34,2 mmol) TMEDA 40 ml THF-fel készített és éter/cseppfolyós nitrogénnel –90 °C-ra hűtött oldatához. Ezt követően 5,0 g (25,9 mmol) N-(3-fluor-benzoil)-pirrolidint minimális mennyiségű THF-ben oldva adunk az oldathoz. A keletkező reakcióelegyet –90 °C-on keverjük 15 percig és utána egy adagban hozzáadunk 6,57 g (62,2 mmol) TMSCl-t. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre melegítjük, híg, vizes citromsavoldattal megállítjuk a reakciót, és a reakcióelegyet háromszor extraháljuk éterrel. Az egyesített éteres kivonatokat MgSO₄ felett szárítjuk, be-

töményítjük és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 3:7 térfogatarányú EtOAc/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 0,45 g cím szerinti vegyületet kapunk olaj formájában 45%-os kitermeléssel, amely állás közben megszilárdul fehér színű, szilárd anyaggá. Olvadáspont: 97–100 °C.

119. példa

2-Klór-N,N-dietil-6-(trimetil-germil)-benzamid

21,8 ml (28,3 mmol) 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklohexános oldatát cseppenként hozzáadjuk 4,6 g (21,7 mmol) e. példa szerinti vegyület 60 ml THF-fel készített és szárazjég/acetone eleggyel hűtött oldatához, és közben a belső hőmérsékletet ≤ -65 °C-on tartjuk. A kapott elegyet -78 °C-on keverjük 45 percig, utána cseppenként hozzáadjuk 5,0 g (32,6 mmol) trimetil-klór-germánium 30 ml THF-fel készített oldatát, és a belső hőmérsékletet ismét ≤ -65 °C-on tartjuk. Ezután a reakcióelegyet 0 °C-ra melegítjük, éterrel hígítjuk és előbb 10%-os HCl-oldattal kétszer, utána pedig telített, vizes NaHCO_3 -oldattal egyszer extraháljuk. Az éteres kivonatot MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, majd 6% EtOAc-t tartalmazó hexán alkalmazása mellett HPLC-vel tisztítjuk. Ily módon 3,2 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 45%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 47–48 °C.

120. példa

0,95 g (0,0035 mol) c. példa szerinti vegyületet, 15 ml tionil-kloridot és 1 csepp DMF-et egyesítünk, és az elegyet szobahőmérsékleten keverjük éjszakán át. Ezután 50 ml toluolt adunk az elegyhez, és utána szárazra pároljuk. A folyamatot háromszor megismételjük, és a maradékot 50 ml CH_2Cl_2 -ban oldjuk. Ezt követően 0,37 g (0,0035 mol) 2-metil-anilint és 0,39 g (0,0035 mol) trietil-amint adunk az oldathoz, és az elegyet szobahőmérsékleten keverjük éjszakán át. Az elegyet ezután 10%-os HCl-oldattal és kétszer vízzel mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A cím szerinti vegyületet e termék hexánból történő átkristályosítása után vörösbarna színű, szilárd anyagként kapjuk 71%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 113–115 °C.

121. példa

N-(2-Metil-fenil)-2-(trimetil-szilil)-benzamid

0,75 g (0,0021 mol) 120. példa szerinti vegyületet és 50 ml THF-et -78 °C-ra hűtünk nitrogéngázlégtérben mágneses keverés közben. Ezután 2 ml (0,0026 mol) 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklohexános oldatát adjuk cseppenként az elegyhez, majd 30 perces keverés után 25 ml 25%-os citromsavoldatot adunk hozzá. Az elegyet ezt követően háromszor extraháljuk etil-acetáttal, a kivonatokat egyesítjük, előbb telített konyhasóoldattal, majd kétszer vízzel mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A cím szerinti vegyületet átkristályosítjuk etil-acetát/hexán elegyből, és így fehér színű, szilárd anyaghoz jutunk 54%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 117–119 °C.

122. példa

2-Klór-N-etil-6-(2-naftalenil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet úgy állítjuk elő, hogy 0,76 g (3,65 mmol) 2-bróm-naftalint kezelünk a D általános módszer szerint. Ily módon a cím szerinti vegyületet 0,68 g mennyiségben kapjuk fehér színű, szilárd anyag formájában 60%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 182–184 °C.

123. példa

N-Etil-2-fluor-6-(1-metil-ciklopentil)-benzamid

0,44 g (3,0 mmol) lítiumhomokhoz 100 ml THF-ben 0 °C-on argongázlégtérben hozzáadunk 13,27 g (51,0 mmol) 4,4'-di(terc-butil)-bifenilt, és a keletkező elegyet 0 °C-on keverjük éjszakán át. Az elegyet ezután -78 °C-ra hűtjük és 3,0 g (25,3 mmol) 1-klór-1-metil-ciklopentánt adunk hozzá 25 ml THF-ben oldva. Ezt követően 1-klór-1-metil-ciklopentán keletkezik átlátszó olajként, amelynek a forráspontja $87-88$ °C (7,15 kPa) 1-metil-ciklopentanolnak HCl-gázzal történő klórozása útján. Az elegyet 15 percig keverjük, és 5,34 g (25,3 mmol) g. példa szerinti vegyületet adunk hozzá. A keletkező oldatot -78 °C-on keverjük 1 óra hosszat, mielőtt 250 ml vízbe öntenénk. A vizes réteget éterrel háromszor extraháljuk, az egyesített éteres kivonatokat MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 2-[2-fluor-6-(1-metil-ciklopentil)-fenil]-4,5-dihidro-4,4-dimetil-oxazolt kapunk átlátszó olajként 40%-os kitermeléssel. Az oxazolt átvezetjük a 90. példa 1–4. lépéseire, és a keletkező végterméket éter/hexán elegyből átkristályosítjuk. Ily módon fehér színű, szilárd anyagot kapunk.

Olvadáspont: 116–117 °C.

124. példa

N-Etil-3-(trimetil-szilil)-4-piridinkarboxamid

20 g (0,16 mol) 4-piridinkarbonsav 60 ml tionil-kloriddal készített oldatát szobahőmérsékleten keverjük 24 óra hosszat. Ezután a tionil-kloridot vákuumban eltávolítjuk, és a szilárd maradékot adagonként hozzáadjuk 60 g 70%-os vizes etil-amin és 200 ml CH_2Cl_2 elegyéhez -5 °C-on, majd az egészet szobahőmérsékleten keverjük 18 óra hosszat. Ezt követően vizet adunk az elegyhez, és a szerves oldatot elkülönítjük, vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk, majd betöményítjük. Ily módon 9,5 g nyers N-etil-4-piridinkarboxamidot kapunk.

Az N-etil-4-piridinkarboxamid THF-fel készített oldatát fémtartalmú vegyülettel, így lítium-diizopropil-amiddal kezeljük, amelyet diizopropil-aminból és 2,5 mólos n-butil-lítium hexános oldatából állítunk elő a 250. példában ismertetendő módon, azután TMSCl -t adunk az elegyhez, ahogy a 248. példában leírjuk. A cím szerinti vegyületet gyorskromatográfiás úton tisztítjuk, először 20%-os és utána 70%-os etil-acetát/hexán eleggyel mint eluálószerrel. Ily módon fehér színű, szilárd anyagot kapunk.

Olvadáspont: 93–95 °C.

60

125. példa

2-Klór-N-etil-N-(2-furil-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

7,7 ml (7,7 mmol) 1,0 mólos, THF-fel készített, nátrium-bisz(trimetil-szilil)-amid-oldatot cseppenként hozzáadunk 2,15 g (7,0 mmol) 32. példa szerinti vegyület 30 ml THF-fel készült oldatához. Az elegyet 1 óra hosszat keverjük, és utána hozzáadjuk 1,31 g (8,4 mmol) etil-jodid 15 ml THF-fel készített oldatát. A keletkező reakcióelegyet szobahőmérsékleten keverjük éjszakán át, majd megosztjuk etil-acetát és híg, vizes citromsav-oldat között. A szerves oldatot kétszer mossuk telített, vizes NaHCO₃-oldattal és ugyancsak kétszer mossuk telített konyhasóoldattal, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 1,8 g cím szerinti vegyületet kapunk borostyánszínű olaj formájában. Kitermelés: 77%.

126. példa

2-Klór-N,N-bisz(1-metil-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

2,47 g (10 mmol) b. példa szerinti vegyületet, 2,23 g (22 mmol) diizopropil-amint és 25 ml toluolt egyesítünk az E2. módszer szerint. A nyerstermék etanol/víz elegyből átkristályosítjuk, és így 1,75 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 58%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 96–97,5 °C.

127. példa

N-Etil-N-(metoxi-metil)-2-metil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

1,33 g (5,0 mmol) 50. példa szerinti vegyületet és 2,8 g (20 mmol) metil-jodidot a B általános módszer szerint egyesítünk. A keletkező reakcióelegyet megosztjuk etil-acetát és telített, vizes NaHCO₃ között. A szerves fázist telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük, és mennyiségi kitermeléssel a cím szerinti vegyületet kapjuk olaj formájában.

128. példa

2-Klór-N-(2-etoxi-etil)-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

4,94 g (20 mmol) b. példa szerinti vegyületet, 3,92 g (44 mmol) 2-etoxi-etil-amint és 35 ml toluolt egyesítünk az E1. általános módszer szerint. A nyerstermék vizes etanolból átkristályosítjuk, és így 3,97 g N-(2-etoxi-etil)-2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzamidot kapunk fehér színű, szilárd anyagként 66%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 71–73 °C.

7,7 ml (7,7 mmol) 1 mólos THF-es nátrium-bisz(trimetil-szilil)-amid-oldatot 5 perc leforgása alatt cseppenként hozzáadunk 2,1 g (7 mmol) N-(2-etoxi-etil)-2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzamid 30 ml THF-fel készített oldatához. A keletkező elegyet egy óra hosszat keverjük szobahőmérsékleten, majd 1,31 g (8,4 mmol) etil-jodid 15 ml THF-fel készített oldatát adjuk hozzá gyenge exoterm reakció közben. A kapott reakcióelegyet éjszakán át keverjük, és utána megosztjuk etil-acetát és híg, vizes citromsavoldat között. Az etil-acetátos fázist telített,

vizes NaHCO₃-oldattal, utána pedig telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 1,9 g cím szerinti vegyületet kapunk borostyánszínű olajként 83%-os kitermeléssel.

129–134. és 144–163. példák

A következő példáknál úgy járunk el, hogy a b. példa szerinti vegyületet a megfelelő aminnal reagáltatjuk az E1. általános módszer szerint. Az olvadáspontokat °C-ban adjuk meg.

Példaszám	Vegyület neve	Olvadáspont
129.	2-klór-N-ciklohexil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	198,5–200,5
130.	N-[2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzoil]-2,6-dimetil-morfolin	–
131.	N-[2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzoil]-2,6-dimetil-piperidin	187,5–190
132.	N-[2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzoil]-morfolin	110–111,5
133.	N-[2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzoil]-4-metil-piperazin	76–77,5
134.	N-[2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzoil]-piperidin	111–113

135–142. példák

A következő példáknál úgy járunk el, hogy a b. példa szerinti vegyületet a megfelelő aminnal reagáltatjuk kis moláris feleslegű trietil-amin jelenlétében az előzőekben leírt aminálási módszerek felhasználásával. Az olvadáspontokat °C-ban adjuk meg.

Példaszám	Vegyület neve	Olvadáspont
135.	2-klór-N-(2-piridinil-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	84–88
136.	2-klór-N-[(4-metoxi-fenil)-metil]-6-(trimetil-szilil)-benzamid	100–103
137.	2-klór-N-[(4-nitro-fenil)-metil]-6-(trimetil-szilil)-benzamid	131–135
138.	2-klór-N-(2-tienil-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	120–122
139.	2-klór-N-[(3-metoxi-fenil)-metil]-6-(trimetil-szilil)-benzamid	85–87
140.	2-klór-N-[(3,4,5-trimetoxi-fenil)-metil]-6-(trimetil-szilil)-benzamid	128–130
141.	2-klór-N-[(3-nitro-fenil)-metil]-6-(trimetil-szilil)-benzamid	121–122
142.	2-klór-N-(ciano-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	145–147

143. példa

N-Etil-N-(hidroxi-metil)-2-metil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

0,80 g (2,9 mmol) 127. példa szerinti vegyületet 20 ml acetonitril és 20 ml 2 normál HCl-oldat elegyében visszafolyatás közben melegítünk. A reakció 2 órán belül teljessé válik a GLC szerint. A reakcióelegyet lehűtjük és megosztjuk éter és víz között. Az éteres fázist betöményítjük és RC útján tisztítjuk, az eluálást pedig 1:4 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük, majd hexánból átkristályosítjuk. Ily módon 160 mg cím szerinti vegyületet kapunk szilárd anyagként 21%-os kitermeléssel.

144–163. példák

Példaszám	Vegyület neve	Olvadáspont (°C)
144.	N-(1,3-benzodioxol-5-il-metil)-2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzamid	138–140
145.	2-klór-N-(4-piridinil-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	122–125
146.	2-klór-N-(2-metoxi-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	75–77
147.	2-klór-N-(2-metil-2-propenil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	118–121
148.	1-[2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzozil]-1,2,3,6-(tetrahydro)-piridin	109–111
149.	1-[2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzozil]-2,5-dihidro-2,5-dimetil-1H-pirrol	75–77
150.	2-klór-N-(ciklopropil-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	99–101
151.	2-klór-N-(1-metil-propil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	148–149
152.	2-klór-N-(1-metil-propil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid (s)	149–150
153.	N-(2-bróm-etil)-2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzamid	101–103
154.	2-klór-N-(2-hidroxi-1-metil-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	108–111
155.	2-klór-N-(2-fluor-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	103–105
156.	2-klór-N-[2-(1-metil-etil)-fenil]-6-(trimetil-szilil)-benzamid	92–94
157.	2-klór-N-(2-etoxi-fenil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	73–76

Példaszám	Vegyület neve	Olvadáspont (°C)
158.	2-klór-N-(2-ciklopentil-fenil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	110–113
159.	2-klór-N-(2-metoxi-fenil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	75–76
160.	2-klór-N-(2-nitro-fenil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	88–90
161.	2-klór-N-(1-fenil-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	129–132
162.	2-klór-N-(2-metil-propil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid	132–133
163.	2-klór-N-ciklobutil-6-(trimetil-szilil)-benzamid	145–146

164. példa

2-Klór-N-metil-N-(1-metil-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

1,5 g (12 mmol) tionil-kloridot feloldunk 50 ml CH_2Cl_2 -ban, és a 154. példa szerinti vegyületet 50 ml CH_2Cl_2 -ban oldva, lassú ütemben cseppenként hozzáadjuk. Ezután egy csepp DMF-et adunk az elegyhez, és az egészet éjszakán át keverjük. Ezt követően vizet adunk az elegyhez, és azt etil-acetáttal extraháljuk, így szilárd anyaghoz jutunk, amelyet 5% etil-acetát/hexán elegyből átkristályosítunk. Ily módon 2,2 g (7,3 mmol) 2-klór-N-(2-klór-1-metil-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamidot kapunk 73%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 150–151 °C.

1,5 g (5,00 mmol) ily módon előállított vegyületet feloldunk 50 ml THF-ben, és 5,5 ml 1 mólos THF-fel készített kálium-terc-butoxid-oldatot (5,5 mmol) adunk hozzá. A reakcióelegyet 4 óra hosszat keverjük, utána vizet adunk hozzá, és etil-acetáttal extraháljuk. Az oldószert ezután eltávolítjuk, így olajos termékhez jutunk, amely 2-[2-klór-6-(trimetil-szilil)-fenil]-4,5-dihidro-metil-oxazol.

2,67 g (10 mmol) ily módon előállított vegyületet és 1,5 g (10 mmol) trimetil-oxónium-fluor-borátot feloldunk CH_2Cl_2 -ban, és az oldatot 18 napig keverjük. Ezután étert adunk az elegyhez, és a csapadékot összegyűjtjük. A termék a 2-[2-klór-6-(trimetil-szilil)-fenil]-4,5-dihidro-3,4-dimetil-oxazolum-tetrafluor-borát, amelyet átkristályosítunk oly módon, hogy CH_2Cl_2 -ban oldjuk, és étert adunk hozzá a zavarosodási pont eléréséig.

Olvadáspont: 155–157 °C.

1,9 g (5,1 mmol) így kapott vegyületet és 0,32 g nátrium-ciano-bór-hidridet metanolba adagolunk, és az elegyet éjszakán át keverjük. Az elegyet szűrjük, és vizet adunk az anyalúghoz, majd etil-acetáttal extraháljuk, az oldószert utána eltávolítjuk, és így olajat kapunk. Az olajat feloldjuk 50% etil-acetát/hexán elegyben, és szilikagélén átszűrjük az oldatot, majd az oldószert eltávolítjuk, és a kapott olajat RC útján tisztít-

juk, az eluálást pedig 20% etil-acetát/hexán eleggyel végezzük.

165. példa

2-Klór-N-[(2-propenil-amino)-karbonil]-6-(trimetil-szilil)-benzamid

3,0 g (20 mmol ezüst-cianátot, amelyet éjszakán át szárítottunk 140 °C-on, hozzáadunk száraz toluolhoz, majd 2,46 g (10 mmol) 2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzoi-kloridot (b. példa szerinti vegyület) adunk hozzá. Az elegyet 4 óra hosszat visszafolyatás közben melegítjük, hozzáadunk 0,6 g (10 mmol) allil-amint, és az elegyet éjszakán át visszafolyatás közben melegítjük. Ezután az elegyet szilikagélén átszűrjük az ezüstsók kinyerése érdekében, és az oldószert eltávolítjuk. A kapott olajat hexánnal tritúráljuk, és így 0,7 g cím szerinti vegyületet kapunk szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 68–71 °C.

166. példa

2-Klór-N,N-dietil-6-[(trimetil-szilil)-metil]-benzamid

1,0 egyenértéknyi e. példa szerinti vegyületet és 3,0 egyenértéknyi metil-jodidot egyesítünk az A módszer szerint. A nyerterméket HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 1:4 térfogatarányú EtOAc/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 5,2 g N,N-dietil-2-klór-6-metil-benzamidot kapunk sárga színű, szilárd anyag formájában 92%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 48–49 °C.

1,0 egyenértéknyi ily módon kapott vegyületet és 2,0 egyenértéknyi TMSCl-t egyesítünk az A módszer szerint. Az elegyet HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást 1:9 térfogatarányú EtOAc/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 2,1 g cím szerinti vegyületet kapunk átlátszó olajként 59%-os kitermeléssel.

167. példa

2-Klór-N-hidroxi-N-(1-metil-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet úgy állítjuk elő, hogy a b. példa szerinti vegyületet izopropil-hidroxil-amin-hidrokloriddal reagáltatjuk dioxánban két egyenértéknyi trietil-amin jelenlétében az előzőekben ismertetett aminálási módszerekkel.

Olvadáspont: 175–179 °C.

168. példa

2-Klór-N-hidroxi-N-(1-metil-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid-vegyület 1:1 arányú vas-hidroxid-komplexe

0,47 g (1,6 mmol) 167. példa szerinti vegyületet hozzáadunk 40 ml 0,5 mólos nátrium-acetát-oldathoz. A keletkező szuszpenzióhoz annyi acetont adunk, hogy az össztérfogat 80 ml legyen. A szuszpenziót addig melegítjük óvatosan, ameddig homogén oldatot nem kapunk. Ezután 0,44 g (1,6 mmol) ferri-kloridot adunk 10 ml vízben oldva az oldathoz. Ekkor csapadék képződik, amely kolloid jellegűnek látszik. Az acetont sztripeléssel eltávolítjuk, a kapott csapadékot könnyen ki-

szűrjük és vákuumban szárítjuk éjszakán át, és így 0,50 g cím szerinti vegyületet kapunk.

Olvadáspont: 260 °C.

169. példa

2-Klór-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzol-karboximidiosav-etil-észter

9,66 g (36 mmol) 76. példa szerinti vegyület és 40 ml (40 mmol) 1,0 mólos trimetil-oxónium-tetrafluor-borát oldatát éjszakán át állni hagyjuk szobahőmérsékleten. Az elegyet 40 ml-re csökkentjük sztripeléssel, és 300 ml étert adunk hozzá annak érdekében, hogy kicsapjuk a terméket. Ily módon 9,5 g N-[[2-klór-6-(trimetil-szilil)-fenil]-(etil-tio)-metilén]-etán-amin (1:1) vegyületet kapunk tetrafluor-borát-hidráttal.

Olvadáspont: 160–161 °C.

3,87 g (10 mmol) így kapott vegyülethez 100 ml CH₂Cl₂-ban oldva hozzáadunk 1,5 g (15 mmol) trietil-amint. Az elegyet néhány percig keverjük, utána 100 ml vízzel extraháljuk, és az oldószert eltávolítjuk. Ily módon olajat kapunk, amelyet RC úton tisztítunk 10% etil-acetát/hexán elegy felhasználásával.

Kitermelés: 2,5 g tiszta olaj.

170. példa

N-(1H-benzotriazol-1-il-fenil-metil)-2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzamid

2,27 g (10 mmol) 2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzamidot, amelyet könnyen előállíthatunk a b. példa szerinti vegyület és ammónium-hidroxid reakciója útján, 1,1 g (10 mmol) benzaldehiddel és 1,2 g (10 mmol) benzotriazollal elegyítünk, és az elegyet visszafolyatás közben melegítjük 5 napig toluolban, és a víz eltávolítására Dean-Stark-csapdát alkalmazunk. Az oldószert ezután eltávolítjuk, így olajat kapunk, amely kikristályosodik. A terméket etil-acetátból átkristályosítjuk, és így 0,5 g cím szerinti vegyületet kapunk.

Olvadáspont: 184–186 °C.

171. példa

2-Klór-N-(2-klór-1-metil-etil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

Ezt a vegyületet a 164. példa első lépésében állítjuk elő.

Olvadáspont: 150–151 °C.

172. példa

2-Klór-N-etil-N-(metil-tio)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

2,55 g (10 mmol) 45. példa szerinti vegyületet feloldunk 50 ml száraz THF-ben, és 1,93 g (10 mmol) N-(metil-tio)-ftálimidet, majd utána 12 ml (12 mmol) 1 mólos THF-fel készített LiN(TMS)₂-oldatot adunk az oldathoz. Valamennyi műveletet nitrogéngáz légkörben végezzük. A reakcióelegyet éjszakán át keverjük szobahőmérsékleten, amely után a gc/ms analízis szerint az elegy a kívánt terméket tartalmazza, és emellett ftálimid van jelen. Ezután vizet adunk az elegyhez és etil-acetáttal extraháljuk, majd az oldószert eltávolítjuk. Ily módon félszilárd anyagot kapunk, amelyhez 15% etil-

acetát/hexán elegyet adunk, amelynek hatására szilárd anyag keletkezik, amelyet szűrővel eltávolítunk. Az anyalúgot RC-vel tisztítjuk, az eluálást 15% etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 0,2 g kívánt terméket kapunk.

173. példa

2-Klór-N-(izopropil-amino-karbonil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

0,1 mol 2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzamidhoz, amelyet a b. példa szerinti vegyület és ammónium-hidroxid reakciójából állítottunk elő, etilén-dikloridban hozzáadunk 1,2 egyenértéknyi oxalil-kloridot és csepp DMF-et. Az elegyet éjszakán át visszafolyatás közben melegítjük, utána az oldószert sztrippeléssel eltávolítjuk, és a keletkező olajat golyóshűtő alkalmazása közben desztilláljuk 26 Pa-on és 87–92 °C-on. Ily módon 21 g izocianátot kapunk (84%). Fontos az, hogy a nedvességet kizárjuk a reakcióból, mert ellenkező esetben primer amid képződik.

1,3 g (5 mmol) 2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzoil-izocianátot feloldunk 40 ml toluolban, és 1 g izopropil-amint adunk hozzá 30 másodperc alatt. Az elegyet 30 percig keverjük és az oldószert eltávolítjuk, így olajat kapunk. Az olajat hexánban oldjuk és szárazjégben hűtjük, így 1,2 g cím szerinti vegyület kristályosodik ki. Olvadáspont: 113–116 °C.

174. példa

2-Klór-N-(metil-tio)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

1,1 g (5 mmol) 2-klór-6-(trimetil-szilil)-benzamidhoz, amelyet a b. példa szerinti vegyületből és ammónium-hidroxidból állítottunk elő, 50 ml THF-ben hozzáadunk 5,5 ml (5,5 mmol) 1 mólos THF-es kálium-terc-butoxid-oldatot, utána pedig 0,95 g (5 mmol) N-metil-tio-ftálimidet. Az elegyet éjszakán át keverjük, és a gc/ms vizsgálat szerint az elegy 50:50 molarányban a termékből és a kiindulási benzamidból áll. Az elegyhez vizet adunk és etil-acetáttal extraháljuk, majd az oldószert eltávolítjuk, így félszilárd anyagot kapunk. A félszilárd anyagot 50 ml 15% etil-acetát/hexán eleggyel trituraljuk, így szilárd anyag keletkezik, amelyet szűrővel elkülönítünk. Az anyalúgot RC-vel tisztítjuk 20% etil-acetát/hexán elegy használata mellett. Az első sávot összegyűjtjük, sztrippeljük, és a keletkező olajat kikristályosítjuk hexánnal való trituralás útján. Ily módon 0,3 g cím szerinti vegyületet kapunk.

Olvadáspont: 92–94 °C.

175. példa

2,2,2-Triklór-N-[2-klór-6-(trimetil-szilil)-fenil]-acetamid

53,0 g (215 mmol) b. példa szerinti vegyület 500 ml acetonnal készített oldatához hozzáadunk 15,3 g (235 mmol) nátrium-azidot és 50 ml vizet. Az elegyet 15 percig keverjük, amikor is a gázfejlődés csökkenni kezd. Az elegyet ezután visszafolyatás közben melegítjük 22 óra hosszat. Ezt követően az acetont vákuumban eltávolítjuk, és a maradékot megosztjuk éter és víz között. A szerves réteget telített konyhasóoldattal mos-

suk, MgSO_4 felett szárítjuk és szilikagélen átszűrjük. A szűrletet vákuumban bepároljuk, és így 42,8 g szintelen olajat kapunk 100%-os kitermeléssel, amely a 2-(trimetil-szilil)-6-klór-anilin.

- 5 2,0 g (10,0 mmol) ily módon előállított vegyület és 0,8 g (10,1 mmol) piridin 30 ml száraz THF-fel készített oldatához hozzáadunk 1,82 g (10,0 mmol) triklór-acetil-kloridot. Az elegyet környezeti hőmérsékleten keverjük 4 óra hosszat, majd megosztjuk éter és víz között. A szerves réteget telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és szilikagélen átszűrjük. A szűrletet vákuumban bepároljuk, és a maradékot éter/hexán eleggyel trituraljuk, így a cím szerinti vegyületet kapjuk 2,9 g mennyiségben fehér színű, kristályos termékként.
- 15 Olvadáspont: 188,5–189 °C.

176. példa

2-Bróm-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

- 38,19 g (0,13 mol) d. példa szerinti vegyületet 53 ml 70%-os vizes etil-aminnal reagáltatunk az E1. általános módszer szerint, és a terméket metil-ciklohexánból átkristályosítjuk. Ily módon világosbarna színű cím szerinti vegyületet kapunk kristályos termékként 92%-os kitermeléssel.
- 25 Olvadáspont: 121–122 °C.

177. példa

2-Klór-N-etil-4-(trimetil-szilil)-3-tiofénkarboxamid

- 20 g (178 mmol) 3-tiofénkarbonsav, 30 ml tionil-klorid és 5 csepp DMF elegyét éjszakán át keverjük, utána vákuumban betöményítjük és néhányszor sztrippeljük toluolból a felesleges tionil-klorid-nyomok eltávolítása érdekében. Ezután 31,64 g (400 mmol) piridint cseppenként hozzáadunk e savklorid és etil-amin-hidroklorid 5 ml toluollal és 50 ml CH_2Cl_2 -dal készített elegyéhez. Az elegyet 1 óra hosszat keverjük, 10%-os vizes HCl-oldattal és vízzel mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és etil-acetát/hexán elegyből kikristályosítjuk. Ily módon 14,9 g N-etil-3-tiofénkarboxamidot kapunk világosbarna, szilárd anyag formájában 76%-os kitermeléssel.
- 40 Olvadáspont: 115–117 °C.

- 44 ml (57,2 mmol) 1,3 mólos szek-butillítium ciklohexánnal készített oldatát cseppenként hozzáadjuk 4,04 g (26 mmol) N-etil-3-tiofénkarboxamid és 6,65 g (57,2 mmol) 100 ml THF-fel készített és –78 °C-ra hűtött oldatához. Az elegyet 30 percig keverjük –78 °C-on, és utána cseppenként hozzáadjuk 13,54 g (57,2 mmol) hexaklór-etán 20 ml THF-fel készített oldatát. A keletkező reakcióelegyet szobahőmérsékletre melegítjük 1 óra alatt, utána híg, vizes citromsavoldattal megállítjuk a reakciót, és az elegyet 3-szor extraháljuk EtOAc-vel. Az egyesített szerves kivonatokat MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 3:7 térfogatarányú EtOAc/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 2,8 g N-etil-2-klór-3-tiofénkarboxamidot kapunk sárga színű olaj formájában 57%-os kitermeléssel.
- 55

- 16,15 ml (21 mmol) 1,3 mólos szek-butillítium ciklohexánnal készített oldatát cseppenként hozzáadjuk 1,90 g (10 mmol) N-etil-2-klór-3-tiofénkarboxamid és
- 60

3,17 ml (21 mmol) TMEDA 100 ml THF-fel készített és éter/cseppfolyós nitrogén eleggyel $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtött oldatához. Az elegyet 30 percig keverjük $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, utána 2,28 g (21 mmol) TMSCl -t adunk egy adagban hozzá. A keletkező reakcióelegyet $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük 1 óra alatt, utána híg, vizes citromsavoldattal megállítjuk a reakciót, és az elegyet 3-szor extraháljuk EtOAc -vel. Az egyesített szerves kivonatokat MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 3:17 térfogatarányú EtOAc /hexán eleggyel végezzük. Ily módon 0,3 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 11%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $46\text{--}48\text{ }^{\circ}\text{C}$.

178. példa

N-Etil-2-(trimetil-szilil)-1H-pirrol-1-karboxamid

1,8 g (45 mmol) 60%-os ásványolajos NaH -t 15 perc leforgása alatt hozzáadunk 2,01 g (30 mmol) pirrol 100 ml THF-fel készített és jeges vízzel hűtött oldatához. A reakcióelegyet $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtjük, és hozzáadunk 1,78 g (25 mmol) etil-izocianátot. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre engedjük felmelegedni és éjszakán át keverjük, utána pedig megosztjuk éter és híg, vizes citromsavoldat között. Az éteres fázist MgSO_4 felett szárítjuk, szilikagélén átszűrjük, betöményítjük és éter/hexán elegyből átkristályosítjuk. Ily módon pirrol-1-(N-etil-karboxamid)-vegyületet kapunk 39%-os kitermeléssel.

18,5 ml (24 mmol) 1,3 mólosz szek-butillítium ciklohexános oldatot cseppenként hozzáadunk 1,38 g (10 mmol) pirrol-1-(N-etilkarboxamid) és 1,55 g (11 mmol) 2,2,6,6-tetrametil-piperidin 50 ml THF-fel készített és szárazjég/acetoneleggyel hűtött oldatához. Az elegyet 30 percig keverjük $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, és egy adagban hozzáadunk 1,63 g (15 mmol) TMSCl -t. A reakcióelegyet lassan szobahőmérsékletre engedjük felmelegedni 30 perc alatt, utána híg, vizes citromsavoldattal megállítjuk a reakciót és 3-szor extraháljuk etil-acetáttal. Az egyesített szerves oldatokat MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és éter/hexán elegyből kikristályosítjuk. Ily módon 0,8 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 38%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $100\text{--}103\text{ }^{\circ}\text{C}$.

179. példa

2-Klór-6-(dimetil-2-propenil-szilil)-N-etil-benzamid

10,5 ml (13,6 mmol) 1,3 mólosz szek-butillítium ciklohexános oldatát cseppenként hozzáadjuk 1,0 ml (6,5 mmol) TMEDA 10 ml THF-fel készített és szárazjég/acetoneleggyel hűtött oldatához, majd az elegyhez hozzácsepegtetjük 1,0 g (5,45 mmol) f. példa szerinti vegyület 10 ml THF-fel készült oldatát. A reakcióelegyet $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on keverjük 30 percig, utána 10,9 mmol allil-dimetil-klór-szilánt adunk hozzá, és az egészet 2,5 óra hosszat keverjük $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. A reakcióelegyet ezután $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük, a reakciót megállítjuk híg, vizes citromsavoldat hozzáadásával, utána vízzel hígítjuk és EtOAc -vel 2-szer extraháljuk. Az egyesített szerves kivonatokat MgSO_4 felett szárítjuk

és betöményítjük, majd HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 1:19 térfogatarányú EtOAc /ciklohexán eleggyel végezzük. Ily módon a kívánt vegyületet kapjuk fehér színű, szilárd anyag formájában.

5 Olvadáspont: $61\text{--}63\text{ }^{\circ}\text{C}$.

180. példa

2-Klór-6-[dimetil-(1-metil-etil)-szilil]-N-etil-benzamid

10 A cím szerinti vegyületet a 179. példában leírt módon állítjuk elő izopropil-dimetil-klór-szilánból 62%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $98\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

15 181. példa

2-Klór-6-(ciklohexil-dimetil-szilil)-N-etil-benzamid

A cím szerinti vegyületet a 179. példában leírt módon állítjuk elő ciklohexil-dimetil-klór-szilánból 71%-os kitermeléssel.

20 Olvadáspont: $111\text{--}113\text{ }^{\circ}\text{C}$.

182. példa

2-Klór-6-(dimetil-oktil-szilil)-N-etil-benzamid

25 A cím szerinti vegyületet a 179. példában leírt módon állítjuk elő oktil-dimetil-klór-szilánból 78%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $62\text{--}63\text{ }^{\circ}\text{C}$.

183. példa

30 2-(Biciklo[2.2.1]hept-2-il-dimetil-szilil)-6-klór-N-etil-benzamid

A cím szerinti vegyületet a 179. példában leírt módon állítjuk elő 2-bicikloheptil-dimetil-klór-szilánból 58%-os kitermeléssel.

35 Olvadáspont: $124\text{--}125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

184. példa

2-Klór-6-(dimetil-fenil-szilil)-N-etil-benzamid

40 A cím szerinti vegyületet a 179. példában leírt módon állítjuk elő fenil-dimetil-klór-szilánból 44%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $89\text{--}91\text{ }^{\circ}\text{C}$.

185. példa

45 2-Klór-6-[(1,1-dimetil-etil)-dimetil-szilil]-N-etil-benzamid

A cím szerinti vegyületet a 179. példában leírt módon állítjuk elő terc-butil-dimetil-klór-szilánból 28%-os kitermeléssel.

50 Olvadáspont: $140\text{--}142\text{ }^{\circ}\text{C}$.

186. példa

2-(1,1-Dimetil-etil)-N-etil-N-(1-metoxi-2,2-dimetil-propil)-benzamid

55 15,7 g (88,2 mmol) 2-terc-butyl-benzoésav és 19,3 ml (265 mmol) tionil-klorid elegyét szobahőmérsékleten keverjük 1 napig, utána betöményítjük és vákuum alatt kétszer sztrippeljük toluolból. Ezután 19,94 g (176,5 mmol) k. példa szerinti vegyületet ennek a nyers 2-terc-butyl-benzoil-kloridnak 90 ml toluol-

lal készített oldatához adunk, és az elegyet 100 °C-on melegítjük 3 óra hosszat, és az elegyet ezután szobahőmérsékleten keverjük éjszakán át. A keletkező elegyet jeges vizes fürdővel hűtjük, és hozzáadunk előbb 13,4 g (132,4 mmol) Et₃N-t, utána pedig hozzátsepegtetünk 5,65 g (176,6 mmol) metanolt. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten keverjük, és a reakció befejeződését GLC-vel mutatjuk ki, majd megosztjuk éter és telített, vizes NaHCO₃-oldat között. Az éteres kivonatot MgSO₄ felett szárítjuk, betöményítjük, és a tisztítást gyorskromatográfiás úton végezzük, eluálásra pedig 1:9 térfogatarányú EtOAc/hexán elegyet használunk. Ily módon 20,8 g cím szerinti vegyületet kapunk halványsárga olaj formájában 77%-os kitermeléssel.

187. példa

N-Etil-N-(1-metoxi-2,2-dimetil-propil)-2-(trimetil-szilil)-benzamid

30 g (265 mmol) k. példa szerinti vegyület 60 ml CH₂Cl₂-dal készített oldatát hozzáadjuk 36 g (256 mmol) benzoil-klorid 180 ml CH₂Cl₂-dal készített és jeges vízzel hűtött oldatához. Ezután eltávolítjuk a hűtőfürdőt, és ekkor gyenge hőfejlődés megy végbe. A reakcióelegyet 1 óra hosszat hűtjük jeges vizes fürdőben, utána egy adagban hozzáadunk 4,44 g (43,9 mmol) Et₃N-t, utána pedig hozzátsepegtetünk 2,55 g (79,7 mmol) metanolt. Eközben csapadék képződik. A keletkező reakcióelegyet szobahőmérsékleten keverjük 30 percig, majd megosztjuk éter és telített, vizes NaHCO₃-oldat között. Az éteres fázist MgSO₄ felett szárítjuk, utána betöményítjük és golyóshűtő alkalmazása közben vákuumban desztilláljuk. Ily módon 61,23 g tiszta N-etil-N-(1-metoxi-2,2-dimetil-propil)-benzamidot kapunk olaj formájában 96%-os kitermeléssel.

140,6 ml (182,8 mmol) 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklohexános oldatát cseppenként hozzáadjuk 35 g (140,6 mmol) N-etil-N-(1-metoxi-2,2-dimetil-propil)-benzamid és 25,44 ml (168,6 mmol) 280 ml THF-fel készített és szárazjég/acetoneleggyel hűtött oldatához, és közben a belső hőmérsékletet ≤ -60 °C-on tartjuk. A sárga színű oldatot -78 °C-on keverjük 1 óra hosszat, utána 26,72 ml (21,06 mmol) TMSCl 140 ml THF-fel készített és szárazjég/acetoneleggyel hűtött oldatába kanulözzük olyan sebességgel, hogy a belső hőmérsékletet ≤ -55 °C-on tartsuk. A keletkező elegyet ezután 0 °C-ra melegítjük, és megosztjuk éter és telített, vizes NaHCO₃-oldat között. Az éteres fázist MgSO₄ felett szárítjuk, betöményítjük és golyóshűtő alkalmazása mellett vákuumban desztilláljuk. Ily módon 44,8 g cím szerinti vegyületet kapunk halványsárga színű, szilárd anyag formájában 99%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 76–78 °C.

188. példa

2-[(1,1-Dimetil-etil)-metil-amino]-N-etil-benzamid 22,5 g (157 mmol) 70%-os perklorosavat cseppenként hozzáadunk 9,53 g (80 mmol) antranil és 5,93 g (80 mmol) terc-butanol jeges vízzel hűtött oldatához. A keletkező elegyet szobahőmérsékleten keverjük éjszakán át és utána éterrel hígítjuk, így szuszpenziót ka-

punk. A szilárd anyagot szűréssel összegyűjtjük és vákuumban szárítjuk, így 16,0 g N-terc-butil-antranilium-perklorátot kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

15,6 g (56,6 mmol) N-terc-butil-antranilium-perklorátot adagonként hozzáadunk 17,2 g (170 mmol) trietilamin 150 ml CH₂Cl₂-dal készített oldatához. Az elegyet szobahőmérsékleten keverjük 1 óra hosszat, utána kis térfogatra betöményítjük, éterrel trituráljuk és szűrjük a sók eltávolítása érdekében. A szűrletet betöményítjük és vákuumban desztilláljuk, így 1,8 g N-terc-butil-β-laktámot kapunk sárga színű olaj formájában.

Forráspont: 89–90 °C 26 Pa nyomáson.

0,52 g (3 mmol) ily módon előállított N-terc-butil-laktámot hozzáadunk 0,58 g (9 mmol) 70%-os EtNH₂ és 50 ml C₂HCl₂ oldatához. Az elegyet 3 napig keverjük szobahőmérsékleten, utána betöményítjük és hexánból kikristályosítjuk. Ily módon 0,61 g N-etil-2-(N-terc-butil-amino)-benzamidot kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 37–40 °C.

A kapott vegyület, 0,4 g (2,86 mmol) kálium-karbonát és 0,45 g (3,15 mmol) metil-jodid 10 ml DMF-fel készített elegyét szobahőmérsékleten keverjük éjszakán át, majd megosztjuk éter és víz között. Az étert MgSO₄ felett szárítjuk, betöményítjük és RC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 3:7 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük és hexánból átkristályosítjuk. Ily módon 100 mg cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 45–48 °C.

189. példa

2-Klór-6-[(1,1-dimetil-etil)-metil-amino]-N-etil-N-metil-benzamid

1,1 g (6,3 mmol) 188. példa szerint előállított N-terc-butil-β-laktám és 1,2 g (20,8 mmol) N-etil-N-metil-amin 50 ml CH₂Cl₂-dal készített oldatát éjszakán át keverjük szobahőmérsékleten. Az oldószert lepároljuk, és a maradékot RC-vel tisztítjuk EtOAc/ciklohexán elegy alkalmazása mellett. Ily módon 1,277 g N-etil-N-metil-2-(N-terc-butil-amino)-benzamidot kapunk narancsszínű olaj formájában 86%-os kitermeléssel.

1,89 g (8,1 mmol) N-etil-N-metil-2-(N-terc-butil-amino)-benzamid, 2,2 g (15,9 mmol) kálium-karbonát és 2,3 g (16,2 mmol) metil-jodid 40 ml DMF-fel készített elegyét éjszakán át melegítjük 40 °C-on, majd megosztjuk EtOAc és víz között. Az EtOAc-t MgSO₄ felett szárítjuk, betöményítjük és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást 1:4 térfogatarányú etil-acetát/ciklohexán eleggyel végezzük. Ily módon 1,923 g N-etil-N-metil-2-(N-metil-N-terc-butil-amino)-benzamidot kapunk sárga színű olaj formájában 96%-os kitermeléssel.

3,7 ml (4,8 mmol) 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklohexános oldatát cseppenként hozzáadjuk 0,7 ml (4,8 mmol) TMEDA 10 ml THF-fel készített és szárazjég/acetoneleggyel készített oldatához, majd hozzátsepegtetjük 1,0 g (4,0 mmol) N-etil-N-metil-2-(N-metil-N-terc-butil-amino)-benzamid 5 ml THF-fel készített oldatát. A reakcióelegyet rövid időszakokra -30 °C-ra me-

legítjük, utána -78°C -ra hűtjük és 15 percig keverjük. Ezután 2,8 g (12,1 mmol) hexaklór-etán 5 ml THF-fel készített oldatát adjuk az elegyhez, amelyet 1 óra hossz-
 szat -78°C -on keverünk, utána -30°C -ra melegítünk,
 vízzel hígítunk és EtOAc-vel kétszer extrahálunk. Az
 egyesített szerves kivonatokat MgSO_4 felett szárítjuk
 és betöményítjük. A maradékot HPLC-vel tisztítjuk, és
 az eluálást 1:4 térfogatarányú EtOAc/ciklohexán elegy-
 gyel végezzük. Ily módon 528 mg cím szerinti vegyüle-
 tet kapunk sárga színű olaj formájában 46%-os kiterme-
 léssel.

190. példa

2-Klór-6-[(1,1-dimetil-etil)-metil-amino]-N-etil-
 benzamid

5,7 ml (7,5 mmol) 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklo-
 hexános oldatát cseppenként hozzáadjuk 0,5 ml
 (3,6 mmol) TMEDA szárazjég/aceton eleggyel hűtött ol-
 datához, amelyet 10 ml THF-fel készítettünk, ezt
 követően pedig hozzácsepegtetjük 0,7 g (3,0 mmol)
 188. példa szerinti vegyület 5 ml THF-fel készített olda-
 tát. A reakcióelegyet -78°C -on keverjük 30 percig, és
 utána hozzáadunk 2,1 g (9,0 mmol) hexaklór-etánt 5 ml
 THF-ben oldva. Az elegyet 30 percig keverjük -78°C -
 on, utána -30°C -ra melegítjük, vízzel hígítjuk és
 EtOAc-vel kétszer extraháljuk. Az egyesített szerves ki-
 vonatokat MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és
 HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 3:17 térfogatará-
 nyú EtOAc/ciklohexán eleggyel végezzük. Ily módon
 495 mg cím szerinti vegyületet kapunk sárga színű, szil-
 árd anyag formájában 61%-os kitermeléssel.
 Olvadáspont: $106-108^{\circ}\text{C}$.

191. példa

N-Etil-2-[(1,1-dimetil-etil)-metil-amino]-6-metil-
 benzamid

9,8 ml (12,8 mmol) 1,3 mólos szek-butil-lítium he-
 xános oldatát cseppenként hozzáadjuk 0,6 ml
 (3,8 mmol) TMEDA 10 ml THF-fel készített és száraz-
 jég/aceton eleggyel hűtött oldatához, majd cseppenként
 hozzáadjuk 0,75 g (3,2 mmol) 188. példa szerinti ve-
 gyület 5 ml THF-fel készített oldatát. A reakcióelegyet
 -78°C -on keverjük 30 percig, és utána egy adagban
 hozzáadunk 2,3 g (16 mmol) metil-jodidot. Az elegyet
 2,5 óra hosszát keverjük -78°C -on, utána -30°C -ra
 melegítjük, vízzel hígítjuk és EtOAc-vel kétszer
 extraháljuk. Az egyesített szerves kivonatokat MgSO_4
 felett szárítjuk, betöményítjük és HPLC-vel tisztítjuk,
 az eluálást pedig 1:4 térfogatarányú EtOAc/ciklohexán
 eleggyel végezzük. Ily módon 146 mg cím szerinti ve-
 gyületet kapunk világossárga, szilárd anyag formájá-
 ban 18%-os kitermeléssel.
 Olvadáspont: $101-103^{\circ}\text{C}$.

192. példa

2-Klór-6-[(1,1-dimetil-etil)-amino]-N-etil-benz-
 amid

99,1 g (625 mmol) 2-klór-6-fluor-benzaldehid és
 81,2 g (1249 mmol) NaN_3 900 ml DMSO-val készített
 elegyét lassan 75°C -ra melegítjük 2 óra hossz-
 szat.

A reakció-hőmérsékletet ezután 100°C -ra növeljük, és
 a klór-antranil-képződés teljessé válását, amely körülbe-
 lül 3 óra alatt megy végbe, az aromás tartomány
 ^1H -NMR-analízisével mutatjuk ki. A sötét oldatot meg-
 osztjuk víz (2 liter) és éter között, és utána celiten át-
 szűrjük annak érdekében, hogy megtörjük az emulziót.
 A vizes réteget további éterrel extraháljuk, utána a szer-
 ves kivonatokat egyesítjük, vízzel mossuk, MgSO_4 fe-
 lett szárítjuk, betöményítjük és golyóshűtő alkalmazása
 közben desztilláljuk. Ily módon 81,65 g klór-antranilt
 kapunk világossárga, szilárd anyag formájában 85%-os
 kitermeléssel.

Olvadáspont: $45-47^{\circ}\text{C}$.

81,65 g (532 mmol) ily módon előállított klór-
 antranil és 43,4 g (586 mmol) terc-butanol elegyét mele-
 gítjük az oldódás elősegítése érdekében, utána az olda-
 tot jeges vizes fürdőben hűtjük, és közben hozzáadunk
 70%-os perklórsavat olyan ütemben, hogy a reak-
 ció-hőmérsékletet $\leq 35^{\circ}\text{C}$ -on tartsuk. A hozzáadás befe-
 jezése után a hideg fürdőt eltávolítjuk, és a reakciót
 folytatódni hagyjuk exoterm formában körülbelül 1 óra
 hosszát, miközben a csapadék képződik. A keletkező
 elegyet 2 óra után jeges vizes fürdővel hűtjük és 100 ml
 éterben szuszpendáljuk. A sókat szűrővel összegyűjt-
 jük, száraz éterrel mossuk és vákuumban szárítjuk. Ily
 módon 155,91 g N-terc-butil-klór-antranilium-per-
 klórátot kapunk halványsárga, szilárd anyag formájá-
 ban 95%-os kitermeléssel.

155,91 g (503 mmol) ily módon kapott N-terc-butil-
 klór-antranilium-perklórátot Gooch-tubing útján egy
 adagban hozzáadunk 152,7 g (1509 mmol) Et_3N 1 liter
 CH_2Cl_2 -dal készített jeges vízzel hűtött oldatához. A ke-
 letkező borostyánsárga színű oldatot szobahőmérsékle-
 ten keverjük 30 percig, utána kis térfogatra betöményít-
 jük, 500 ml száraz éterrel hígítjuk, szűrjük a sók eltávo-
 lítása érdekében és betöményítjük. Ily módon 101,11 g
 kívánt β -laktámot kapunk aranyszínű olaj formájában
 96%-os kitermeléssel.

A kapott 101,11 g (483 mmol) β -laktám 100 ml éter-
 rel készített oldatát cseppenként hozzáadjuk 465 g
 (7233 mmol) 70%-os vizes EtNH_2 oldatához, amelyet
 jeges vízzel hűtünk, és közben a belső hőmérsékletet
 $\leq -20^{\circ}\text{C}$ -on tartjuk. A keletkező elegyet 30 percig szo-
 bahőmérsékleten keverjük, utána vízzel hígítjuk és éter-
 rel háromszor extraháljuk. Az egyesített szerves kivona-
 tokat MgSO_4 felett szárítjuk, kis térfogatra betöményít-
 jük és utána 1 liter hexánban feliszapoljuk, majd szűr-
 jük. Ily módon 111,75 g cím szerinti vegyületet kapunk
 fehér színű, szilárd anyag formájában 91%-os kiterme-
 léssel.

Olvadáspont: $139-140^{\circ}\text{C}$.

193. példa

2-Klór-N-etil-4-formil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

5,0 g (21,2 mmol) 2-klór-4-benzoészav és 5,0 ml
 (23,7 mmol) hexametil-diszilázán elegyét 135°C -on
 melegítjük 3 óra hosszát. Utána az elegyet vákuumban
 desztilláljuk, és így 6,32 g O-(trimetil-szilil)-2-klór-4-
 bróm-benzoátot kapunk szintelen olajként 97%-os kiter-
 meléssel.

3,25 ml (8,13 mmol) 2,5 mólos n-butil-lítiumot he-
xános oldatként hozzáadunk 1,20 g (8,5 mmol) 2,2,6,6-
tetrametil-piperidin 6 ml THF-fel készített oldatához,
amelyet szárazjég/aceton eleggyel hűtünk. Az oldatot
–78 °C-on keverjük 15 percig, utána –100 °C-ra hűtjük
éter/cseppfolyós nitrogén eleggyel és 2,00 g (6,5 mmol)
O-(trimetil-szilil)-2-klór-4-bróm-benzoát 6 ml THF-fel
készített oldatát csepegtetjük hozzá lassú ütemben, mi-
közben a belső reakció-hőmérsékletet ≤–95 °C-on tart-
juk. A keletkezett reakcióelegyet –100 °C-on keverjük
15 percig, utána híg, vizes citromsavoldatba öntjük és
éterrel kétszer extraháljuk. Az egyesített szerves kivona-
tokat MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük, így
nyers 2-klór-4-bróm-6-(trimetil-szilil)-benzoesavat ka-
punk aranyszínű olaj formájában.

A 2-klór-4-bróm-6-(trimetil-szilil)-benzoesavat
3 ml (41,1 mmol) tionil-kloriddal hígítjuk és melegít-
jük. A gázfejlődés megszűnése után az oldatot betömé-
nyítjük és toluolból kétszer sztrippeljük vákuumban a
tionil-klorid-felesleg eltávolítása céljából. A visszama-
radó sötét olajat 12 ml toluolban oldjuk, utána 2,2 g
(19,5 mmol) k. példa szerinti vegyületet adunk hozzá,
és az elegyet 100 °C-on melegítjük addig, ameddig a
reakció teljessé válik, amelyet GLC-vel állapítunk meg.
A keletkező elegyet 0 °C-ra hűtjük, és egy adag-
ban hozzáadunk 1,32 g (13,0 mmol) Et₃N-t, utána pe-
dig 0,62 g (19,4 mmol) metanolt csepegtetünk hozzá
1 ml toluolban. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre
melegítjük, és a befejezést GLC-vel állapítjuk meg. Az
elegyet ezután éterrel hígítjuk, telített, vizes NaHCO₃-
oldattal extraháljuk, betöményítjük, és a maradékot he-
xánban oldjuk. A hexános oldatot –78 °C-ra hűtjük és
szűrjük az oldhatatlan részek eltávolítása végett, majd a
szűrletet betöményítjük és RC-vel tisztítjuk, az eluálást
1:49 térfogatarányú EtOAc/hexán eleggyel végezzük.
Ily módon 820 mg N-etil-N-(1-metoxi-2,2-dimetil-propil)-
2-klór-4-bróm-6-(trimetil-szilil)-benzamidot ka-
punk sárga színű olaj formájában.

820 mg (1,89 mmol) N-etil-N-(1-metoxi-2,2-
dimetil-propil)-2-klór-4-bróm-6-(trimetil-szilil)-benz-
amid 2 ml THF-fel készített oldatát cseppenként hozzá-
adjuk 1 ml (2,5 mmol) 2,5 mólos n-butil-lítium 2 ml
THF-fel készített és szárazjég/aceton eleggyel hűtött ol-
datát. A keletkező vörös színű oldatot –78 °C-on kever-
jük 15 percig, utána 500 ml (6,5 mmol) DMF-et adunk
az oldathoz egy adagban, majd 5 perc elteltével a reak-
cióelegyet telített, vizes NaHCO₃-oldatba öntjük és éter-
rel kétszer extraháljuk. Az egyesített szerves kivonato-
kat MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük, ezután en-
nek a védett amidnak 5 ml acetonnal készített oldatát
6 normál HCl-oldattal terheljük és éjszakán át keverjük
szobahőmérsékleten. A keletkező elegyet telített, vizes
NaHCO₃-oldatba öntjük, éterrel kétszer extraháljuk, a
szerves kivonatokat kombináljuk és MgSO₄ felett szá-
rítjuk, betöményítjük és RC útján tisztítjuk, az eluálást
pedig 3:7 térfogatarányú EtOAc/hexán eleggyel végez-
zük. Ily módon 220 mg cím szerinti vegyületet kapunk
fehér színű, szilárd anyag formájában 40%-os kiterme-
léssel.

Olvadáspont: 95–97 °C.

194. példa

2-[(1,1-Dimetil-etil)-szulfinil]-N-etil-6-fluor-benz-
amid

2,7 g (30 mmol) 2-metil-2-propántiol, 3,17 g
(15 mmol) g. példa szerinti vegyület és 0,79 g
(33 mmol) NaH 100 ml THF-fel készített elegyét szoba-
hőmérsékleten keverjük 1 napig, majd visszafolyatás
közben ugyancsak 1 napig. Ezután 50 ml telített, vizes
NaHCO₃-oldattal megszakítjuk a reakciót, és három-
szor extraháljuk 50-50 ml EtOAc-vel. Az egyesített
szerves kivonatokat MgSO₄ felett szárítjuk, betöményít-
jük és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 1:4 térf-
ogatarányú EtOAc/hexán eleggyel végezzük. Ily módon
3,5 g 2-[2-fluor-6-(1,1-dimetil-etil-tio)-fenil]-4,4-dime-
til-2-oxazolinolint kapunk sárga színű olaj formájában
83%-os kitermeléssel.

A 6. példában ismertetett módszert követjük, és
3,5 g (12,5 mmol) 2-[2-fluor-6-(1,1-dimetil-etil-tio)-fe-
nil]-4,4-dimetil-2-oxazolinolint átalakítunk N-etil-2-fluor-
6-(1,1-dimetil-etil-tio)-benzamidá, amely fehér színű,
szilárd anyag.

Olvadáspont: 107–109 °C.

3,45 g (13,51 mmol) N-etil-2-fluor-6-(1,1-dimetil-
etil-tio)-benzamid 100 ml metanollal készített 0 °C-os
oldatát egyesítjük 8,31 g (13,51 mmol) OXONE
100 ml vízzel készített 0 °C-os oldatával. Az elegyet
2 percig keverjük, utána 100 ml 25%-os vizes meta-
biszulfittal oldatba öntjük és 3 × 100 ml éterrel extrahál-
juk. Az egyesített szerves kivonatokat telített konyhasó-
oldattal és vízzel mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk, betö-
ményítjük és etil-acetátból átkristályosítjuk. Ily módon
2,2 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szil-
árd anyag formájában 60%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 114–116 °C.

195. példa

N,N-Dietil-2-[(1,1-dimetil-etil)-szulfinil]-6-fluor-
benzamid

A cím szerinti vegyületet a 194. példában leírt mód-
szerhez hasonlóan állítjuk elő és RC-vel tisztítjuk 1:1
térfogatarányú etil-acetát/hexán elegy felhasználásával,
és így zöld színű olajat kapunk.

196. példa

N-(1-Metil-etil)-2-[(1,1-dimetil-etil)-szulfinil]-6-
fluor-benzamid

A cím szerinti vegyületet a 194. példában leírt mód-
szerhez hasonlóan állítjuk elő és éter/hexán elegyből
történő átkristályosítással tisztítjuk, és így fehér színű,
szilárd anyagot kapunk.

Olvadáspont: 120–135 °C.

197. példa

N-(2-Klór-etil)-2-fluor-6-(2-metil-fenil)-benzamid
6,4 ml (16 mmol) 2,5 mólos ciklohexános n-bu-
til-lítium-oldatot cseppenként hozzáadunk 2,74 g
(16 mmol) 2-bróm-toluol 100 ml THF-fel készített és
éter/cseppfolyós nitrogénnel hűtött oldatához, és köz-
ben a belső reakció-hőmérsékletet ≤–85 °C-on tartjuk.
A keletkező oldatot 2,93 g (16 mmol) j. példa szerinti

vegyület 25 ml THF-fel készített éter/cseppfolyós nitrogénnel hűtött oldatába kanulózzuk. A keletkező elegyet -60°C -ra melegítjük és telített, vizes NaHCO_3 -oldatba öntjük, majd 3×100 ml éterrel extraháljuk. Az egyesített szerves kivonatokat 2×25 ml vízzel mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, utána pedig HPLC-vel tisztítjuk, és az eluálást EtOAc/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 3,2 g 2-[2-fluor-6-(2-metil-fenil)]-2-oxazolin kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 78%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $65-68^{\circ}\text{C}$.

3,2 g (12,5 mmol) 2-[2-fluor-6-(2-metil-fenil)]-2-oxazolin 50 ml éterrel készített oldatába felesleges mennyiségű HCl-gázt buborékoltatunk. A keletkező elegyet éjszakán át keverjük, utána hexán hozzáadásával kikristályosítjuk, és így 2,4 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 51%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $78-81^{\circ}\text{C}$.

198. példa

N-(2-Klór-etil)-2-[(1,1-dimetil-etil)-szulfinil]-6-fluor-benzamid

0,12 g (16 mmol) LiH-t gondosan hozzáadunk 1,44 g (16 mmol) 1,1-dimetil-étán-tiol 100 ml THF-fel készített oldatához. A gázfejlődés megszűnése után 2,93 g (16 mmol) j. példa szerinti vegyületet adunk egy adagban az oldathoz. A keletkező elegyet éjszakán át visszafolyatás közben melegítjük, utána lehűtjük és megosztjuk éter és vizes, telített NaHCO_3 -oldat között. Az étert MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, utána a maradékot éterben oldjuk, és feleslegben HCl-gázt vezetünk az oldatba. A keletkező elegyet éjszakán át keverjük, utána hexán hozzáadásával megindítjuk a kristályosodást, és így 2,2 g N-(2-klór-etil)-2-fluor-6-(1,1-dimetil-etil-tio)-benzamidot kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 47%-os kitermeléssel.

2,0 g (7,0 mmol) N-(2-klór-etil)-2-fluor-6-(1,1-dimetil-etil-tio)-benzamid 50 ml metanollal készített 0°C -os oldatát egyesítjük 4,24 g (7,0 mmol) OXONE 50 ml vízzel készített 0°C -os oldatával. Az elegyet 2 percig keverjük, utána 100 ml 25%-os vizes nátrium-metabiszulfid-oldatba öntjük és éterrel 3-szor extraháljuk. Az egyesített szerves kivonatokat először telített konyhasóoldattal, utána pedig vízzel mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 7:3 térfogatarányú etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 2,1 cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 98%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $80-90^{\circ}\text{C}$.

199. példa

N-(2-Klór-etil)-2-fluor-6-(1-metil-ciklobutil)-benzamid

50 ml (10 mmol) 0,2 mólos lítium-4,4'-di(terc-butil)-bifenil-oldatot hozzáadunk 1,04 g (10 mmol) 1-klór-1-metil-ciklobután 25 ml THF-fel készített száraz-jég/aceton eleggyel hűtött oldatához, és a belső reakció-hőmérsékletet $\leq -55^{\circ}\text{C}$ -on tartjuk. A keletkező ele-

gyet -78°C -on keverjük 30 percig és utána 1,65 g (9 mmol) j. példa szerinti vegyületet adunk hozzá egy adagban. Az elegyet 1 óra hosszat keverjük -78°C -on, utána 50 ml telített, vizes NaHCO_3 -oldatba öntjük és 3-szor extraháljuk 50-50 ml éterrel. Az egyesített szerves kivonatokat vízzel mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és RC-vel tisztítjuk. Ily módon 0,8 g 2-[2-fluor-6-(1-metil-ciklobutil)]-2-oxazolin kapunk szintelen olaj formájában 34%-os kitermeléssel. A keletkező elegyet éjszakán át keverjük és hexán hozzáadásával kikristályosítjuk. Ily módon 0,5 g N-(2-klór-etil)-2-fluor-6-(1-metil-ciklobutil)-benzamidot kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 62%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $108-110^{\circ}\text{C}$.

200. példa

3,6-Diklór-N-etil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

51 mmol 2,5-diklór-benzoil-kloridot és 130 ml EtNH_2 -t 70%-os vizes oldatként egyesítünk az E1. módszer szerint. Ily módon 9,4 g N-etil-2,5-diklór-benzamidot kapunk bézs színű, szilárd anyag formájában 85%-os kitermeléssel.

13 ml (19,5 mmol) 1,5 mólos LDA (Li-diizopropilamin) THF-fel készített oldatát cseppenként hozzáadjuk 2,0 g (9,2 mmol) N-etil-2,5-diklór-benzamid és 1,5 ml (11,5 mmol) TMSCl 50 ml THF-fel készített és éter/cseppfolyós nitrogén eleggyel hűtött oldatához, miközben a belső hőmérsékletet $\leq -80^{\circ}\text{C}$ -on tartjuk. A keletkező reakcióelegyet -100°C -on tartjuk 30 percig, majd megosztjuk éter és telített, vizes NaHCO_3 -oldat között. Az éteres oldatot MgSO_4 felett szárítjuk és etil-acetát/hexán elegyből kikristályosítjuk. Ily módon 1,15 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: $150-153^{\circ}\text{C}$.

201. példa

2-Klór-N-etil-N-(1-metoxi-2,2-dimetil-propil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

3,55 g (31,4 mmol) k. példa szerinti vegyület 10 ml CH_2Cl_2 -dal készített oldatát cseppenként hozzáadjuk 5,0 g (28,6 mmol) 2-klór-benzoil-klorid 20 ml CH_2Cl_2 -dal készített és jéggel hűtött oldatához. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten melegítjük 10-15 percig exoterm reakcióban. A keletkező oldatot jeges vizes fürdőben hűtjük és befecskendezünk 3,0 g (29,6 mmol) Et_3N -t, utána pedig cseppenként hozzáadunk 1,83 g (57,2 mmol) MeOH-t. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre engedjük felmelegedni, és a reakció befejeződését GLC-vel mutatjuk ki, utána éterrel hígítjuk és telített, vizes NaHCO_3 -oldattal extraháljuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, majd golyóshűtő alkalmazása közben vákuumban desztilláljuk. Ily módon 7,54 g N-etil-N-(1-metoxi-2,2-dimetil-propil)-2-klór-benzamidot kapunk szintelen olaj formájában 93%-os kitermeléssel.

5,33 ml (4,59 mmol) 1,3 mólos ciklohexános szek-butil-lítium-oldatot hozzáadunk 639 ml (4,23 mmol) TMEDA és 1,0 g (3,53 mmol) N-etil-N-(1-metoxi-2,2-dimetil-propil)-2-klór-benzamid 7 ml THF-fel készített

és szárazjég/aceton eleggyel hűtött oldatához. A keletkező elegyet -78°C -on keverjük 45 percig, utána 671 ml (5,29 mmol) TMSCl -t adunk hozzá egyetlen adagban. A reakcióelegyet 0°C -ra engedjük felmelegedni, majd megosztjuk éter és 10%-os HCl -oldat között. Az éteres oldatot ezután telített, vizes NaHCO_3 -oldattal extraháljuk, MgSO_4 felett szárítjuk és RC -vel tisztítjuk 1:49 térfogatarányú EtOAc /hexán elegy felhasználásával. Ily módon 750 mg cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 60%-os kitermeléssel. Olvadáspont: $82-83^{\circ}\text{C}$.

202. példa

2-Klór-6-(etil-metil-fenil-szilil)-N-etil-benzamid
10,5 ml (13,6 mmol) 1,3 mólosz szek-butillítium ciklohexános oldatot hozzáadunk 1 ml (6,5 mmol) TMEDA 10 ml THF -fel készített szárazjég/acetoneleggyel hűtött oldatához, ezt követően pedig hozzácspegetjük 1,0 g (5,45 mmol) f. példa szerinti vegyület 10 ml THF -fel készített oldatát. Ezután 1,5 g (8,2 mmol) fenil-metil-vinil-klór-szilánt adunk az elegyhez, és az egészet -78°C -on keverjük 2 óra hosszat. Az elegyet 25%-os vizes citromsavoldatba öntjük, és megosztjuk EtOAc és víz között. Az EtOAc -t MgSO_4 felett szárítjuk, betöményítjük és HPLC -vel tisztítjuk, és az eluálást 1:19 térfogatarányú EtOAc /ciklohexán eleggyel végzzük. Ily módon 0,56 g fehér színű, szilárd anyagot kapunk, amelyet EtOAc /petroléter elegyből átkristályosítjuk alacsony hőmérsékleten. Ily módon 0,194 g cím szerinti vegyületet kapunk 11%-os kitermeléssel. Olvadáspont: $85-87^{\circ}\text{C}$.

203. példa

2,3-Diklór-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid
2,3-Diklór-6-(trimetil-szilil)-benzoesavat állítunk elő 2,3-diklór-benzoesavból az a. példában leírt módon 45%-os kitermeléssel 3,07 g mennyiségben fehér színű, szilárd anyagként. Olvadáspont: $117-119^{\circ}\text{C}$.

Ezt a savat a savkloriddá alakítjuk a b. példában leírt módon. A kapott savkloridot vizes etil-aminnal reagáltatjuk az E1. általános módszerben leírtak szerint, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk, amelyet hexánból átkristályosítunk, és így 0,42 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, kristályos anyagként 58%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $96-98^{\circ}\text{C}$.

204. példa

2,3-Diklór-N-(2-propenil-oxi)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A 203. példa szerint előállított savat savkloriddá alakítjuk a b. példában megadott módon. A keletkezett savkloridot vizes O-allil-hidroxiil-aminnal reagáltatjuk az E1. általános módszer szerint, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A vegyületet éter/hexán elegyből átkristályosítjuk, és így 0,68 g cím szerinti vegyülethez jutunk fehér színű, szilárd anyag formájában 86%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $92-94^{\circ}\text{C}$.

205. példa

2,3-Diklór-6-(trimetil-szilil)-benzoesav-2,2-dimetil-hidrazid

A 203. példa szerinti savat átalakítjuk savkloriddá a b. példában megadott módon. A savkloridot 1,1-dimetil-hidrazinnal reagáltatjuk az E1. általános módszer szerint, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk. Ezt a vegyületet átkristályosítjuk éter/hexán elegyből, és így 0,62 g cím szerinti vegyülethez jutunk fakófehér, kristályos anyagként 81%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $144-145^{\circ}\text{C}$.

206. példa

2-Bróm-N-(2-propenil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A d. példa szerint előállított vegyületet 3 egyenértéknyi propargil-aminnal reagáltatjuk az E1. általános módszer szerint, és a kapott nyersterméket hexánból átkristályosítjuk. Ily módon 0,55 g cím szerinti vegyületet kapunk fakófehér, tűkristályok formájában 81%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $120-121^{\circ}\text{C}$.

207. példa

N-Etil-2-jód-6-(trimetil-szilil)-benzamid

0,55–0,60 egyenértéknyi 2-jód-benzoesav-hexametil-diszilazán és 5 csepp TMSCl elegyét 135°C -on melegítjük 2–4 óra hosszat. A reakcióelegyet ezután vákuumban desztilláljuk, és így a 2-jód-benzoesav-trimetil-szilil-észtert kapjuk 95%-os kitermeléssel.

1,1 egyenértéknyi 2,2,6,6-tetrametil-piperidin THF -fel készített oldatához -78°C -on cseppenként hozzáadunk 1,1 egyenértéknyi 1,6 mólosz hexános butillítium-oldatot. A reakcióelegyet jeges fürdőre (0°C) helyezzük 1 órára, és utána -78°C -ra hűtjük. Ezt követően cseppenként hozzáadjuk a fenti módon előállított trimetil-szilil-benzoátot, és az elegyet -78°C -on keverjük 10–90 percig. A reakciót telített, vizes citromsavoldattal megállítjuk, és a reakcióelegyet extraháljuk éterrel. Az éteres rétegeket 0,5 normál NaOH -oldattal extraháljuk, és a bázisos, vizes réteget megsavanyítjuk 2 normál HCl -oldattal és éterrel extraháljuk. Az egyesített szerves kivonatokat telített konyhasóoldattal moszuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon nyers 2-jód-6-(trimetil-szilil)-benzoesavat kapunk. A nyersterméket hexánból történő átkristályosítással tisztítjuk, és így 3,62 g fehér színű, tűkristályokat kapunk 75%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $126-133^{\circ}\text{C}$.

Ezt a savat savkloriddá alakítjuk a b. példa szerinti módszerrel. A savkloridot 70%-os vizes etil-aminnal reagáltatjuk az E1. módszer szerint, és így a cím szerinti vegyülethez jutunk. A vegyületet hexánból átkristályosítjuk, és így 0,48 g cím szerinti vegyülethez jutunk 88%-os kitermeléssel.

208. példa

2-Jód-N-2-propenil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A 207. példa szerint készített savat 3 egyenértéknyi propargil-aminnal reagáltatjuk az E1. módszer szerint, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A vegyületet he-

xánból átkristályosítjuk, és így 0,48 g cím szerinti vegyülethez jutunk fakófehér, szilárd anyag formájában 85%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 109–111 °C.

209. példa

N-Ciklopropil-2-jód-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A 207. példa szerint előállított savkloridot 3 egyenértéknyi ciklopropil-aminnal reagáltatjuk az E1. módszer szerint, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk, amelyet hexánból történő átkristályosítással tisztítunk, és így 0,49 g cím szerinti vegyülethez jutunk fehér színű tűkristályok formájában 87%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 162–164 °C.

210. példa

2-[(Bróm-metil)-dimetil-szilil]-6-klór-N-etil-benzamid

1,28 g (5 mmol) 45. példa szerint előállított vegyület 30 ml THF-fel készített oldatához –78 °C-on hozzáadunk 6,5 ml (11 mmol) 1,7 mólos pentános terc-butillítium-oldatot, amely 2,2 egyenértéknek felel meg, oly módon, hogy a hőmérséklet –70 °C-nál kisebb legyen. A reakcióelegyet –78 °C-on keverjük 1,5 óra hosszat, és 0,52 ml (6,0 mmol, 1,2 egyenérték) etilén-dibromidot adunk hozzá. A reakcióelegyet 15 percig keverjük –78 °C-on, és a szokásos módon feldolgozzuk. A nyers-terméket RC-vel tisztítjuk és vizes metanolból átkristályosítjuk. Ily módon 0,30 g fehér színű tűkristályokat kapunk 18%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 98–99 °C.

211. példa

[2-Klór-6-(trimetil-szilil)-benzoil]-etil-karbamid-sav-1,1-dimetil-etil-észter

3,83 g (15 mmol) 45. példa szerinti vegyület és 3,60 g (16,5 mmol) di(terc-butil)-karbonát acetonitrillel készített oldatához hozzáadunk 0,18 g (1,5 mmol) 4-(dimetil-amino)-piridint. Az oldatot szobahőmérsékleten keverjük 1 napig, további 3,60 g di(terc-butil)-karbonátot adunk hozzá, és a keverést 3 napig folytatjuk. Ezt követően további 3,60 g di(terc-butil)-karbonátot adunk az elegyhez, és az egészet éjszakán át keverjük, majd betöményítjük. A maradékot étterrel hígítjuk, telített citromsavval, telített NaHCO₃-oldattal és konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk, majd betöményítjük. Ily módon a cím szerinti vegyületet kapjuk, amelyet gyorskromatográfiás úton tisztítunk etil-acetát/hexán elegy felhasználásával, és hexánból átkristályosítjuk a terméket –78 °C-on. Ily módon 2,65 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 50%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 51–52 °C.

212. példa

2-Klór-N-etil-6-(etil-dimetil-szilil)-benzamid

1,28 g (5 mmol) 45. példa szerinti vegyület és 0,91 ml (6,0 mmol, 1,2 egyenérték) THF-fel készített oldatához –78 °C-on hozzáadunk 7,1 ml (12 mmol, 2,4 egyenérték) 1,7 mólos pentános terc-butillítium-

oldatot úgy, hogy a hőmérséklet –70 °C alatt maradjon. A reakcióelegyet –78 °C-on keverjük 2 óra hosszat, és utána hozzáadunk 0,44 ml (7,0 mmol, 1,4 egyenérték) metil-jodidot. A reakcióelegyet 15 percig keverjük –78 °C-on, és utána a szokásos módon feldolgozzuk. A nyers-terméket egyenértéknyi metanolból, utána pedig hexánból átkristályosítjuk, és így 0,62 g fehér színű kristályokat kapunk 46%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 94–95 °C.

213. példa

2-Klór-N-etil-5-(trimetil-szilil)-benzamid

2-Bróm-5-klór-benzoésavat átalakítunk savkloriddá a b. példában leírt módon. A savkloridot 70%-os vizes etil-aminnal reagáltatjuk az E1. módszer szerint, és így az amidot kapjuk. A terméket metil-ciklohexán/etil-acetát elegyből átkristályosítjuk, és így 4,69 g 2-bróm-5-klór-N-etil-benzamidot kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 75%-os hozammal.

Olvadáspont: 98–99 °C.

1,05 g (4,0 mmol) ily módon kapott amid 20 ml THF-fel készített oldatához –78 °C-on hozzáadunk 5,5 ml (8,8 mmol, 2,2 egyenérték) hexános n-butillítium-oldatot cseppenként olyan módon, hogy a hőmérséklet –70 °C alatt maradjon. A sárga színű oldatot –78 °C-on keverjük 30 percig, és cseppenként hozzáadunk 0,61 ml (4,8 mmol, 1,2 egyenérték) TMSCl-t. Az oldatot –78 °C-on keverjük 45 percig, és utána szokásos módon feldolgozzuk. A nyers-terméket RC-vel tisztítjuk etil-acetát/hexán elegy felhasználásával, és hexánból átkristályosítjuk. Ily módon a cím szerinti vegyületet kapjuk 0,27 g mennyiségben 26%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 104–105 °C.

214. példa

N-Etil-5-nitro-2-(trimetil-szilil)-benzamid

1,10 g (5 mmol) 49. példa szerinti amid 50 ml CH₂Cl₂-dal készített oldatához cseppenként hozzáadjuk 2 perc leforgása alatt és 0 °C-on 0,95 ml (15 mmol) 70%-os salétromsav és 5 ml tömény kénsav hideg elegyét. Az elegyet 0 °C-on keverjük 10 percig, és utána jégre öntjük, majd etil-acetáttal extraháljuk. A szerves rétegeket egyesítjük, telített konyhasóoldattal, telített NaHCO₃-oldattal és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 2,68 g (101%) szilárd anyagot kapunk, amely 2:1 arányban 5-nitro- és 3-nitroizomerből áll. A cím szerinti vegyületet RC-vel kapjuk etil-acetát/hexán elegy felhasználása mellett 60% kitermeléssel fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 100–102 °C.

215. példa

6-Klór-N-etil-3-nitro-2-(trimetil-szilil)-benzamid

1,28 g (5 mmol) 45. példa szerinti vegyület 20 ml CH₂Cl₂-dal készített oldatához 0 °C-on cseppenként hozzáadjuk 0,64 ml (10 mmol) 70%-os salétromsav és 5 ml tömény kénsav hideg elegyét. Az elegyet 0 °C-on keverjük 10 percig, és utána jégre öntjük. Az elegyet

éterrel extraháljuk, az egyesített szerves rétegeket telített NaHCO_3 -tal és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, így módon 1,52 g (101%) szilárd anyagot kapunk. A cím szerinti vegyületet etil-acetát/hexán elegyből történő átkristályosítással kapjuk 83% mennyiségben szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 147–148 °C.

216. példa

2-Klór-N-etil-3-nitro-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A 215. példánál kapott anyalúgokat RC-vel tisztítjuk etil-acetát/hexán elegy felhasználása mellett, és így 0,11 g cím szerinti vegyületet kapunk 7% kitermeléssel fehér színű, szilárd anyag alakjában, amelyet etil-acetát/hexán elegyből átkristályosítunk. Így módon tiszta, cím szerinti vegyülethez jutunk.

Olvadáspont: 126–127 °C.

217. példa

5-Amino-N-etil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

2,67 g (10 mmol) 214. példa szerinti nyersamid 50 ml etanollal készített oldatát 0,3 g 10%-os palládium/szénnel hidrogénezünk 0,35 MPa nyomáson 3 óra hosszat. A katalizátort celiten történő átszűrőssel eltávolítjuk, és az oldatot betöményítjük. A nyersterméket RC-vel tisztítjuk etil-acetát/hexán felhasználása mellett, és etil-acetát/hexán elegyből átkristályosítjuk. Így módon 0,64 g cím szerinti vegyületet kapunk 27%-os kitermeléssel, amely fehér színű, szilárd anyag.

Olvadáspont: 143–145 °C.

218. példa

3-Klór-N-etil-2-fluor-6-(trimetil-szilil)-benzamid

11,66 g 3-klór-2-fluor-benzoesav-trimetil-szilil-észtert állítunk elő 84%-os kitermeléssel a 207. példában leírt módszer segítségével, amelyből 2,47 g-ot átalakítunk 0,45 g 3-klór-2-fluor-6-(trimetil-szilil)-benzoesavvá 18%-os kitermeléssel a 207. példában leírt módszer felhasználásával. A nyersterméket átalakítjuk savkloriddá a b. példa szerinti módszerrel. A savkloridot 70%-os vizes etil-amminal reagáltatjuk az E1. általános módszer felhasználásával, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk, amelyet gyorskromatográfiás módszerrel tisztítunk etil-acetát/hexán elegy segítségével, utána pentánból átkristályosítjuk, és így 84 mg cím szerinti vegyületet kapunk fakófehér, szilárd anyag alakjában 18%-os hozammal.

Olvadáspont: 96–97 °C.

219. példa

2-Klór-N-etil-3-metoxi-6-(trimetil-szilil)-benzamid

2-Bróm-5-metoxi-benzoesavat átalakítunk savkloriddá a b. példa szerinti módszerrel. A savkloridot 70%-os etil-amminal reagáltatjuk az E1. általános módszer felhasználásával. Így módon 24,44 g 2-klór-N-etil-3-metoxi-benzamidot kapunk 95%-os kitermeléssel.

2,58 g (10 mmol) ily módon előállított amidot feloldunk 5 ml tömény kénsavban, és adagonként hozzáadunk 1,47 g (11 mmol) N-klór-szukcinimidet 15 perc alatt. Az elegyet 2 óra hosszat keverjük és utána jeges

vízbe öntjük. Az elegyet etil-acetáttal extraháljuk, 1,25 normál NaOH-oldattal, telített nátrium-szulfát-oldattal és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, így fehér színű, szilárd anyagot kapunk. A nyersterméket etil-acetát/hexán elegyből történő átkristályosítással tisztítjuk, és így 1,92 g 6-bróm-2-klór-N-etil-3-metoxi-benzamidot kapunk fehér színű tűkristályok formájában 66%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 181–182 °C.

10 0,58 g (2,0 mmol) ily módon előállított amid 20 ml THF-fel készített oldatához –78 °C-on hozzáadunk 2,8 ml (4,4 mmol) 1,6 mólos hexános n-butil-lítium-oldatot. A reakcióelegyet 1 óra hosszat keverjük –78 °C-on, utána –30 °C-ra engedjük felmelegedni és utána –78 °C-ra hűtjük. Ezután 0,30 ml (2,4 mmol) TMSCl -t adunk az elegyhez, és az egészet –30 °C-ra engedjük felmelegedni, majd a szokásos módon feldolgozzuk. A nyersterméket RC-vel tisztítjuk etil-acetát/hexán elegy felhasználása közben, és hexánból átkristályosítjuk. Így módon a cím szerinti vegyületet kapjuk fakófehér, szilárd anyag formájában 45 mg mennyiségben, amely 4%-os kitermelésnek felel meg.

Olvadáspont: 136–137 °C.

220. példa

3-Bróm-2-klór-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

0,79 g (2,2 mmol) 201. példa szerinti vegyület és 0,44 ml (2,9 mmol) TMEDA 20 ml THF-fel készített oldatához –78 °C-on hozzáadunk 2,3 ml (2,9 mmol) 0,86 mólos ciklohexános szek-butil-lítium-oldatot. A reakcióelegyet –78 °C-on keverjük 30 percig, és hozzáadunk 0,26 ml (3,0 mmol) 1,2-dibrom-metánt. A reakcióelegyet 15 percig keverjük –78 °C-on, és hozzáadunk telített NaHCO_3 -oldatot. Az elegyet éterrel extraháljuk, telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Így módon sárga színű olajat kapunk, amelyet 30 ml aceton és 15 ml 6 normál HCl-oldat elegyében oldunk, és az oldatot éjszakán át keverjük, utána pedig betöményítjük. A maradékot éterrel extraháljuk, a szerves rétegeket telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, így a cím szerinti vegyületet kapjuk átlátszó olaj formájában. A nyersterméket RC-vel tisztítjuk etil-acetát/hexán elegy felhasználásával, és pentánból –78 °C-on átkristályosítjuk. Így módon 76 mg fehér színű, szilárd terméket kapunk 10%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 105–106 °C.

221. példa

50 N-Etil-2-fenil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

2-Fenil-benzoesavat átalakítunk kloriddá a b. példában leírt módszerrel. A savkloridot 70%-os vizes etil-amin-oldattal reagáltatjuk az E1. általános módszer szerint, és így 10,59 g N-etil-2-fenil-benzamidot állítunk elő 94%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 77–79 °C.

2,25 g (10 mmol) amidot és 1,2 egyenértéknyi TMEDA-t összekeverünk THF-ben, és az elegyet –78 °C-ra hűtjük, majd hozzáadunk 2,2 egyenértéknyi 1,3 mólos szek-butil-lítiumot cseppenként. A keletkező

reakcióelegyet -78°C -on keverjük 30 percig, és csepenként hozzáadunk 1,2 egyenértéknyi TMSCl -t. A reakcióelegyet -78°C -on keverjük 30 percig, és utána -30°C -ra engedjük felmelegedni, majd szokásos módon feldolgozzuk. A nyersterméket gyorskromatográfiás úton tisztítjuk és hexánból átkristályosítjuk. Ily módon 1,15 g cím szerinti vegyületet kapunk 39%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $159-160^{\circ}\text{C}$.

222. példa

5-(Dimetil-amino)-N-etil-N-(1-metoxi-2,2-dimetil-propil)-2-(trimetil-szilil)-benzamid

0,72 g (2,0 mmol) 201. példa szerinti vegyület és 1,20 ml (8,0 mmol) TMEDA 30 ml THF -fel készített oldatát -78°C -on 5,6 ml (9,6 mmol) 1,7 mólos pentános terc-butil-lítium-oldattal kezeljük, és lassan -20°C -ra engedjük felmelegedni 4 óra alatt. A reakciót 0,86 ml (10 mmol) 1,2-diklór-metánnal megállítjuk, a reakcióelegyet telített NaHCO_3 -oldattal hígítjuk, éterrel extraháljuk, a szerves rétegeket telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyersterméket RC -vel tisztítjuk etil-acetát/hexán elegy felhasználásával, és pentánból átkristályosítjuk -78°C -on. Ily módon a cím szerinti vegyületet kapjuk fehér színű, szilárd anyag formájában 0,14 g mennyiségben, amely 20%-os kitermelésnek felel meg.

Olvadáspont: $96-98^{\circ}\text{C}$.

223. példa

2-Klór-N-etil-3-formil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A 230. példa szerinti módszer szerint járunk el, de 2 egyenértéknyi DMF -et használunk metil-jodid helyett, így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyersterméket etil-acetát/hexán elegyből átkristályosítjuk, és így 1,16 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű tűkristályok formájában 82%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $140-142^{\circ}\text{C}$.

224. példa

2-Klór-3-(difluor-metil)-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

0,26 g (0,92 mmol) 223. példa szerinti vegyület 10 ml CH_2Cl_2 -dal készített oldatát 0°C -on kezeljük 0,2 ml (0,92 mmol) DAST -tal, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 22 óra hosszat. A reakcióelegyet ezután vízbe öntjük, éterrel extraháljuk, a szerves rétegeket telített NaHCO_3 -oldattal és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyersterméket átkristályosítjuk hexánból, és így 0,20 g cím szerinti vegyülethez jutunk fákófehér, kristályos terméként 70%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $120-121^{\circ}\text{C}$.

225. példa

N-Etil-5-(trifluor-metil)-2-(trimetil-szilil)-benzamid

3-(Trifluor-metil)-benzoesavat átalakítunk savkloridra a b. példánál leírt módszerrel. A savkloridot 70%-

os vizes etil-aminnal reagáltatjuk az E1. általános módszer felhasználásával, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A terméket hexánból átkristályosítjuk, és így 2,24 g N-etil-3-(trifluor-metil)-benzamidhoz jutunk fehér színű tűkristályok formájában 19%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $98-99^{\circ}\text{C}$.

Ezt az amidot 1,3 egyenértéknyi TMSCl -lel reagáltatjuk a 221. példában leírt módon, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyersterméket RC -vel tisztítjuk etil-acetát/hexán elegy felhasználásával, és pentánból átkristályosítjuk -78°C -on. Ily módon 0,14 g cím szerinti terméket kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 5%-os kitermeléssel.

15 Olváspont: $101-102^{\circ}\text{C}$.

226. példa

5-(Dimetil-amino)-N-etil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

0,31 g (0,85 mmol) 222. példa szerinti vegyületet feloldunk 20 ml CH_2Cl_2 -ban, és az oldatot 2,1 ml (15 mmol) jódt-trimetil-szilánnal kezeljük fóliával letakart lombikban. A reakcióelegyet 2 óra hosszat keverjük, és utána telített NaHCO_3 -oldat hozzáadásával megállítjuk a reakciót. Az elegyet éterrel extraháljuk, a szerves rétegeket telített konyhasóoldattal és telített nátrium-biszulfit-oldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyersterméket RC -vel tisztítjuk etil-acetát/hexán alkalmazása közben, és hexánból átkristályosítjuk. Ily módon 68 mg cím szerinti vegyülethez jutunk 5%-os kitermeléssel. A termék fehér színű, szilárd anyag.

Olvadáspont: $141-143^{\circ}\text{C}$.

227. példa

2-Klór-N-etil-3-(hidroximetil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

50 mg (1,2 mmol) nátrium-bór-hidrid 20 ml etanolal készített oldatához hozzáadunk 0,62 g (2,2 mmol) 222. példa szerinti vegyületet. Az elegyet 45 percig keverjük, vízzel hígítjuk és kálium-dihidrogén-foszfáttal kezeljük. A keletkező elegyet etil-acetáttal extraháljuk, a szerves rétegeket telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Így a cím szerinti vegyületet kapjuk, amelyet etil-acetát/hexán elegyből átkristályosítva tisztítunk, és így 0,51 g fehér színű, kristályos anyaghoz jutunk 82%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $244-245^{\circ}\text{C}$.

228. példa

2-Klór-N-etil-3-(fluor-metil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

0,29 g (1,0 mmol) 227. példa szerinti vegyület 20 ml CH_2Cl_2 -dal készített oldatát 0,26 ml (2,0 mmol) DAST -tal kezeljük, és az elegyet 1 óra hosszat keverjük. A reakcióelegyet vízbe öntjük, éterrel extraháljuk, az éteres réteget telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyersterméket RC -vel tisztítjuk etil-acetát/he-

xán elegy felhasználása mellett, és hexánból átkristályosítjuk. Ily módon 0,20 g cím szerinti vegyületet kapunk 71%-os kitermeléssel fehér színű kristályokként. Olvadáspont: 104–105 °C.

229. példa

2-Klór-3-ciano-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid
0,28 g (1,0 mmol) 223. példa szerinti vegyület és 0,12 g (1,7 mmol) hidroxil-amin-hidroklorid 10 ml piri-dinnel készített oldatát szobahőmérsékleten keverjük 2 óra hosszat. Ezután 0,75 ml (8,0 mmol) ecetsavanhidridet adunk az oldathoz, és az egészet 100 °C-on melegítjük 1,5 óra hosszat. Az elegyet ezután betöményítjük, a maradékhoz vizet adunk, és az elegyet éterrel extraháljuk. A szerves rétegeket 0,5 normál HCl-oldattal, telített NaHCO₂-oldattal és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük, így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyerstermék-et etil-acetát/hexán elegyből való átkristályosítással tisztítjuk, és így 0,21 g fehér színű tűkristályokat kapunk 74%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 111–112 °C.

230. példa

2-Klór-N-etil-3-metil-6-(trimetil-szilil)-benzamid
A 201. példa szerinti vegyület és 1 egyenértéknyi TMEDA 1:1 térfogatarányú THF/éter eleggyel készített oldatát –100 °C-on kezeljük 2,0–2,2 egyenértéknyi 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklohexános oldatával, amelyet cseppenként adunk hozzá oly módon, hogy a hőmérséklet –95 °C alatt maradjon. A reakcióelegyet –100 °C-on keverjük 30 percig, utána hozzáadunk 2,2 egyenértéknyi metil-jodidot, és a reakcióelegyet –30 °C-ra engedjük felmelegedni, majd az elegyet szokásos módon feldolgozzuk.

A nyerstermék-et N-etil-benzamiddá hidrolizáljuk oly módon, hogy 7,5 ml/mmol dioxánban oldjuk, és hozzáadunk 2,5 ml/mmol tömény HCl-oldatot. Az elegyet szobahőmérsékleten keverjük 1,5 óra hosszat, és telített konyhasóoldatot adunk hozzá. Az elegyet éterrel extraháljuk, a szerves kivonatokat telített NaHCO₃-oldattal és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük. A nyerstermék-et tisztítjuk oly módon, hogy előbb hexánból, majd kétszer viz-es metanolból átkristályosítjuk, és így 0,18 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű tűkristályok formájában 27%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 120–122 °C.

231. példa

2-Klór-N-etil-3-(metil-tio)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A 230. példában ismertetett módon járunk el, de a metil-jodid helyett metil-metán-tioszulfonátot használunk 2,2 egyenértéknyi mennyiségben, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyerstermék-et etil-acetát/hexán elegyből való átkristályosítással tisztítjuk, és így 1,12 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű tűkristályok formájában 74%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 137–139 °C.

232. példa

3-Bróm-6-klór-N-etil-2-(trimetil-szilil)-benzamid
20 g (0,08 mol) 2-klór-5-bróm-benzoésavat 50 ml CH₂Cl₂-ban kezelünk 30 ml (0,34 mol) oxalil-kloriddal és katalitikus mennyiségű DMF-fel 2 óra hossz-szat szobahőmérsékleten. A reakcióelegyet ezután vá-kuumban betöményítjük, és így savkloridot kapunk. A savkloridot etil-aminnal reagáltatjuk az E2. mód-szer szerint, és így 2-klór-5-bróm-N-etil-benzamidhoz jutunk.

LDA képződik 1,7 ml (0,004 mol) 2,5 mólos n-butil-lítiumnak 0,6 ml (0,004 mol) diizopropil-aminhoz 10 ml THF-ben –78 °C-on történő hozzáadása esetén. Az elegyet rövid időre 0 °C-ra melegítjük és utána –78 °C-ra hűtjük, és hozzáadjuk a fenti vegyület 5 ml THF-fel készített oldatát. Ezt követően 0,5 óra hosszat –78 °C-on tartjuk az elegyet, és hozzáadunk 0,31 ml (0,0024 mol) TMSCl-t. A reakcióelegyet –40 °C-ra me-legítjük, vizes NaHCO₃-oldatba öntjük és éterrel ext-raháljuk. Az éteres kivonatot vízzel és telített konyhasó-oldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betöményít-jük. A nyerstermék-et gyorskromatográfiás módszerrel tisztítjuk 0–15% etil-acetát/hexán elegy felhasználásá-val, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk fehér színű, szilárd anyagként 0,2 g mennyiségben, amely 32%-os kitermelésnek felel meg. Olvadáspont: 155–157 °C.

233. példa

3-Amino-6-klór-N-etil-2-(trimetil-szilil)-benzamid
6,85 g (0,023 mol) 215. példa szerinti vegyület és katalitikus mennyiségű PtO₂ elegyét etanolban Parr hid-rogénezőkészülékbe visszük és 16 óra hosszat ott tart-juk. Ezután a reakcióelegyet celiten átszűrjük és betö-ményítjük. A keletkezett szilárd anyagot feloldjuk CH₂Cl₂-ban és szilikagélen háromszor átszűrjük. A szűrletet betöményítjük, és a cím szerinti vegyületet kapjuk sárga színű, szilárd anyag formájában 13%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 147–149 °C.

234. példa

2,4-Diklór-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid
5,8 g (0,027 mol) 2,4-diklór-N-benzamidot állítunk elő 92%-os kitermeléssel 4 ml (0,03 mol) 2,4-diklór-benzoil-kloridból és etil-aminból (70 tömeg% vízben) az E2. módszer alkalmazásával.

1,5 mólos LDA-t THF-ben cseppenként hozzá-adunk 2 g (0,01 mol) fenti amid és 1,5 ml (0,011 mol) TMSCl THF-fel készített és –100 °C-ra hűtött oldatá-hoz nitrogéngázlégtérben. A reakcióelegyet 30 perc el-teltével híg, vizes NaHCO₃-oldatba öntjük és éterrel extraháljuk. Az éteres kivonatot vízzel és telített kony-hasóoldattal mossuk, MgSO₄ felett szárítjuk és betömé-nyítjük. A nyerstermék-et szilikagélen átszűrjük etil-acetát/hexán eleggyel történő lépcsőzetes eluálás köz-ben és betöményítjük. Ily módon a cím szerinti vegyü-le-tet kapjuk fehér színű, szilárd anyag formájában 19%-os kitermeléssel. Olvadáspont: 101–103 °C.

235. példa

2-Klór-4-(1,1-dimetil-etil)-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

9,0 g (0,044 mol) 4-terc-butil-N-etil-benzamidot állítunk elő 97%-os kitermeléssel 9 ml (0,045 mol) 4-terc-butil-benzoil-kloridból és etil-aminból (70 tömeg% vízben) az E2. módszer felhasználásával.

41 ml (0,053 mol) 1,3 mólos ciklohexános szek-butil-lítiumot cseppenként hozzáadunk 5 g (0,024 mol) fenti amid és 4 ml (0,027 mol) TMEDA THF-fel készített és -78°C -ra hűtött oldatához nitrogéngázlégtörben. Ezután 30 perc elteltével az elegyhez hozzáadjuk 6,4 g (0,027 mol) hexaklór-etán THF-fel készített oldatát. A reakcióelegyet 0,5 óra hosszat -78°C -on tartjuk, utána -30°C -ra melegítjük és híg, vizes NaHCO_3 -oldatba öntjük, majd éterrel extraháljuk. Az éteres kivonatot vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A keletkező szilárd anyagot ciklohexánból átkristályosítjuk, és így 5 g 2-klór-4-terc-butil-N-etil-benzamidot kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

2,5 g (0,01 mol) fenti vegyület és 1,66 ml (0,011 mol) TMEDA THF-fel készített oldatához -78°C -ra történt hűtésnél nitrogéngázlégtörben hozzácsepegtetjük 17 ml (0,022 mol) 1,3 mólos szek-butil-lítium ciklohexánal készített oldatát, majd 0,5 óra elteltével hozzáadunk 1,6 ml (0,0125 mol) TMSCl -t. A reakcióelegyet -78°C -on keverjük 45 percig, utána -30°C -ra melegítjük és híg, vizes NaHCO_3 -oldatba öntjük, majd éterrel extraháljuk. Az éteres kivonatot vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A nyersterméket gyorskromatográfiás úton tisztítjuk, és az eluálást 0–10% etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon a cím szerinti vegyületet kapjuk 0,78 g mennyiségben fehér színű, szilárd anyagként 25%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $124\text{--}126^{\circ}\text{C}$.

236. példa

6-Bróm-N-etil-3-metoxi-2-(trimetil-szilil)-benzamid
2-Bróm-5-metoxi-benzoésavat savkloriddá alakítunk a b. példában leírt módon, majd a kloridot etil-amiddá alakítjuk.

1 g (0,004 mol) ily módon kapott etil-amid és 0,63 ml (0,005 mol) TMSCl 15 ml THF-fel készített oldatát -100°C -ra hűtjük nitrogéngázlégtörben, és cseppenként hozzáadunk 4,5 ml (0,009 mol) 2 mólos LDA-t. Az elegyet -78°C -on keverjük 0,5 óra hosszat és utána vizes NaHCO_3 -oldatba öntjük, majd éterrel extraháljuk. Az éteres kivonatot vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A kapott nyersterméket éterrel tritúráljuk, és a keletkező szilárd anyagot vizes etanolból átkristályosítjuk. Ily módon 100 mg fehér színű, szilárd anyagot kapunk 8%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 200°C .

237. példa

6-Klór-3-(dimetil-amino)-N-etil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

2-Klór-5-nitro-N-etil-benzamidot állítunk elő a megfelelő savból a 232. példában megadott módon. 25 g (0,11 mol) ilyen vegyület 250 ml etil-acetáttal készített oldatát 75 ml vízzel és 325 ml jégcettel együtt melegítjük, és utána hozzáadunk 25 g (0,44 mol) vasport az elegyhez. A reakció exoterm, így élénk gázfejlődést észlelünk 1 óra hosszat, jóllehet jeges fürdőben hűtjük. A gázfejlődés megszűnése után a reakcióelegyet vízbe öntjük, amely CH_2Cl_2 -ot tartalmaz, és a fennmaradó vasat szűréssel eltávolítjuk. A szűrletet CH_2Cl_2 -dal extraháljuk néhányszor, a szerves rétegeket egyesítjük, vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 12,5 g 2-klór-5-amino-N-etil-benzamidot kapunk olaj formájában 57%-os kitermeléssel.

3 g (0,015 mol) fenti amin, 3,8 g (0,028 mol) kálium-karbonát és 1,4 ml (0,022 mol) metil-jodid elegyét DMF-ben keverjük szobahőmérsékleten éjszakán át. A reakcióelegyet ezután vízbe öntjük és éterrel extraháljuk. Az éteres réteget vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon olajat kapunk, amelyet gyorskromatográfiás úton tisztítunk, és az eluálást 0–50% etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon N-etil-2-klór-5-(dimetil-amino)-benzamidot kapunk sárga színű, szilárd anyag formájában 29%-os kitermeléssel.

0,65 g (0,003 mol) fenti vegyület THF-fel készített oldatát -78°C -on keverjük nitrogéngázlégtörben, majd 1,7 mólos pentános terc-butil-lítiumot adunk hozzá. Az elegyhez 0,5 óra hosszat -78°C -on történő keverés után THF-fel készített TMSCl -oldatot adunk, és az elegyet 1 óra hosszat keverjük -78°C -on. Ezt követően a reakcióelegyet vizes NaHCO_3 -oldatba öntjük és éterrel extraháljuk. Az éteres kivonatot vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A nyersterméket hexán/ CH_2Cl_2 /etil-acetát eleggyel tritúráljuk és szűrjük. Ily módon a cím szerinti vegyületet kapjuk 0,100 g fehér színű, szilárd anyag formájában 11%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $179\text{--}180^{\circ}\text{C}$.

238. példa

2-Klór-N-etil-3-(metil-szulfonil)-6-(trimetil-szilil)-benzamid

0,30 g (1,0 mmol) 231. példa szerinti vegyület 20 ml CH_2Cl_2 -dal készített oldatához szobahőmérsékleten hozzáadunk 0,59 g (3,4 mmol) m-klór-perbenzoesavat. A reakcióelegyet 7 óra hosszat keverjük, telített NaHCO_3 -oldattal és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyersterméket etil-acetát/hexán elegyből való átkristályosítással tisztítjuk, és így 0,26 g fehér színű tűkristályokat kapunk 79%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $139\text{--}140^{\circ}\text{C}$.

239. példa

2-Klór-N-etil-3-jód-6-(trimetil-szilil)-benzamid

A 230. példa szerinti módszert követjük, a metil-jodidot azonban 2,3 egyenértéknyi 1,2-dijód-etánnal he-

lyettesítjük, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyerstermékét gyorskromatográfiával tisztítjuk etil-acetát/hexán elegy használatában, és utána vizes metanolból átkristályosítjuk. Ily módon 2,72 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű kristályok formájában 71%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 128–130 °C.

240. példa

5-(Benzoil-amino)-N-etil-2-(trimetil-szilil)-benzamid

0,118 g (0,5 mmol) 217. példa szerinti vegyület 10 ml CH_2Cl_2 -dal készített oldatához hozzáadunk 0,14 ml (1,0 mmol) trietil-amint, 70 μl (0,6 mmol) benzoi-kloridot és 12 mg 4-(dimetil-amino)-piridint. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten keverjük 16 óra hosszat, vízzel hígítjuk és etil-acetáttal extraháljuk. A kivonatot 0,04 normál HCl-dal, telített NaHCO_3 -oldattal és telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyerstermékét etil-acetát/hexán elegyből történő átkristályosítással tisztítjuk, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk pelyhes, fehér színű kristályok formájában 0,129 g mennyiségben, amely 76%-os kitermelésnek felel meg.

Olvadáspont: 185–187 °C.

241. példa

2-Klór-N-etil-3-[2-(E)-nitro-etenil]-6-(trimetil-szilil)-benzamid

0,199 g (0,7 mmol) 223. példa szerinti vegyület 5 ml metanollal készített oldatához 0 °C-on adagonként hozzáadunk 0,3 ml (5,0 mmol) nitro-metánt és 2,3 ml (5,8 mmol) 2,5 normál NaOH-oldatot 2 óra leforgása alatt. A keletkező szuszpenziót feloldjuk jeges hideg víz hozzáadásával, és ezenkívül hozzáadunk 10 ml 2 normál HCl-oldatot. A kivált csapadékot szűrővel elkülönítjük és vízzel mossuk, így nyers-, cím szerinti vegyületet kapunk. A nyerstermékét vizes metanolból való átkristályosítással tisztítjuk, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk világossárga, pelyhes, szilárd anyag formájában 60 mg mennyiségben, amely 26%-os kitermelésnek felel meg.

Olvadáspont: 104–106 °C.

242. példa

2-Klór-N-etil-3-fenil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

0,191 g (0,5 mmol) 239. példa szerinti vegyület és 23 mg (0,02 mmol) palládium-tetrakis(trifenil-foszfín) 10 ml toluóllal készített oldatához hozzáadunk 0,5 ml 2 mólos nátrium-karbonát-oldatot és 73 mg (0,6 mmol) fenil-bórsavat. Az elegyet 90 °C-on melegítjük 30 óra hosszat, adagonként hozzáadunk 20 mg katalizátort és 0,5 ml 2 mólos nátrium-karbonát-oldatot, és a melegítést 24 óra hosszat folytatjuk. A hideg reakcióelegyet CH_2Cl_2 -dal hígítjuk és 2 mólos nátrium-karbonáttal (50 ml 5 ml tömény NH_4OH -dal) mossuk. A szerves réteget MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A nyerstermékét RC-vel tisztítjuk etil-acetát/hexán elegy használatával, és hexánból átkristályosítjuk.

Ily módon a cím szerinti vegyületet kapjuk fehér színű tűkristályok formájában 98 mg mennyiségben 59%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 134–135 °C.

243. példa

3-Acetil-2-klór-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

0,284 g (1,0 mmol) 223. példa szerinti vegyület 20 ml THF-fel készített oldatához –78 °C-on hozzáadunk 3,2 ml (4,4 mmol) 1,4 mólos éteres metil-lítium-oldatot adagonként 1 óra alatt. A reakcióelegyet további 1 óra hosszat keverjük –78 °C-on, és telített citromsavoldattal megszakítjuk a reakciót. Az elegyet etil-acetáttal extraháljuk, és a szerves rétegeket telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, így a szekunder alkoholt kapjuk olaj formájában.

A nyersalkohol etil-acetátos oldatát hozzáadjuk 0,54 g (2,5 mmol) piridinium-klór-kromát 50 ml CH_2Cl_2 -dal készített szuszpenziójához. A szuszpenziót 3 napig keverjük, 100 ml étert adunk hozzá, és a szuszpenziót átszűrjük szilikagélvánkoson, majd betöményítjük, így a cím szerinti vegyületet kapjuk olaj formájában. A nyerstermékét RC-vel tisztítjuk etil-acetát/hexán elegy felhasználása közben, utána éter/hexán elegyből átkristályosítjuk, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk fehér színű tűkristályok formájában 0,126 g mennyiségben 42%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 78–80 °C.

244. példa

2-Klór-3-[(etil-amino)-karbonil]-4-(trimetil-szilil)-benzoesav-metil-észter

0,71 g (4,2 mmol) ezüst-nitrát 20 ml vízzel készített oldatához hozzáadunk 3,4 ml (8,2 mmol) 2,5 normál NaOH-oldatot, amikor is barna szuszpenzió keletkezik. Ezután 0,56 g (2,0 mmol) 223. példa szerinti aldehid 25 ml THF-fel készített oldatát adjuk az elegyhez, és az egészet szobahőmérsékleten keverjük 2 óra hosszat. Ezután az elegyet celiten átszűrjük, vízzel hígítjuk és CH_2Cl_2 -dal mossuk. A vizes oldatot megsavanyítjuk 2 normál HCl-oldattal, és CH_2Cl_2 -dal extraháljuk. A szerves rétegeket telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. Ily módon a karbonsavat kapjuk fehér színű, szilárd anyag formájában 0,57 g mennyiségben 95%-os kitermeléssel.

A karbonsavat átalakítjuk savkloridra a b. példában ismertetett módszerrel.

0,48 mmol savklorid 10 ml toluóllal készített oldatához hozzáadunk 0,139 ml (1,0 mmol) trietil-amint és 0,08 ml (2,0 mmol) metanolt. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten keverjük 16 óra hosszat, utána telített NaHCO_3 -oldattal hígítjuk és etil-acetáttal extraháljuk. A szerves rétegeket telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük, így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyerstermékét átkristályosítjuk éter/hexán elegyből –78 °C-on, és így a cím szerinti vegyülethez jutunk 0,104 g mennyiségben 69%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 103–104 °C.

245. példa

N-Etil-5-izotiocianáto-2-(trimetil-szilil)-benzamid
0,354 g (1,5 mmol) 217. példa szerinti vegyületnek
25 ml CH_2Cl_2 -dal alkotott oldatához hozzáadunk
0,35 g (1,5 mmol) 1,1'-tiokarbonil-2(1H)-piridint. Az
oldatot szobahőmérsékleten keverjük 40 percig, utána
 CH_2Cl_2 -dal hígítjuk és vízzel, majd telített konyhasóol-
dattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményít-
jük, így a cím szerinti vegyületet kapjuk. A nyersterméket
gyorskromatográfiás úton tisztítjuk CH_2Cl_2 alkalma-
zása közben, és utána hexánból átkristályosítjuk. Ily
módon a cím szerinti vegyületet kapjuk 0,336 g mennyi-
ségben fehér színű tűkristályokként 81%-os kiterme-
léssel.

Olvadáspont: 106,5–108 °C.

246. példa

N-Etil-3-nitro-2-(trimetil-szilil)-benzamid

A cím szerinti vegyületet kis mennyiségben kapjuk
a 214. példa szerinti előállításnál az RC-vel való tisztí-
tásnál etil-acetát/hexán eleggyel történő eluálás során.
A nyersterméket éter/hexán elegyből átkristályosítjuk
és 65 °C-on 6,5 Pa-on szárítjuk, és így 0,656 g cím sze-
rinti vegyülethez jutunk fehér színű tűkristályok formá-
jában 25%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 84–86 °C.

247. példa

N-Etil-2-(1,1-dimetil-etoxi)-benzamid

65,92 g (0,266 mol) 2-jód-benzoésavat, 40,5 g
(0,319 mol) oxalil-kloridot, 200 ml CH_2Cl_2 -ot és
10 csepp DMF-et együtt keverünk szobahőmérsékleten
éjszakán át. Ezután a reakcióelegyet betöményítjük, to-
luolt adunk hozzá, és az oldatot betöményítjük, így a
nyers 2-jód-benzoil-kloridot kapjuk.

A savkloridot 70%-os vizes etil-aminnal reagáltat-
juk az E1. általános módszer szerint, és így 70,80 g N-
etil-2-jód-benzamidot kapunk vörösbarna, szilárd
anyag formájában 97%-os kitermeléssel.

12,25 g (0,109 mol) kálium-terc-butoxidot feloldunk
50 ml piridinben, és 10,81 g (0,109 mol) kupro-kloridot
adunk az oldathoz. A fekete szuszpenziót szobahőmér-
sékleten keverjük 30 percig, és hozzáadunk 10,00 g
(36,4 mmol) N-etil-2-jód-benzamidot cseppenként,
20 ml piridinben oldva. Az elegyet szobahőmérsékleten
keverjük 1 óra hosszat, utána vizes ammónium-hid-
roxid-oldatba öntjük és éterrel extraháljuk. A szerves ki-
vonatokat 1 normál NaOH-oldattal és telített konyhasó-
oldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményít-
jük, így barna színű, félszilárd anyagot kapunk. A nyers-
terméket gyorskromatográfiás úton tisztítjuk etil-ace-
tát/hexán elegy felhasználásával, és így a cím szerinti ve-
gyületet kapjuk 2,36 g mennyiségben világossárga, szil-
árd anyag formájában 29%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 34,5–36 °C.

248. és 249. példa

248. példa

N-Etil-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

249. példa

N-Etil-3,5-bisz(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

a) 20 g 2-tiofénkarbonsav és 30 ml tionil-klorid ele-
gyét visszafolyatás közben melegítjük 2,5 óra hosszat,
utána lehűtjük és betöményítjük vákuumban. Ily mó-
don 21 g nyers 2-tiofénkarbonsav-kloridot kapunk bo-
rostyánsárga színű olaj formájában.

b) 7,3 g (50 mmol) 2-tiofénkarbonsav-klorid 30 ml
 CH_2Cl_2 -dal készített oldatát hozzáadunk 11 g 70%-os
vizes etil-aminhoz –5 °C-on, és a keletkező oldatot
szobahőmérsékleten keverjük 18 óra hosszat, majd ví-
zet adunk hozzá. A szerves réteget elkülönítjük, ví-
zel és telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és be-
töményítjük. A maradékot gyorskromatográfiásan tisz-
títjuk 25% etil-acetát/hexán elegy felhasználása mel-
lett, és így 6,4 g N-etil-2-tiofénkarboxamidot kapunk
fehér színű, szilárd anyag formájában 83,1%-os kiter-
meléssel.

Olvadáspont: 75–78 °C.

c) 18 ml 2,5 mólos hexános n-butillítium-oldatot
cseppenként hozzáadunk 3,1 g (20 mmol) N-etil-2-
tiofénkarboxamid 50 ml THF-fel készített oldatához
–65 °C alatti hőmérsékleten pozitív nitrogéngázlég-
körben, és a keletkező oldatot –70 °C-on keverjük
45 percig. Ezután 9 ml TMSCl -t adunk lassú ütemben
–60 °C alatti hőmérsékleten az oldathoz, és a keverést
folytatjuk –60 °C alatti hőmérsékleten 15 percig. Az ol-
datot 0 °C-ra engedjük felmelegedni, utána vízbe önt-
jük és CH_2Cl_2 -dal extraháljuk. A szerves réteget elkülö-
nítjük, telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és be-
töményítjük, majd gyorskromatográfiás módszerrel tisz-
títjuk a maradékot, az eluálást pedig 5% etil-acetát/he-
xán eleggyel végezzük. Ily módon 3,1 g 248. példa sze-
rinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag for-
májában.

Olvadáspont: 81–84 °C.

Emellett 1,1 g 249. példa szerinti vegyület is kelet-
kezik szintelen olaj formájában.

$n_D^{25} = 1,5228$.

250. példa

N,N-Dietil-2,4-bisz(trimetil-szilil)-3-furánkarbox-
amid

a) 10 g (0,1 mol) diizopropil-amin 90 ml THF-fel
készített oldatához pozitív nitrogéngázlégkörben hoz-
záadunk 40 ml (0,1 mol) 2,5 mólos hexános n-butillí-
tium-oldatot –20 °C-on, és a keletkező elegyet
–20 °C alatti hőmérsékleten keverjük 0,5 óra hosszat,
utána –70 °C-ra hűtjük és hozzáadunk 5,1 g (46 mmol)
3-furánsav 50 ml THF-fel készült oldatát, miközben a
hőmérsékletet –70 °C alatt tartjuk. A hozzáadás befeje-
zése után a keverést még 1 óra hosszat folytatjuk
–70 °C-on. Ezt követően 20 ml TMSCl -t adunk
–70 °C-on a reakcióoldathoz és –70 °C-on tovább ke-
verjük 0,5 óra hosszat, majd szobahőmérsékletre en-
gedük felmelegedni, utána CH_2Cl_2 , jeges víz és 2 nor-
mál HCl-oldat elegyére öntjük. A vizes réteget elkülö-
nítjük és CH_2Cl_2 -dal extraháljuk. Az egyesített szerves
rétegeket telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk
és betöményítjük. Ily módon 2-(trimetil-szilil)-3-fu-

ránsav és 2,4-bisz(trimetil-szilil)-3-furánsav elegyét kapjuk.

b) 1,4 g 3-furánsav-kloridok [amelyeket az a) lépés savkeverékéből készítettünk], 6 ml tionil-klorid és katalitikus mennyiségű DMF elegyét a 248. a) példában leírt módon 4 g dietil-aminnal reagáltatjuk, ahogy a 248. b) példában ismertettük. A nyerselegyet kromatográfiásan tisztítjuk 10% etil-acetát/hexán elegy felhasználásával, és így 0,1 g cím szerinti vegyületet kapunk zöldes színű olajként.
 $n_D^{25}=1,4812$.

251. és 252. példa

251. példa

N-Etil-3,5-bisz(trimetil-szilil)-2-furánkarboxamid

252. példa

N-etil-3-(trimetil-szilil)-2-furánkarboxamid

A 248. és a 249. példánál leírt módszert használjuk, és 2-furánsavat 2,7 g 251. példa szerinti vegyületté alakítunk, amely fehér színű, szilárd anyag, amelynek az olvadáspontja 99–102 °C, és 1 g 252. példa szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyagként, amely 69–72 °C-on olvad.

253. példa

N-Etil-1-[(trimetil-szilil)-metil]-1H-pirrol-2-karboxamid

10 g (80 mmol) 1-metil-2-pirrolkarbonsav 25 ml oxalil-kloriddal, amely 6 csepp DMF-et tartalmaz, készített elegyét visszafolyatás közben melegítjük 1 óra hosszat, utána szobahőmérsékletre hűtjük, és a felesleges oxalil-kloridot vákuumban eltávolítjuk. A nyers savkloridot CH_2Cl_2 -ban oldjuk, és lassan hozzáadunk 40 ml 70%-os vizes etil-amint –15 °C és –10 °C közötti hőmérsékleten. A reakcióoldatot szobahőmérsékleten keverjük 1 óra hosszat, utána vízbe öntjük és CH_2Cl_2 -dal extraháljuk. A szerves oldatot telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és betöményítjük. A maradékot gyorskromatográfiásan tisztítjuk 25% etil-acetát/hexán elegy felhasználásával, és így 9,5 g kívánt terméket kapunk sárga színű, szilárd anyag formájában.

1,5 g (10 mmol) etil-amidhoz 16 ml THF-ben pozitív nitrogéngázléggörben hozzáadunk 12 ml 2,5 mólos hexános n-butil-lítiumot 30 °C körüli hőmérsékleten, és a keletkező oldatot környezeti hőmérsékleten keverjük 1 óra hosszat. Ezután 6 ml TMSCl -t adunk lassú ütemben 0 °C-on az oldathoz, és a keverést környezeti hőmérsékleten folytatjuk 1 óra hosszat. Az oldatot ezután jeges vízbe öntjük és CH_2Cl_2 -dal extraháljuk. A szerves oldatot vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és vákuumban betöményítjük. A maradékot kromatografáljuk 10% etil-acetát/hexán elegy felhasználásával, és így 0,6 g kívánt terméket kapunk narancsszínű olaj formájában.
 $n_D^{25}=1,5185$.

254. példa

5-Klór-N-etil-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

A cím szerinti vegyületet 5-klór-2-tiofénkarbonsavból állítjuk elő a 248. példában leírt módon, és így 1,5 g fehér színű, szilárd anyagot kapunk.
 Olvadáspont: 105–108 °C.

255. példa

N,N-Dietil-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

1,1 g (5 mmol) 248. példa szerinti vegyület 10 ml THF-fel készített oldatához pozitív nitrogéngázléggörben cseppenként hozzáadunk 2,4 ml 2,5 mólos hexános n-butil-lítium-oldatot –40 °C-on. Az elegyet –30 °C és –20 °C közötti hőmérsékleten keverjük 1 óra hosszat, és utána 2 g etil-jodidot csepegtetünk hozzá. A keletkező reakcióoldatot szobahőmérsékletre engedjük felmelegedni, 18 óra hosszat ezen a hőmérsékleten keverjük az oldatot, és utána víz és CH_2Cl_2 elegybe öntjük. A szerves réteget elkülönítjük, telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és betöményítjük vákuumban. A maradékot szilikagéloszlopon tisztítjuk 10% etil-acetát/hexán elegy eluálószer felhasználásával, és így 1 g cím szerinti vegyületet kapunk szintelen olaj formájában.
 $n_D^{25}=1,5218$.

256. példa

N-Etil-5-metil-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

A cím szerinti vegyületet állítjuk elő 5-metil-2-tiofénkarbonsavból a 248. példában leírt módon, és így 3,6 g fehér színű, szilárd anyagot kapunk.
 Olvadáspont: 112–115 °C.

257. példa

N-Etil-5-jód-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

A 248. példa szerint előállított vegyületet jóddal reagáltatjuk a 248. példa c) lépése szerint, és így 0,5 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.
 Olvadáspont: 85–88 °C.

258. példa

N-Etil-5-formil-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

a) 12,6 g (0,125 mol) diizopropil-aminhoz 100 ml THF-ben lassú ütemben hozzáadunk 52 ml (0,13 mol) 2,5 mólos hexános n-butil-lítiumot –40 °C-on, és az elegyet –40 °C-on keverjük 0,5 óra hosszat. Az oldatot utána –60 °C-ra hűtjük, és hozzáadjuk 12,1 g 248. példa szerinti vegyület 60 ml THF-fel készített oldatát, és a keverést tovább folytatjuk –50 °C és –60 °C közötti hőmérsékleten 1 óra hosszat. A reakcióelegyet ezután éter-szárazjég iszapra öntjük és éterrel extraháljuk. A vizes réteget tömény HCl -dal megsavanyítjuk, és CH_2Cl_2 -dal extraháljuk. A szerves réteget telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és vákuumban betöményítjük, így 5-[(etil-amino)-karbonil]-4-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarbonsavat kapunk.

b) 3,6 g (12 mmol) a) lépés szerinti sav 30 ml THF-fel készített oldatához cseppenként hozzáadunk 30 ml 1 mólos THF-fel készített diboránoldatot 0 °C-on. A hozzáadás befejezése után a reakcióelegyet szobahőmérsékleten keverjük 1 óra hosszat, utána óvatosan je-

ges vízbe öntjük és CH_2Cl_2 -vel extraháljuk. A szerves réteget telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és vákuumban betöményítjük. A nyersterméket gyorskromatográfiás úton tisztítjuk 30% etil-acetát/hexán elegy mint eluálószer felhasználásával. Ily módon 2,5 g N-etil-5-(hidroximetil)-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamidot kapunk.

c) 1,3 g (5 mmol) b) lépés szerinti vegyülethez 40 ml CH_2Cl_2 -ban, amely 1,8 g celitet tartalmaz, hozzáadunk 2,4 g piridinium-klór-kromátot, és a keletkező reakcióelegyet szobahőmérsékleten keverjük 2 óra hosszat. A CH_2Cl_2 -oldatot celiten átszűrjük, vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és vákuumban betöményítjük. A maradékot gyorskromatográfiásan tisztítjuk 10% etil-acetát/hexán elegy felhasználásával. Ily módon 1,1 g kívánt terméket kapunk világossárga, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 62–65 °C.

259. példa

N-Etil-4-(trimetil-szilil)-5-izotiazolkarboxamid

a) 5-Izotiazolkarbonsavat állítunk elő izotiazolból n-butillítium és szárazjég alkalmazása mellett a 258. példa a) lépése szerint.

b) Ezt a vegyületet a cím szerinti vegyületté alakítjuk 70%-os vizes etil-amminnal, ezt követően TMSCl -el való reakcióban a 248. példában használt módszerek segítségével, és így 0,3 g cím szerinti vegyületet kapunk sárga színű olaj formájában.

$n_D^{25} = 1,5275$.

260. példa

N-Etil-5-(metil-szulfonil)-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

A 248. példa szerinti vegyület és 5-(metil-tio)-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid 50:50 tömegarányú elegyének 3,4 g mennyiségét feloldjuk 30 ml metanolban [az utóbbi vegyületet a 248. példa szerinti vegyület és metil-metán-tioszulfonát reakciójából kapjuk a 248. példa szerinti vegyület c) lépése szerint] és 1 g (4 mmol) nátrium-perjodátot adunk az oldathoz, és a keletkező reakcióelegyet szobahőmérsékleten keverjük 18 óra hosszat. Ezután az oldószert vákuumban eltávolítjuk, és a maradékot szilikagéloszlopon kromatografáljuk 10%, 30% és 70% etil-acetát/hexán elegy eluálószer alkalmazása közben. Ily módon 1 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 71–76 °C.

261. példa

N-Etil-5-(metil-tio)-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

0,6 g 260. példa szerinti vegyület és 0,8 g NaI 10 ml acetonnal készített oldatához lassan hozzáadunk 0,4 ml trifluor-ecetsavhidridet 0 °C-on, és az elegyet 0 °C-on keverjük 1 óra hosszat. Ezután CH_2Cl_2 -ot és vizet, telített nátrium-metabiszulfidot adunk az elegyhez. A szerves réteget elkülönítjük, telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és betöményítjük. A maradékot

gyorskromatográfiás úton tisztítjuk 10% etil-acetát/hexán elegy felhasználásával. Ily módon 0,5 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag alakjában.

5 Olvadáspont: 58–61 °C.

262. példa

5-Klór-N-(2-propenil)-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

10 A cím szerinti vegyületet 5-klór-2-tiofénkarbonsavból és allil-aminból állítjuk elő, és TMSCl -el reagáltatjuk a kapott vegyületet a 248. példában leírt módon, és így 0,7 g cím szerinti vegyülethez jutunk, amely fehér színű, szilárd anyag.

15 Olvadáspont: 63–66 °C.

263. példa

5-Klór-N-(2-hidroxi-etil)-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

20 A 248. példa c) lépésében leírt módszert követjük, és 3,3 g (20 mmol) 5-klór-2-tiofénkarbonsavat THF-ben 20 ml 2,5 mólos hexános n-butillítiummal reagáltatunk, és utána 8 ml THSCl -el megállítjuk a reakciót. Ily módon nyers 5-klór-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarbonsavat kapunk.

Ezt a savat katalitikus mennyiségű DMF-fel együtt 10 ml tionil-kloridban visszafolyatás közben melegítjük 2 óra hosszat, utána szobahőmérsékletre hűtjük, és a feleslegben lévő tionil-kloridot vákuumban eltávolítjuk. A nyers savkloridot 2-amino-etanollal reagáltatjuk a 248. példa b) lépésében megadott módon, és így 0,9 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 110–114 °C.

264. példa

5-Klór-N-(2-klór-etil)-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

40 0,4 g 263. példa szerinti vegyület és 1 ml tionil-klorid 6 ml CH_2Cl_2 -dal készített oldatát visszafolyatás közben melegítjük 1 óra hosszat, utána hűtjük és jeges vízbe öntjük, majd további CH_2Cl_2 -ot adunk hozzá. A szerves réteget elkülönítjük, telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és betöményítjük. A maradékot kromatografáljuk, és az eluálást 5% etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 0,4 g kívánt terméket kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: 68–72 °C.

265. példa

5-Klór-N-{2-[(metil-szulfonil)-oxi]-etil}-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

55 0,4 g 263. példa szerinti vegyület és 0,5 ml trietilamin 10 ml CH_2Cl_2 -dal készített oldatához 0 °C-on hozzáadunk 0,2 ml metánszulfonil-kloridot, és a keletkező reakcióoldatot szobahőmérsékleten keverjük 2 óra hosszat. Ezután vizet adunk az elegyhez, és a két réteget szétválasztjuk. A szerves oldatot telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és betöményítjük. A tisztítást kromatográfiás úton végezzük 30% etil-acetát/hexán

elegy felhasználásával, és így 0,4 g terméket kapunk fehér színű, szilárd anyag alakjában.
Olvadáspont: 82–86 °C.

266. példa

5-Bróm-N-etil-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

A cím szerinti vegyületet a 248. példa szerinti vegyületből és brómból állítjuk elő a 248. példa c) lépésében megadott módon. A terméket gyorskromatográfiás úton tisztítjuk 5% etil-acetát/hexán elegy eluálószer alkalmazása közben. Ily módon 0,6 g terméket kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

267. példa

4-Bróm-N-etil-2-(trimetil-szilil)-3-tiofénkarboxamid

a) 15 g (62 mmol) 3,4-dibrom-tiofén 80 ml éterrel készített oldatához pozitív nitrogénlégtérben cseppenként hozzáadunk 75 ml 1,7 mólos pentános terc-butillítiumot –73 °C alatti hőmérsékleten, és a keletkező reakcióoldatot –78 °C-on keverjük 0,5 óra hosszat. Ezután az éteres oldatot szárászjégre öntjük és vízzel extraháljuk. A vizes oldatot éterrel mossuk és utána megsavanyítjuk tömény HCl-oldattal. A szilárd anyagot szűréssel elkülönítjük, levegőn szárítjuk, és így 9 g 4-bróm-3-tiofénkarbonsavat kapunk 70,3%-os kitermeléssel.

b) N-Etil-4-bróm-3-tiofénkarboxamidot állítunk elő 7 g (34 mmol) 4-bróm-3-tiofénkarbonsavból és 70%-os vizes etil-aminból a 248. példa a) és b) lépései szerint 64,5%-os kitermeléssel.

c) 1,9 g (8,1 mmol) ily módon kapott vegyületet THF-ben LDA-val fémmezünk (amelyet diizopropilaminból és 2,5 mólos n-butillítiumból állítunk elő a 250. példában leírt módon), és a reakciót TMSCl-lel megszakítjuk a 248. példa c) lépésében megadott módon, és így 1,1 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 44,5%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 93–96 °C.

268. példa

5-Bróm-N-etil-2-(trimetil-szilil)-3-tiofénkarboxamid

a) 7,7 g (60 mmol) 3-tiofénkarbonsav 70 ml ecetsavval készített oldatához hozzáadjuk 9,6 g bróm 50 ml ecetsavval készített oldatát szobahőmérsékleten, és az elegyet tovább keverjük szobahőmérsékleten 0,5 óra hosszat. Ezután a reakcióelegyet 600 ml jeges vízbe öntjük, a kivált csapadékot szűréssel elkülönítjük, vízzel mossuk és levegőn szárítjuk. Ily módon 7,9 g 5-bróm-3-tiofénkarbonsavat kapunk.

b) 5-bróm-N-etil-3-tiofénkarboxamidot állítunk elő 2,1 g (10 mmol) 5-bróm-3-tiofénkarbonsavból és 70%-os etil-aminból vízben a 248. példa a) és b) lépésében megadott módon 70%-os kitermeléssel.

c) 1,3 g (5,6 mmol) b) lépésben kapott vegyületet LDA-val fémmezünk (amelyet diizopropilaminból és 2,5 mólos n-butillítiumból állítunk elő hexánban a 250. példában megadott módon) és TMSCl-lel reagálta-

tunk a 248. példa c) lépésében leírt módon. Ily módon a cím szerinti vegyületet kapjuk 70,6%-os hozammal fehér színű, szilárd anyag formájában.
Olvadáspont: 96–98 °C.

5

269. példa

N-Etil-2,5-bisz(trimetil-szilil)-3-tiofénkarboxamid

5-bróm-3-tiofénkarbonsav 40 ml THF-fel készített oldatához pozitív nitrogénlégtérben hozzáadunk 9 ml 2,5 mólos n-butillítium hexános oldatot –70 °C alatti hőmérsékleten, és a keletkező reakcióoldatot –78 °C-on keverjük 1 óra hosszat. Ezután 3,6 ml TMSCl-t adunk –70 °C alatt az oldathoz, és a keverést 1 órán át folytatjuk –78 °C-on. Ezt követően az oldatot 0 °C-ra engedjük felmelegedni, utána vízbe öntjük és éterrel mossuk. A vizes réteget elkülönítjük, tömény HCl-oldattal megsavanyítjuk és CH₂Cl₂-dal extraháljuk. A szerves oldatot MgSO₄ felett szárítjuk és betöményítjük, így savkeveréket kapunk.

A savakat átalakítjuk a megfelelő etil-amidokká a 248. példa a) és b) lépéseiben megadott módon, és az elegyet gyorskromatográfiás úton tisztítjuk 10% etil-acetát/hexán eleggyel. Ily módon 0,4 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.
Olvadáspont: 106–111 °C.

25

270. példa

N-Etil-2-(trimetil-szilil)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiofén-3-karboxamid

a) 20 g (0,2 mol) ciklohexanon, 22,6 g (0,2 mol) etil-ciano-acetát és 6,8 g (0,22 mol) kén 70 ml abszolút etanollal készített elegyéhez gyorsan hozzáadunk 20 ml dietil-amint. A reakcióelegyet alkalomszerűen hűtjük vízfürdővel annak érdekében, hogy a hőmérsékletet 60 °C alatt tartjuk, és utána 30 °C és 46 °C között keverjük 2 óra hosszat. A csapadékot szűréssel elkülönítjük, levegőn szárítjuk és etanolból átkristályosítjuk. Ily módon 31 g etil-2-amino-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiofén-3-karboxilátot kapunk.

b) 14 g réz(II)-bromidhoz és 10 ml 90%-os terc-butill-nitrithez 40 ml acetonitrilben 50 °C-on adagonként hozzáadunk 11 g a) lépésben kapott amint úgy, hogy a hőmérséklet ne emelkedjék 65 °C fölé. A hozzáadás befejezése után a reakcióelegyet további 0,5 óra hosszat keverjük, majd megosztjuk víz és etil-acetát között. Az etil-acetátos oldatot ezután vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és betöményítjük. A nyersterméket kromatografáljuk 2% etil-acetát/hexán elegy felhasználásával. Ily módon 6,5 g etil-2-bróm-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiofén-3-karboxilát és etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiofén-3-karboxilát 3:1 arányú elegyét kapjuk.

5 g etil-észter és 3 g kálium-hidroxid elegyének 20 ml etanollal készített oldatát visszafolyatás közben melegítjük 2 óra hosszat, utána hűtjük, és az oldószert vákuumban eltávolítjuk. Ezt követően vizet adunk a szilárd anyaghoz, és a vizes oldatot megsavanyítjuk tömény HCl-oldattal. A keletkezett szilárd anyagot szűréssel elkülönítjük, vízzel mossuk és levegőn szárítjuk. Ily módon 3,8 g savkeveréket kapunk.

60

A két sav 3,3 g-jának és katalitikus mennyiségű DMF-nek 10 ml tionil-kloriddal készített elegyét visszafolyatás közben melegítjük 2 óra hosszat, utána lehűtjük és vákuumban betöményítjük. A nyers savkloridok elegyét feloldjuk 20 ml CH_2Cl_2 -ban, és az oldathoz hozzáadunk 20 ml 70%-os vizes etil-amin-oldatot -20°C alatti hőmérsékleten, és az elegyet szobahőmérsékleten keverjük 18 óra hosszat. A szerves réteget elkülönítjük, vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk és betöményítjük. A nyersterméket gyorskromatográfiás úton tisztítjuk 15% etil-acetát/hexán elegy felhasználásával. Ily módon 3,2 g 2-bróm-N-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiofén-3-karboxamidot és 0,4 g N-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiofénkarboxamidot kapunk.

c) A 2-brómvegyületet TMSCl-lel reagáltatjuk a 248. példa c) lépésében megadott módon. Az elegyet oszlopkromatográfiás úton tisztítjuk 12% etil-acetát/hexán elegy felhasználásával, és így 1,1 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: $107-112^\circ\text{C}$.

271. példa

4,5-Dimetil-N-etil-2-(trimetil-szilil)-3-tiofénkarboxamid

A 270. példa szerinti vegyület szintézisére használt módszereket alkalmazzuk, és metil-etil-keeton-vegyületből indulunk ki, így a cím szerinti vegyületet kapjuk fehér színű, szilárd anyagként, amelynek az olvadáspontja $90-94^\circ\text{C}$.

272. példa

N-Etil-N-(metil-tio)-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

1,6 g (6,5 mmol) 248. példa szerinti vegyület 20 ml THF-fel készített oldatához pozitív nitrogénátlégkörben cseppenként hozzáadunk 3 ml 2,5 mólos hexános n-butil-lítium-oldatot -70°C alatti hőmérsékleten, és a keletkező oldatot -78°C -on keverjük 1 óra hosszat. Az elegyhez ezután hozzácsepegtetünk 0,9 g (7,1 mmol) metil-metán-tioszulfonátot THF-ben oldva -70°C alatti hőmérsékleten, és a keverést tovább folytatjuk 1 óra hosszat -78°C -on. Ezután az oldatot 0°C -ra melegítjük és vízbe öntjük, majd CH_2Cl_2 -ot adunk hozzá. A vizes réteget elkülönítjük és CH_2Cl_2 -dal extraháljuk. Az egyesített szerves rétegeket telített konyhasóoldattal mossuk, MgSO_4 felett szárítjuk és betöményítjük. A nyersterméket szilikagéloszlopon tisztítjuk, és eluálószerként 10% etil-acetát/hexán elegyet használunk. Ily módon 1,2 g cím szerinti vegyületet kapunk színtelen olajként.

$n_D^{25}=1,5519$.

273. példa

5-Klór-N-(metil-tio)-N-2-propenil-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

1,1 g 262. példa szerinti vegyületet 0,52 g metil-metán-tioszulfonáttal reagáltatunk a 272. példa szerinti vegyület előállítására leírt módszerrel. Ily módon 0,6 g cím szerinti vegyületet kapunk, amelyet gyorskroma-

tográfiás úton tisztítunk 2% etil-acetát/hexán elegy felhasználásával, és termékként színtelen olajat kapunk. $n_D^{25}=1,5698$.

274. példa

N-Etil-3-(trimetil-szilil)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiofén-2-karboxamid

9,4 ml DMF-hez 30 ml 1,2-diklór-etánban cseppenként hozzáadunk 9,3 ml foszfor-oxi-kloridot 10°C alatti hőmérsékleten. Az elegyet szobahőmérsékletre engedjük felmelegedni és 10,3 ml ciklohexanont adunk hozzá 10 ml 1,2-diklór-etánban oldva. A hozzáadás befejezése után az elegyet $60-65^\circ\text{C}$ -on melegítjük 3 óra hosszat, utána szobahőmérsékletre hűtjük és hozzáadunk 30 g nátrium-acetát 60 ml vízzel készített oldatát 20°C -on. A szerves réteget elkülönítjük, vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, majd szárítjuk.

A nyersaldehidhez 1,2-diklór-etánban 1 adagban hozzáadunk 9 ml metil-tioacetátot, utána pedig hozzácsepegtetünk 20 ml trietil-amint. A reakció exotermmé válik, és az elegyet környezeti hőmérsékleten keverjük 18 óra hosszat. A szerves réteget 3 normál HCl-oldattal, vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és betöményítjük.

A kapott olajhoz hozzáadunk 4 ml 20%-os metanolos nátrium-metoxidot és 60 ml metanolt, majd a keletkező oldatot visszafolyatás közben melegítjük 2 óra hosszat. Ezután az oldatot lehűtjük, és az oldószert vákuumban eltávolítjuk. A maradékhoz vizet és CH_2Cl_2 -ot adunk. A szerves réteget elkülönítjük, telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 12,6 g nyers metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiofén-2-karboxilátot kapunk olaj formájában.

2,2 g ilyen metil-észtert és 20 ml 70%-os etil-amint vízben együtt keverünk szobahőmérsékleten 72 óra hosszat, majd vizet és CH_2Cl_2 -ot adunk az elegyhez. A szerves réteget elkülönítjük, telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 2 g etil-amidot kapunk világossárga, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: $133-135^\circ\text{C}$.

A cím szerinti vegyületet 1,1 g (5 mmol) ily módon kapott etil-amidból és TMSCl-ből állítjuk elő a 248. példa c) lépésében ismertetett módon. A kapott terméket gyorskromatográfiásan tisztítjuk 10% etil-acetát/hexán elegy felhasználásával, és így 1 g terméket kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: $126-128^\circ\text{C}$.

275. példa

N-Etil-5-(metil-amino)-2-(trimetil-szilil)-benzamid
0,29 g (1,2 mmol) 217. példa szerinti vegyület és 0,143 g (1,2 mmol) benzotriazol 5 ml abszolút etanollal készített oldatához szobahőmérsékleten hozzáadunk 0,090 ml (1,2 mmol) 37%-os vizes formaldehidoldatot, majd egyenlő mennyiség hozzáadásával megindítjuk a kicsapódást, amelyet hűtéssel és kis mennyiségű víz adagolásával elősegítjük még. A csapadékot visszaadunk a reakcióelegybe, amelyet éjszakán át keverünk szobahőmérsékleten és hűtőszekrényben hűtünk 6 óra hosszat. A keletkező elegyet szűrjük és vákuumban szá-

ritjuk (P_2O_5), és így 5-[(1H-benzotriazol-1-il-metil)-amino]-N-etil-2-(trimetil-szilil)-benzamidot kapunk fehér színű, szilárd anyagként 0,308 g mennyiségben 70%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 207–208 °C.

0,222 g (0,6 mmol) ily módon előállított vegyület és 45 mg (1,2 mmol) nátrium-bór-hidrid 10 ml THF-fel készített elegyét visszafolyatás közben melegítjük 30 percig. Ezután az elegyet lehűtjük, vízbe öntjük, 2,5 normál NaOH-oldattal meglúgosítjuk és éterrel extraháljuk. A szerves rétegeket telített konyhasóoldattal mossuk, $MgSO_4$ felett szárítjuk és betöményítjük. A nyersterméket hexánból történő átkristályosítással tisztítjuk, és így 0,114 g cím szerinti vegyületet kapunk 76%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 101–102 °C.

276. példa

2-Klór-N-etil-6-(trimetil-szilil)-3-[(trimetil-szilil)-etinil]-benzamid

0,763 g (2,0 mmol) 239. példa szerinti vegyület, 28 mg (0,04 mmol) bisz(trifenil-foszfin)-palládium-diklorid és 15 mg (0,08 mmol) kupro-jodid 10 ml vízmentes trietil-aminnal készített szuszpenziójához hozzáadunk 0,236 g (2,4 mmol) trimetil-szilil-acetilént. A barna színű szuszpenziót szobahőmérsékleten keverjük 3,5 óra hosszat, betöményítjük, utána éterben feliszapoljuk és szilikagélén átszűrjük (éter). A nyersterméket tovább tisztítjuk gyorskromatográfiás úton, és az eluálást etil-acetát/hexán eleggyel végezzük, majd hexánból átkristályosítjuk. Ily módon 0,618 g cím szerinti vegyületet kapunk fehér színű kristályok formájában 88%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 131–132 °C.

277. példa

2-Klór-3-etenil-N-etil-6-(trimetil-szilil)-benzamid

0,382 g (1,0 mmol) 239. példa szerinti vegyület, 23 mg (0,02 mmol) tetrakis(trifenil-foszfin)-palládium(O) és 1,5 mg 2,6-di(terc-butil)-4-metil-fenol 10 ml toluollal készített oldatához hozzáadunk 0,349 g (1,1 mmol) vinil-tributil-ónt. A világossárga színű oldatot visszafolyatás közben melegítjük 24 óra hosszat, és további 15 mg tetrakis(trifenil-foszfin)-palládium(O)-vegyületet adunk hozzá, majd további 24 óra hosszat melegítjük visszafolyatás közben. A hideg elegyet éterrel hígítjuk, celiten átszűrjük, betöményítjük és RC-vel tisztítjuk etil-acetát/hexán elegy eluálószer segítségével. A terméket tovább tisztítjuk pentánból történő átkristályosítással, és így a cím szerinti vegyületet kapjuk 0,060 g mennyiségben fehér színű túkristályok alakjában 21%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: 127–128 °C.

278. példa

[2-Klór-6-(trimetil-szilil)-benzoidl]-etil-foszforamid-sav-dietil-észter

5,0 g (29,0 mmol) dietil-klór-foszfát 70 ml diklóretánnal készített oldatát jeges fürdőben hűtjük, és hozzáadunk 4,1 g (63,8 mmol) 70%-os vizes etil-amint. Az

elegyet szobahőmérsékleten keverjük 30 percig, és utána megosztjuk éter és víz között. A szerves réteget telített konyhasóoldattal mossuk, $MgSO_4$ felett szárítjuk és szűrjük. A szűrletet vákuumban bepároljuk, és a maradékot golyóshűtő alkalmazása közben desztilláljuk 105 Pa nyomáson és 90 °C-on. Ily módon 2,7 g dietil-N-etil-foszforamidátot kapunk szintelen olaj formájában.

0,8 g (4,4 mmol) ily módon kapott foszforamidát 40 ml THF-fel készített és –70 °C-ra hűtött oldatához hozzáadunk 1,8 ml (4,5 mmol) 2,5 mólos hexános n-butil-lítium-oldatot. A reakcióelegyet –70 °C-on keverjük 10 percig, és az elegyhez hozzáadjuk 1,0 g (4,05 mmol) b. példa szerinti vegyület 10 ml száraz THF-fel készített oldatát. Az elegyet ezután szobahőmérsékletre engedjük felmelegedni, és további 45 percig keverjük. Ezt követően az elegyet visszafolyatás közben melegítjük 30 percig, és szobahőmérsékletre engedjük lehűlni. Az elegyet ezután megosztjuk éter és víz között. A szerves réteget telített konyhasóoldattal mossuk, $MgSO_4$ felett szárítjuk és szilikagélén átszűrjük. A szűrletet vákuumban bepároljuk, és a maradékot HPLC-vel kromatografáljuk és az eluálást 35% etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 1,0 g terméket kapunk szintelen olaj formájában 62%-os kitermeléssel. $n_D^{25} = 1,5060$.

279. példa

2-Klór-N-etil-N-[(metil-tio)-metil]-6-(trimetil-szilil)-benzamid

2,0 g (7,8 mmol) 45. példa szerinti vegyület 30 ml száraz THF-fel készített oldatához hozzáadjuk 7,9 ml (7,9 mmol) 1,0 mólos THF-fel készített nátrium-bisz(trimetil-szilil)-amid oldatát. A keletkező elegyhez ezután hozzáadunk 1,0 g (10,4 mmol) klór-metil-metil-szulfidot. Az elegyet 15 percig keverjük, és hozzáadunk még 0,65 g (6,7 mmol) klór-metil-metil-szulfidot. Az elegyet szobahőmérsékleten tovább keverjük 1 óra hosszat, majd visszafolyatás közben melegítjük 28 órán át. Ezután az elegyet szobahőmérsékletre engedjük lehűlni, majd megosztjuk éter és víz között. A szerves réteget telített konyhasóoldattal mossuk, $MgSO_4$ felett szárítjuk és szilikagélén átszűrjük. A szűrletet vákuumban bepároljuk, és a maradékot HPLC-vel kromatografáljuk és az eluálást 8% etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 1,1 g szintelen olajat kapunk 45%-os kitermeléssel. $n_D^{25} = 1,5526$.

280. példa

2-[(1,1-Dimetil-etil)-szulfonil]-N-etil-6-fluor-benzamid

0,15 g (0,59 mmol) 194. példában leírt N-etil-2-fluor-6-(1,1-dimetil-etil-tio)-benzamid 5 ml metanollal készített 0 °C-os oldatát egyesítjük 1,08 g (1,76 mmol) OXONE 5 ml vízzel készített 0 °C-os oldatával. Az elegyet éjszakán át keverjük, utána 100 ml 25%-os vizes nátrium-metabiszulfidba öntjük és 3×100 ml éterrel extraháljuk. Az egyesített szerves kivonatokat előbb telített konyhasóoldattal és vízzel mossuk, utána $MgSO_4$ felett szárítjuk, majd betöményítjük. Ily módon a cím szerinti vegyületet kapjuk átlátszó olaj formájában.

281. példa

2-Klór-6-[(1,1-dimetil-etil)-metil-amino]-N,N-(di-
etil)-benzamid

3,3 g (18,9 mmol) 188. példában leírt N-terc-butil-
β-laktám és 4,6 g (62,4 mmol) dietil-amin 100 ml
CH₂Cl₂-dal készített oldatát szobahőmérsékleten kever-
jük éjszakán át. Ezután az oldószert lepároljuk, a mara-
dékot ciklohexánnal trituráljuk, szűrjük, és a szűrletet
betöményítjük, így 500 mg olajat kapunk. Az olajat
RC-vel tisztítjuk, és az eluálást EtOAc/ciklohexán
eleggyel végezzük. Ily módon 478 mg N,N-dietil-2-(N-
terc-butil-amino)-benzamidot kapunk narancsszínű olaj
formájában 95%-os kitermeléssel.

4,2 g (17 mmol) N,N-dietil-2-(N-terc-butil-amino)-
benzamid, 3,1 g (22 mmol) kálium-karbonát és 3,1 g
(22 mmol) metil-jodid 75 ml DMF-fel készített elegyét
éjszakán át melegítjük 40 °C-on. A reakció nem fejező-
dik be, ezért még hozzáadunk az elegyhez 3,1 g
(22 mmol) metil-jodidot, és a reakcióelegyet 40 °C-on
melegítjük 1 napig, majd megosztjuk EtOAc és víz kö-
zött. Az EtOAc-t MgSO₄ felett szárítjuk, betöményít-
jük és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 1:4 térfog-
atarányú etil-acetát/ciklohexán eleggyel végezzük. Ily
módon 3,22 g N,N-dietil-2-(N-metil-N-terc-butil-ami-
no)-benzamidot kapunk sárga színű olaj formájában
72%-os kitermeléssel.

3,5 ml (4,6 mmol) 1,3 mólos ciklohexános szek-
butil-lítium-oldatot cseppenként hozzáadunk 0,7 ml
(4,8 mmol) TMEDA 10 ml THF-fel készített és száraz-
jég/aceton eleggyel hűtött oldatához, utána pedig az
elegyhez hozzácsepegtetjük 1,0 g (3,8 mmol) N,N-
dietil-2-(N-metil-N-terc-butil-amino)-benzamid 5 ml
THF-fel készült oldatát. A reakcióelegyet -78 °C-on ke-
verjük 50 percig, és utána hozzáadjuk 2,7 g (11,4 mmol)
hexaklór-etán 5 ml THF-fel készített oldatát. A kapott
elegyet 30 percig keverjük -78 °C-on, utána -30 °C-ra
melegítjük, vízzel hígítjuk és EtOAc-vel kétszer extra-
háljuk. Az egyesített szerves kivonatokat MgSO₄ felett
szárítjuk és HPLC-vel tisztítjuk, az eluálást pedig 3:17
térfogatarányú EtOAc/ciklohexán eleggyel végezzük.
Ily módon 577 mg cím szerinti vegyületet kapunk sárga
színű olaj formájában 51%-os kitermeléssel.

282. példa

2-Klór-N-etil-5-(trimetil-szilil)-4-tiazolkarboxamid

a) 54,2 g (0,25 mol) 90%-os etil-bróm-piruvát és
20 g (0,263 mol) tiokarbamid 500 ml abszolút etanollal
készített elegyét visszafolyatás közben melegítjük 1 óra
hosszat, és utána környezeti hőmérsékleten keverjük
2 órán át. Az etanolt vákuumban eltávolítjuk, és a mara-
dékot jeges vízben szuszpendáljuk, majd szilárd ká-
lium-karbonáttal semlegesítjük addig, ameddig bázikus
nem lesz. A szilárd anyagot szűrővel elkülönítjük, víz-
zel alaposan átmoszuk és levegőn szárítjuk. Ily módon
42 g etil-2-amino-4-tiazolkarboxilátot kapunk.

b) 20 g (0,15 mol) réz(II)-klorid és 24 ml (0,18 mol)
90%-os terc-butil-nitril elegyéhez 60 °C-on adagon-
ként hozzáadunk 21 g (0,12 mol) etil-2-amino-4-tiazol-
karboxilátot, és közben a hőmérsékletet 60 °C és 65 °C
között tartjuk. A hozzáadás befejezése után a keletkező

reakcióelegyet 80 °C-on melegítjük 1 óra hosszat, utá-
na szobahőmérsékletre hűtjük, majd víz, CH₂Cl₂ és
25 ml tömény HCl elegyéhez öntjük. A vizes réteget el-
különítjük és CH₂Cl₂-dal extraháljuk. Az egyesített
szerves rétegeket vízzel és telített konyhasóoldattal
moszuk, szárítjuk és betöményítjük. Ily módon 21,5 g
etil-2-klór-4-tiazolkarboxilátot kapunk.

c) 1,9 g (47,5 mmol) NaOH és 7,6 g (40 mmol) etil-
2-klór-4-tiazolkarboxilát 100 ml abszolút etanollal ké-
szített elegyét szobahőmérsékleten keverjük 4 óra
hosszat. Ezután az etanolt vákuumban eltávolítjuk, és a
maradékot vízben oldjuk. A vizes réteget éterrel mos-
suk és utána megsavanyítjuk tömény HCl-oldattal.
A szilárd anyagot szűrővel elkülönítjük, majd levegőn
szárítjuk, így 4 g 2-klór-4-tiazolkarbonsavat kapunk.

d) 2-Klór-4-tiazolkarbonsav-kloridot, amelyet 2-
klór-4-tiazolkarbonsavból, tionil-kloridból és katalitikus
mennyiségű DMF-ből készítettünk, 70%-os etil-aminnal
reagáltatunk vízben, és így 2-klór-N-etil-4-tiazolkarbo-
xamidot kapunk. Ezt a vegyületet TMSCl-lel reagál-
tatjuk a 248. példa c) lépésében leírt módon. A tisztítást
gyorskromatográfiás úton végezzük 3% etil-acetát/hexán
felhasználásával, és így 2,5 g cím szerinti vegyületet ka-
punk világossárga olaj formájában 55,6%-os kiterme-
léssel.

n_D^{20} = 1,5313.

283. példa

2-Klór-N-etil-3-(trimetil-szilil)-4-tiazolkarboxamid

2-Klór-tiazolt állítunk elő 2-amino-tiazolból a 282.
példa b) lépésében megadott módon. A desztillálás át-
látszó folyadékot eredményez, amelynek a forráspontja
145–150 °C. Ezt a vegyületet n-butil-lítiummal és szá-
razjéggel reagáltatjuk a 258. példa a) lépésében meg-
adott módon, és így 2-klór-5-tiazolkarbonsavat kapunk.

Ezt a vegyületet 70%-os etil-aminnal, ezt követően
pedig TMSCl-lel reagáltatjuk a 248. példában leírt mód-
szerek segítségével, és így 0,9 g cím szerinti vegyületet
kapunk fehér színű, szilárd anyag formájában 54,2%-os
kitermeléssel.

Olvadáspont: 101–103 °C.

284. példa

N-Etil-5-(trimetil-szilil)-1H-pirazol-1-karboxamid

1,7 g (25 mmol) pirazol és 4 ml trietil-amin 50 ml
száraz THF-fel készített oldatához 0 °C-on hozzáadunk
2 g (28 mmol) etil-izocianátot, és a keletkező reak-
cióoldatot szobahőmérsékleten keverjük 18 óra hosszat,
majd etil-acetátot és 2 normál HCl-et adunk hozzá. A vi-
zes réteget elkülönítjük és etil-acetáttal extraháljuk. Az
egyesített etil-acetátos rétegeket telített konyhasóoldat-
tal moszuk, szárítjuk és vákuumban betöményítjük, így
olajat kapunk. Az olajat hideg hexánnal trituráljuk, és
így 2,5 g N-etil-1H-pirazol-1-karboxamidot kapunk fe-
hér színű, szilárd anyag formájában.

E vegyület THF-fel készített oldatát fémezzük
lítium-diizopropil-amiddal, amelyet diizopropil-amin-
ból és 2,5 mólos n-butil-lítiumból készítettünk a 250.
példa a) lépésében leírt módon, és a reakciót TMSCl-lel
megszakítjuk, ahogy a 248. példában leírtuk. Ily módon

0,6 g cím szerinti vegyületet kapunk narancsszínű olaj formájában.
 $n_D^{20} = 1,6627$.

285. példa

2-Klór-N-etil-6-(1,1-dimetil-etil)-benzamid

2-terc-Butil-N-etil-benzamidot állítunk elő 2-terc-butil-benzoil-kloridból, amelyet a 186. példa szerint készítünk és 70%-os etil-aminból a 248. példa b) lépését követve.

44 g (215 mmol) 2-terc-butil-N-etil-benzamid és 70 ml (446 mmol) TMEDA 500 ml THF-fel készített oldatához -70°C -on pozitív nitrogéngáz légkörben gyors ütemben hozzáadunk 520 ml 1,3 mólos ciklohexános szek-butil-lítium-oldatot, és a hőmérsékletet -60°C alatt tartjuk. A hozzáadás befejezése után a keletkező reakcióoldatot -30°C -ra melegítjük, utána -30°C és -26°C közötti hőmérsékleten keverjük 50 percig. Az oldatot ezután -70°C alá hűtjük, majd 80 g hexaklór-etán 250 ml THF-fel készített oldatát adjuk hozzá -70°C és -65°C közötti hőmérsékleten. A keverést folytatjuk -70°C alatti hőmérsékleten 0,5 óra hosszat. A keletkező reakcióoldatot ezután vízbe öntjük, majd CH_2Cl_2 -ot és 3 normál HCl-oldatot adunk hozzá. A vizes réteget elkülönítjük és CH_2Cl_2 -dal extraháljuk. Az egyesített szerves rétegeket vízzel mossuk, szárítjuk és vákuumban betöményítjük. A szilárd anyagot hexánnal tritúráljuk és utána gyorskromatográfiával tisztítjuk, az eluálást pedig 15% etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon a kívánt terméket kapjuk fehér színű, szilárd anyag formájában.

Olvadáspont: $121-123^\circ\text{C}$.

286. példa

4,5-Dimetil-N-etil-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

A cím szerinti vegyületet metil-etil-ketonból állítjuk elő a 274. példában leírt módszerekkel, és így fehér színű, szilárd anyagot kapunk.

Olvadáspont: $77-80^\circ\text{C}$.

287. példa

5-Klór-N-hidroxi-N-(1-metil-etil)-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarboxamid

5-Klór-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarbonsav-kloridot állítunk elő 1 g 5-klór-3-(trimetil-szilil)-2-tiofénkarbonsav (a 263. példa szerint előállítva) és 6 ml tionil-klorid reakciójából a 248. példa a) lépése szerint. Ezt a terméket feloldjuk CH_2Cl_2 -ban 0°C -on, és hozzáadjuk 0,55 g (5 mmol) N-izopropil-hidroxil-amin-hidroklorid és 4 g 20 ml CH_2Cl_2 -dal és 20 ml vízzel készített elegyéhez. A keletkező reakcióelegyet szobahőmérsékleten keverjük további 3 óra hosszat. A szerves réteget el-

különítjük, telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és betöményítjük. A maradékot gyorskromatográfiás úton tisztítjuk, és az eluálást 8% etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon 80 mg cím szerinti vegyületet kapunk.

Olvadáspont: $146-150^\circ\text{C}$.

288. példa

N-Etil-1-metil-5-(trimetil-szilil)-1H-pirazol-4-karboxamid

68 g (0,4 mol) etil-(etoxi-metilén)-ciano-acetát és 18,5 g (0,4 mol) metil-hidrazin 200 ml abszolút etanolal készített oldatát visszafolyatás közben melegítjük 1,5 óra hosszat és utána szobahőmérsékletre hűtjük, majd szűrjük. A szűrletet vákuumban betöményítjük, és a maradékot éterrel tritúráljuk. Ily módon 54 g nyers etil-5-amino-1-metil-1H-pirazol-4-karboxilátot kapunk 75,4%-os kitermeléssel.

50 ml (0,37 mol) terc-butil-nitril 200 ml DMF-fel készített 90%-os oldatához adagonként hozzáadunk 39 g (0,23 mol) etil-5-amino-1-metil-1H-pirazol-4-karboxilátot, és a hőmérsékletet 30°C körül tartjuk. A hozzáadás után a keletkező elegyet 50°C -ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 0,5 óra hosszat. Az elegyet 100 ml tömény HCl és 40 ml víz elegyibe öntjük, utána pedig CH_2Cl_2 -dal extraháljuk. A szerves oldatot vízzel és telített konyhasóoldattal mossuk, szárítjuk és betöményítjük. A maradékot vákuumban desztilláljuk, és így 32,4 g etil-1-metil-1H-pirazol-4-karboxilátot kapunk átlátszó folyadék formájában.

Forráspont: $65-80^\circ\text{C}$ 13 Pa nyomáson.

20,2 g (131 mmol) etil-1-metil-1H-pirazol-4-karboxilát és 6,3 g (158 mmol) NaOH 200 ml abszolút etanolal készített oldatát visszafolyatás közben melegítjük, és a keverést szobahőmérsékleten folytatjuk 18 óra hosszat. Ezután az oldószert vákuumban eltávolítjuk, és a maradékot vízben oldjuk. A vizes oldatot éterrel mossuk és megsavanyítjuk tömény HCl-oldattal. A kivált szilárd anyagot szűrőssel elkülönítjük, vízzel mossuk és levegőn szárítjuk. Ily módon 14,2 g 1-metil-1H-pirazol-4-karbonsavat kapunk 86%-os kitermeléssel.

N-Etil-1-metil-1H-pirazol-4-karboxamidot állítunk elő 1-metil-1H-pirazol-4-karbonsavból és 70%-os etil-aminból vízben a 248. példa a) és b) lépéseiben ismertetett módszerek segítségével. A terméket gyorskromatográfiás úton tisztítjuk, és az eluálást 10% etil-acetát/hexán eleggyel végezzük. Ily módon fehér színű, szilárd anyagot kapunk 54,7%-os kitermeléssel.

Olvadáspont: $103-106^\circ\text{C}$.

Ezt a vegyületet TMSCl-lel reagáltatjuk a 248. példában ismertetett módon, és így 1,2 g cím szerinti vegyületet kapunk.

Olvadáspont: $77-81^\circ\text{C}$.

Elemanalízis

Példaszám

Elemek (számított/talált)

2.	C 67,41, 66,98;	H 9,29, 9,31;	N 5,62, 5,52.
3.	C 68,38, 38,36;	H 9,56, 9,59;	N 5,62, 5,31.
4.	C 62,88, 62,95;	H 8,29, 8,31;	N 5,24, 5,21.
6.	C 77,68, 76,22;	H 10,19, 10,18;	N 5,66, 5,50.

		Elemanalízis (folytatás)			
Példaszám	Elemek (számított/talált)				
7.	C 44,90,	44,91;	H 5,92,	5,93.	
10.	C 66,82,	66,65;	H 9,35,	9,37;	N 4,33, 4,24.
14.	C 70,04,	69,94;	H 10,03,	10,04;	N 4,80, 4,75.
15.	C 59,23,	59,42;	H 7,81,	7,97;	N 4,93, 4,78.
18.	C 60,48,	60,37;	H 8,12,	8,12;	N 4,70, 4,76.
22.	C 57,86,	58,00;	H 7,47,	7,52;	N 5,19, 5,26.
23.	C 60,48,	60,34;	H 8,12,	8,08;	N 4,70, 4,75.
35.	C 65,97,	65,74;	H 6,99,	6,94;	N 4,05, 3,99.
36.	C 61,61,	61,93;	H 8,40,	8,17;	N 4,49, 4,23.
38.	C 55,70,	55,90;	H 7,01,	7,07;	N 4,64, 4,68.
39.	C 59,23,	59,36;	H 7,81,	7,85.	
41.	C 60,98,	60,88;	H 7,51,	7,52;	N 4,74, 4,73.
43.	C 61,16,	61,13;	H 7,98,	7,99;	N 3,96, 3,94.
44.	C 69,26,	69,22;	H 9,81,	9,82;	N 5,05, 5,03.
46.	C 56,07,	55,96;	H 7,39,	7,44.	
50.	C 63,35,	63,41;	H 8,73,	8,77.	
55.	C 60,17,	59,91;	H 7,74,	7,80;	N 4,68, 4,63.
56.	C 58,91,	58,62;	H 7,42,	7,35;	N 4,91, 4,94.
57.	C 64,01,	63,88;	H 8,60,	8,65;	N 4,98, 4,94.
58.	C 68,38,	68,20;	H 9,56,	9,62;	N 5,32, 5,27.
59.	C 60,48,	60,56;	H 8,12,	8,14;	N 4,70, 4,68.
60.	C 69,26,	69,31;	H 9,81,	9,83;	N 5,05, 5,06.
61.	C 56,76,	56,79;	H 6,99,	7,02;	N 4,41, 4,43.
63.	C 68,38,	68,25;	H 9,56,	9,47;	N 5,32, 5,58.
64.	C 68,38,	68,14;	H 9,56,	9,46;	N 5,32, 5,61.
66.	C 62,64,	62,49;	H 8,66,	8,56;	N 4,30, 4,57.
67.	C 65,97,	66,01;	H 6,99,	7,00;	N 4,05, 4,11.
68.	C 65,27,	65,30;	H 9,31,	9,17;	N 3,81, 3,90.
69.	C 52,82,	52,97;	H 6,65,	6,61;	N 4,40, 4,44.
77.	C 52,82,	52,88;	H 6,28,	6,27.	
78.	C 54,42,	54,48;	H 6,68,	6,63.	
79.	C 54,42,	54,35;	H 6,68,	6,63.	
80.	C 55,88,	55,99;	H 7,03,	7,05.	
81.	C 55,88,	55,70;	H 7,03,	6,99.	
85.	C 61,61,	61,63;	H 8,40,	8,37;	N 4,49, 4,47.
88.	C 55,70,	55,80;	H 7,01,	7,02;	N 4,64, 4,69.
95.	C 61,61,	61,50;	H 8,40,	8,41;	N 4,49, 4,75.
96.	C 65,27,	64,62;	H 9,31,	9,16.	
97.	C 60,17,	60,42;	H 7,74,	7,80.	
98.	C 64,01,	63,76;	H 8,60,	8,52.	
101.	C 68,10,	68,21;	H 7,79,	7,81;	N 3,61, 3,66.
104.	C 67,08,	66,83;	H 8,04,	7,99.	
105.	C 67,11,	67,00;	H 6,76,	6,78.	
125.	C 60,79,	60,95;	H 6,60,	6,56.	
127.	C 64,47,	64,58;	H 9,02,	9,06.	
128.	C 58,60,	58,31;	H 7,99,	7,94.	
130.	C 58,96,	59,11;	H 7,42,	7,40;	N 4,30, 4,25.
164.	C 59,23,	59,35;	H 7,81,	7,78.	
166.	C 60,48,	60,59;	H 8,12,	8,13;	N 4,70, 4,71.
169.	C 56,06,	56,26;	H 7,39,	7,33.	
172.	C 51,72,	51,98;	H 6,68,	6,75.	
186.	C 74,71,	73,93;	H 10,23,	10,08.	
189.	C 63,70,	63,78;	H 8,20,	8,15;	N 9,91, 9,86.
195.	C 60,17,	57,51;	H 7,41,	6,65.	
249.	C 52,12,	51,45;	H 8,41,	8,32;	N 4,68, 4,62.
281.	C 64,74,	64,65;	H 8,49,	8,48;	N 9,44, 9,47.

Biológiai vizsgálatok

Az előző példákban leírt módszerekkel előállított vegyületek Gg elleni irtóhatását bemutatjuk a következő egy vagy mindkét módszer segítségével. Az eredményeket a táblázatban adjuk meg.

In vitro vizsgálatok

A vizsgálandó vegyületeket (0,25 ml megfelelő acetons törzsoldatban) bekebelezettük 25 ml minimális agar tápközegbe, és lapokat készítettünk. Az agar tápközegzet autoklávban készítettük 17,5 g Czapek Dox táptalajból (Difco), 7,5 g tisztított agarból vagy Bacto agarból (Difco) és 500 ml desztillált/ionmentesített vízből, majd hozzáadtunk 50 µl 1 mg/ml tiamin-hidrokloridot és 50 µl 1 mg/ml biotint 5% etanolban.

Minden egyes lapot beoltottunk oly módon, hogy háromszög alakban elhelyeztünk három 4 mm-es Gaeumannomyces graminis var. tritici (Ggt) gombát, amelyet a fent leírt minimális agar tápközegben tenyésztettünk. A lapokat sötétben inkubáltuk 19–20 °C-on 4–5 napig. A gombák növekedését a micellaátmérő-növekedés határozza meg.

Az eredményt százalékos gátlásként fejezzük ki, amelyet a következő módon számítottunk:

$$\% = \frac{[1 - (\text{növekedés mm-ben a kezelt lapon} - 4)]}{(\text{növekedés mm-ben a kontroll-lapon} - 4)]} \times 100$$

In vivo vizsgálatok

A vegyületeket olyan szempontból vizsgáltuk, hogy milyen mértékben irtják a Ggt gombát „Bergen” vagy „Anza” búzafajták esetén, amelyeknek a magvait 19,36 cm² felületű edényekbe töltött talajban neveltünk és Ggt gombával fertőztünk meg. A megfertőzést úgy végeztük, hogy a talajt összekevertük 1/4 erősségű paradicsom-dextróz agaron (4,875 g paradicsom-dextróz agar, 5 g Bacto agar, 500 ml desztillált, ionmentesített víz) tenyésztett Ggt-vel a lapokban, és lapokból vett vattacsomókkal megfertőztünk steril zabszemeket (400 cm² egész zab, 30 ml ionmentesített víz, autoklavozva). A zabot egy hónapig szobahőmérsékleten inkubáltuk, utána szárítottuk és összekevertük a talajjal 4 térfogat/térfogat% mennyiségben. Négy darab búzaszemet helyeztünk az egyes edényekben lévő talaj tetejére. A vizsgálandó vegyületeket 1:9 arányú aceton/víz térfogat/térfogat oldatként készítettük el, amely 0,18% Tween 20-at tartalmazott annak érdekében, hogy 0,5 mg mennyiségű kezelő hatóanyagot szolgáltatassunk edényeként, ha 3 ml vizsgálati anyagot használtunk a kezelésre edényenként. Öt edényt alkalmaztunk minden egyes kezelőmennyiség esetén és a kontrollok számára, amelyek nem kezelt, beoltott és nem beoltott edények voltak. Egyőrai száradás után a magokat betakarítottuk nagyobb résznyi megfelelő talajjal és egy réteg vermikulittal. Az edényeket hajtatókamrába helyeztük, és mindennap nedvesítettük azokat. Négy hét után mindegyik edényt megvizsgáltuk annak meghatározása érdekében, hogy megállapítsuk a betegség mértékét. Ennek során megvizsgáltuk az egyes növények maggyökereit valamely felbontómikroszkóp segítségével. A 0–5 értékű skálában az egyes számértékek jelentése a következő:

0 = nincsenek jelen mozgó gombasejtek vagy sérülések

1 = mozgó gombasejtek és 10% alatti sérülések vannak jelen a gyökérrendszeren

2 = mozgó gombasejtek és 10–25% sérülés van a gyökérrendszeren

3 = mozgó gombasejtek és 25–50% sérülés van a gyökérrendszeren

4 = mozgó gombasejtek és 50%-nál több nagy, összefüggő sérülés van a gyökérrendszeren

5 = a gyökérrendszert és a szárat teljesen elborítják a sérülések és a mozgó gombasejtek

Az öt ismétléssorozat mindegyikéből egy-egy nagy és kis értéket számításon kívül hagyunk, és a fennmaradó három értékből számítottuk az ismétlések átlagát. Ezt az átlagértéket összehasonlítottuk a kezeletlenkontroll-értékekkel, és meghatároztuk a betegség gátlását százalékban. Ezeket az eredményeket a következő táblázatban adjuk meg. Abban az esetben, ha a számozás „0” vagy kisebb értéket eredményez, mint a kezeletlen kontrollhoz hasonlított eredmények, akkor az „N” azt mutatja, hogy nem volt gátlás.

Vizsgálati eredmények

Példaszám	In vitro (ppm)			In vivo
	10	1	0,1	
1.	74	53	6	91
2.	72	36	14	74
3.	75	58	19	100
4.	57	N	N	54
5.	29	N	N	24
6.	47	2	7	37
7.	100	77	42	93
8.	100	97	19	85
9.	71	N	3	
10.	50	N	N	
11.	24	N	N	
12.	100	83	29	95
13.	64	17	7	13
14.	79	40	7	92
15.	44	N	N	
16.	76	27	11	3
17.	64	64	59	N
18.	100	N	N	97
19.	29	7	N	38
20.	61	14	7	36
21.	100	100	100	100
22.	46	N	13	91
23.	71	N	N	
24.	100	N	N	
25.	89	15	19	56
26.	97	95	95	99

Vizsgálati eredmények (folytatás)

Példaszám	In vitro (ppm)			In vivo
	10	1	0,1	
27.	64	13	15	33
28.	100	100	60	86
29.	100	100	100	97
30.	80	60	N	
31.	96	4	N	
32.	100	100	75	85
33.	100	44	N	12
34.	100	100	97	100
35.	93	7	3	46
36.	100	69	26	88
37.	87	63	17	83
38.	100	79	53	95
39.	92	82	49	99
40.	53	N	N	
41.	52	21	24	
42.	30	N	N	
43.	63	N	N	
44.	39	N	N	
45.	100	100	100	97
46.	44	11	15	
47.	70	N	N	
48.	100	100	74	97
49.	100	100	100	97
50.	20	10	3	
51.	100	19	N	77
52.	98	81	53	96
53.	95	19	9	65
54.	43	2	N	52
55.	100	81	49	100
56.	74	31	10	91
57.	90	N	10	
58.	55	6	13	
59.	26	N	6	
60.	19	N	N	
61.	49	29	9	1
62.	69	3	8	9
63.	69	40	N	
64.	31	14	20	
65.	100	56	39	95
66.	58	N	N	3
67.	100	19	N	N
68.	41	N	8	N

	Példaszám	In vitro (ppm)			In vivo
		10	1	0,1	
5	69.	100	81	51	67
	70.	44	15	N	
	71.	N	8	14	50
	72.	69	59	N	
10	73.	83	60	13	
	74.	93	31	7	47
	75.	31	26	5	
	76.	79	45	N	
15	77.	100	47	13	N
	78.	62	12	12	
	79.	65	12	12	
	80.	46	4	N	
20	81.	46	N	N	
	82.	57	N	30	58
	83.	100	100	100	99
	84.	100	66	N	
25	85.	59	7	7	
	86.	72	24	N	
	87.	100	100	93	96
	88.	74	N	N	
30	89.	100	85	19	96
	90.	89	34	6	
	93.	26	N	N	
	94.	86	63	9	
35	95.	100	62	N	63
	96.	48	15	7	
	97.	100	70	7	
	98.	100	81	22	97
40	99.	95	72	5	59
	101.	62	21	10	
	102.	28	52	28	
	103.	92	55	N	26
45	104.	71	26	N	
	105.	84	37	3	
	106.	97	95	95	100
	107.	24	N	N	
50	108.	97	86	90	
	109.	83	10	10	
	110.	45	17	7	
	111.	100	66	14	48
55	112.	100	96	81	
	113.	96	26	N	
	114.	100	85	38	
	60				

Vizsgálati eredmények (folytatás)

Példaszám	In vitro (ppm)			In vivo
	10	1	0,1	
115.	97	97	97	
116.	33	N	N	
117.	97	94	36	
118.	38	N	N	
119.	100	88	40	
120.	100	26	N	
121.	31	8	4	
122.	67	N	N	
123.	89	78	11	
124.	*62	N	N	
125.	89	N	N	
126.	93	4	15	
127.	74	21	N	
128.	50	8	4	
129.	26	35	9	
130.	39	13	16	1
131.	3	6	N	
132.	46	15	54	N
133.	18	3	13	N
134.	39	3	N	N
135.	39	17	22	
136.	100	26	3	
137.	100	61	17	
138.	97	36	14	
139.	100	53	11	
140.	81	19	19	
141.	100	64	19	
142.	59	N	N	
143.	74	13	5	
144.	59	11	N	
145.	27	N	N	
146.	84	65	14	
147.	58	N	N	
148.	53	N	N	
149.	80	N	N	
150.	83	74	34	96
151.	57	71	N	97
152.	86	71	N	54
153.	91	88	N	29
154.	69	N	N	
155.	90	64	N	93
156.	72	33	9	
157.	91	23	7	0

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Példaszám	In vitro (ppm)			In vivo
	10	1	0,1	
158.	44	33	2	
159.	100	55	12	0
160.	88	63	17	5
161.	61	17	22	
162.	57	N	3	
163.	100	85	24	
164.	70	3	3	
165.	100	76	N	63
166.	73	N	4	15
167.	96	86	46	93
168.	100	96	57	
169.	100	31	N	
170.	63	9	12	
171.	97	88	48	87
172.	100	100	94	99
173.	92	12	4	
174.	100	65	12	0
175.	60	48	35	
176.	97	97	83	
177.	100	19	11	
178.	54	15	N	
179.	91	88	85	97
180.	90	82	85	96
181.	58	33	12	
182.	73	58	30	
183.	56	35	24	
184.	83	11	N	
185.	72	56	48	
186.	67	N	N	
187.	97	27	13	24
188.	100	71	29	15
189.	65	13	4	
190.	80	76	24	
191.	88	88	60	88
192.	95	95	86	99
193.	57	30	35	
194.	100	100	82	
195.	56	29	35	
196.	100	56	3	
197.	85	23	3	
198.	75	32	7	
199.	74	29	9	
200.	100	100	92	65
201.	100	50	31	65

Vizsgálati eredmények (folytatás)

Példaszám	In vitro (ppm)			In vivo
	10	1	0,1	
202.	88	58	33	3
203.	91	84	79	
204.	74	N	N	43
205.	81	47	5	
206.	100	97	86	
207.	97	90	31	
208.	97	83	N	
209.	100	90	28	
210.	94	88	85	74
211.	90	82	N	96
212.	90	54	77	96
213.	79	82	9	87
214.	77	6	3	
215.	100	96	46	57
216.	92	54	25	68
217.	100	68	16	0
218.	100	94	18	99
219.	100	94	50	97
220.	100	100	75	97
221.	85	46	15	
222.	96	N	N	
223.	96	93	48	82
224.	93	27	N	21
225.	95	64	18	
226.	100	91	32	
227.	100	68	36	34
228.	96	87	N	84
229.	88	28	N	
230.	96	96	88	
231.	96	76	N	
232.	95	97	92	78
233.	76	24	28	
234.	81	32	N	
235.	70	N	3	
236.	86	68	N	
237.	96	93	44	
238.	72	N	N	
239.	87	57	22	
240.	65	22	26	
241.	100	87	13	
242.	67	N	27	
243.	83	10	23	
244.	53	20	10	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Példaszám	In vitro (ppm)			In vivo
	10	1	0,1	
245.	100	100	50	
246.	61	2	N	
247.	59	16	N	
248.	100	10	10	
249.	100	48	17	60
250.	41	N	N	
251.	97	36	3	
252.	100	28	5	
253.	62	14	N	
254.	100	97	97	40
255.	73	N	N	
256.	100	N	N	
257.	100	23	3	
258.	42	19	19	
259.	*80	11	19	
260.	77	N	N	
261.	78	25	14	
262.	100	70	13	
263.	50	N	7	
264.	100	88	2	
265.	100	14	5	
266.	100	61	21	4
267.	61	64	18	
268.	100	N	N	
269.	100	91	N	4
270.	100	100	96	87
271.	100	100	95	97
272.	100	23	14	0
273.	100	48	35	
274.	67	10	N	
275.	94	81	22	
276.	84	63	N	
277.	94	81	69	
278.	75	50	N	
279.	47	N	N	
280.	38	21	24	
281.	43	N	4	
282.	78	15	3	
283.	42	3	N	
284.	*91	35	23	
285.	75	50	N	
286.	100	93	76	

Vizsgálati eredmények (folytatás)

Példaszám	In vitro (ppm)			In vivo
	10	1	0,1	
287.	78	71	64	
288.	53	N	N	

* 50 ppm-nél vizsgálva

Szabad földi vizsgálatok

Az 1–90., 93–99. és a 101–288. példák szerinti vegyületeket összekeverjük különböző segédanyagokkal, vívőanyagokkal és más adalékokkal, és a keveréket hozzáadjuk búza és árpa magjaihoz 0,01–50 g hatóanyag/kg mag mennyiségben, amely csökkenti az előzőleg megfertőzött talajban a Gg előfordulását a kezeletlen talajhoz viszonyítva.

Készítmények

Szuszpenziós koncentrátum	tömeg%
45. számú vegyület	48,900
Poli(oxi-propilén)–poli(oxi-etilén) tömbkopolimer	2,550
nátrium-ligninszulfonát	2,040
10%-os dimetil-polisziloxán-emulzió	1,020
1%-os xantángumioldat	0,990
víz	43,250

Emulgeálható koncentrátum	tömeg%
26. számú vegyület	13,5
etoxilezett szorbitán (20 EO)	5,0
9 szénatomos aromások	81,5

Nedvesíthető por	tömeg%
12. számú vegyület	75,0
nátrium-ligninszulfonát	3,0
nátrium-N-metil-N-oleil-taurát	1,0
kaolinitkréta	11,0

Granulátum	tömeg%
138. számú vegyület	1,0
propilénglikol	5,0
montmorillonit (0,70/0,30 mm)	94,0

Porkészítmény	tömeg%
48. számú vegyület	50,0
grafit	10,0
kaolinitkréta	40,0

Az előzőekben látható, hogy a találmány jól alkalmazható valamennyi végcél elérésére és megvalósítására az említett előnyökkel együtt, amely kézenfekvő és hozzátartozik a találmányhoz.

Bizonyos jellemzők és kombinációk alkalmazhatók más jellemzőkre és kombinációkra való hivatkozás nélkül, így a találmány körébe tartoznak.

Mivel számos változat létesítése lehetséges a találmány szerint, anélkül hogy a találmány oltalmi körét túllépne, magától értendő, hogy a találmány oltalma mindezekre kiterjed, de nem korlátozódik csupán a leírt változatokra.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás növények *Gaeumannomyces* sp. által okozott gombabetegségeinek gátlására vagy megszüntetésére, *azzal jellemezve*, hogy a növényre vagy annak tenyészhelyére (I) általános képletű vegyületet vagy annak mezőgazdaságilag elfogadható sóját tartalmazó készítményt viszünk fel – ahol

Z_1 és Z_2 jelentése szén- vagy nitrogénatom, amelyek egy benzol-, tiofén-, furán-, pirrol-, pirazol-, tiazol- vagy izotiazolgyűrű részét alkotják,

A jelentése $-C(X)-amin-$, $-C(O)-SR_3$, $-NH-C(X)-R_4$ vagy $-C(=NR_3)-XR_7$ általános képletű csoport,

15 B jelentése $-W_m-Q(R_2)_3$ általános képletű csoport vagy o-tolil-, 1-naftil-, 2-naftil- vagy 9-fenantrilcsoport,

Q jelentése C-, Si-, Ge- vagy Sn-atom,

W jelentése $-C(R_3)_pH_{(2-p)}$ csoport, vagy amikor Q szénatom, akkor W jelentése továbbá valamely $-N(R_3)_mH_{(1-m)-}$, $-S(O)_p-$ vagy $-O-$ csoport,

X jelentése O- vagy S-atom,

n értéke 0, 1 vagy 2,

m értéke 0 vagy 1,

25 p értéke 0 vagy 1,

R jelentése halogénatom, formil-, ciano-, amino-, nitro-, tiocianato-, izotiocianato-, trimetil-szilil-, hidroxilcsoport, 1–4 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport, melyek adott esetben halogénatommal, hidroxil-, nitro-, cianocsoporttal vannak helyettesítve, vagy

R jelentése fenil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, (1–4 szénatomos alkil)-karbamoi-, 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-, (1–4 szénatomos alkil)-amino-, di(1–4 szénatomos alkil)-amino-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil- vagy fenil-karbonil-amino-csoport, vagy ha n értéke 2, a két R csoport kondenzált gyűrűt is alkothat,

R_2 jelentése 1–8 szénatomos alkil-, halogén-(1–8 szénatomos alkil)-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–7 szénatomos cikloalkil- vagy fenilcsoport, vagy ha Q jelentése szénatom, akkor két R_2 csoport a Q szénatommal együtt 3–8 szénatomos cikloalkilcsoportot is alkothat,

R_3 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R_4 jelentése 1–4 szénatomos alkoxi-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)- vagy 1–4 szénatomos alkil-amino-csoport,

R_7 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, és ahol A jelentése olyan $-CX-$ amin-csoport, amelyben az aminorész adott esetben egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített aminocsoport, ahol a helyettesítők jelentése egymástól függetlenül hidroxilcsoport,

1–6 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 3–5 szénatomos alkinilcsoport; vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-(1–4 szénatomos alkil)-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-, hidroxil-(1–4 szénatomos alkil)-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, (1–4 szénatomos alkil)-

tio-(1–4 szénatomos alkil)-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-, (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-, (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport, fenil-, fenil-(1–3 szénatomos alkil)-csoport, melyek adott esetben helyettesítve lehetnek egy 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, nitro-csoporttal vagy halogénatommal, és 1–4 szénatomos alkil- vagy 2–5 szénatomos alkenilcsoport, amely helyettesítve van piridinil-, tienil- vagy furilcsoporttal, és ahol az aminocsoport egy N-atomon kapcsolódó heterociklusos csoport lehet a morfolino-, piperazino-, piperidino-, pirrolo- és pirrolidinocsoportok közül,

ahol az alkalmazott hatóanyag-mennyiség a növényre, illetve vetésterületre történő felvitel esetén legalább 10 g/ha, vagy vetőmag kezelése esetén legalább 0,01 g/kg.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben Z_1 és Z_2 egy benzolgyűrű részeit alkotják.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben B jelentése $-W_m-Q(R_2)_3$ általános képletű csoport, ahol m értéke 0.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben Q jelentése Si-atom.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 mindegyike egymástól függetlenül 1–8 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–7 szénatomos cikloalkil-, halogén-(1–8 szénatomos alkil)- vagy fenil-csoport.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 mindegyike 1–4 szénatomos alkil- vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 mindegyike metilcsoport.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1, és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

11. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű ve-

gyületet alkalmazunk, amelyben W_m jelentése $-O-$, és Q jelentése szénatom.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1, és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

16. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben W_m jelentése $-NH-$ vagy $-N(CH_3)-$ csoport és Q szénatom.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

18. A 17. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

20. A 19. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

21. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben B jelentése 1-naftil- vagy 2-naftilcsoport.

22. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben B jelentése 9-fenantrilcsoport.

23. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben B jelentése o-tolilcsoport.

24. A 23. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

25. A 24. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

26. A 25. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

27. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol a W_m szubsztituensben m értéke 0 és Q szénatom.

28. A 27. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

29. A 28. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

30. A 29. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

31. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben Z_1 és Z_2 egy tiofén-gyűrű részeit alkotják.

32. A 31. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben B jelentése $-W_m-Q(R_2)_3$ általános képletű csoport, ahol m értéke 0.

33. A 32. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben Q jelentése Si-atom.

34. A 33. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 mindegyike egymástól függetlenül 1–8 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–7 szénatomos cikloalkil-, halogén-(1–8 szénatomos alkil)- vagy fenilcsoport.

35. A 34. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 mindegyike 1–4 szénatomos alkil- vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

36. A 35. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 mindegyike metilcsoport.

37. A 36. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

38. A 37. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű ve-

gyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

39. A 38. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

40. A 31. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben W_m jelentése –O– és Q jelentése szénatom.

41. A 40. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

42. A 41. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

43. A 42. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

44. A 43. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

45. A 31. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben W_m jelentése –NH– vagy –N(CH₃)–csoport és Q szénatom.

46. A 45. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

47. A 46. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

48. A 47. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

49. A 48. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

50. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol Z_1 és Z_2 egy furángyűrű részeit alkotják.

51. Az 50. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben B jelentése

– W_m – $Q(R_2)_3$ általános képletű csoport, ahol m értéke 0.

52. Az 51. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben Q jelentése Si-atom.

53. Az 52. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 mindegyike egymástól függetlenül 1–8 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–7 szénatomos cikloalkil-, halogén-(1–8 szénatomos alkil)- vagy fenilcsoport.

54. Az 53. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 mindegyike 1–4 szénatomos alkil- vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

55. Az 54. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 mindegyike metil-

56. Az 55. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

57. Az 56. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

58. Az 57. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

59. Az 50. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben W_m jelentése –O– és Q jelentése szénatom.

60. Az 59. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

61. A 60. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

62. A 61. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

63. A 62. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

64. Az 50. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű ve-

gyületet alkalmazunk, amelyben W_m jelentése –NH– vagy –N(CH₃)–csoport és Q szénatom.

65. A 64. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

66. A 65. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

67. A 66. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

68. A 67. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

69. Fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként legfeljebb 95 tömeg% mennyiségben valamely (I) általános képletű vegyületet – ahol A , B , Z_1 , Z_2 és R_n jelentése az 1. igénypontban megadott – vagy annak mezőgazdaságilag elfogadható sóját tartalmazza, legalább egy mezőgazdaságilag elfogadható segédanyaggal együtt.

70. (I) általános képletű vegyület vagy annak mezőgazdaságilag elfogadható sója, ahol

Z_1 és Z_2 egy benzolgyűrű részét alkotják,

A jelentése –C(X)-amin-, –C(O)–SR₃,

–NH–C(X)–R₄ vagy –C(=NR₃)–XR₇ általános képletű csoport,

B jelentése – W_m – $Q(R_2)_3$ általános képletű csoport vagy o-tolil-, 1-naftil-, 2-naftil- vagy 9-fenantrilcsoport,

Q jelentése C-, Si-, Ge- vagy Sn-atom,

W jelentése –C(R₃)_pH_(2-p) csoport, vagy amikor Q szénatom, akkor W jelentése továbbá valamely –N(R₃)_mH_{(1-m)-}, –S(O)_p vagy –O– csoport,

X jelentése O- vagy S-atom,

n értéke 0, 1 vagy 2,

m értéke 0 vagy 1,

p értéke 0 vagy 1,

R jelentése halogénatom, formil-, ciano-, amino-, nitro-, tiocianáto-, izotiocianáto-, trimetil-szilil-, hidroxilcsoport, 1–4 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport, melyek adott esetben halogénatommal, hidroxil-, nitro-, cianocsoporttal vannak helyettesítve, vagy

R jelentése fenil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, 1–4 szénatomos alkil-karbamoil-, 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkil-amino-, di(1–4 szénatomos alkil)-amino-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil- vagy fenil-karbonil-amino-csoport, vagy ha n értéke 2, a két R csoport kondenzált gyűrűt is alkothat,

R_2 jelentése 1–8 szénatomos alkil-, halogén-(1–8 szénatomos alkil)-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–7 szénatomos cikloalkil- vagy fenilcsoport, vagy ha Q jelentése szénatom, akkor két R_2 csoport a Q szénatommal együtt 3–8 szénatomos cikloalkilcsoportot is alkothat,

R_3 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R_4 jelentése 1–4 szénatomos alkoxi-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)- vagy (1–4 szénatomos alkil)-amino-csoport,

R_7 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, és ahol A jelentése olyan –CX-amin-csoport, amelyben az aminosz rész adott esetben egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített aminocsoport, ahol a helyettesítők jelentése egymástól függetlenül hidroxilcsoport, 1–6 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 3–5 szénatomos alkinilcsoport; vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-(1–4 szénatomos alkil)-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-, hidroxil-(1–4 szénatomos alkil)-, 1–4 szénatomos alkil-tio-, (1–4 szénatomos alkil)-tio-(1–4 szénatomos alkil)-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-, (1–6 szénatomos alkoxi)-karbonil-, (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport, fenil-, fenil-(1–3 szénatomos alkil)-csoport, melyek adott esetben helyettesítve vannak egy 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, nitrocsoporttal vagy halogénatommal, és 1–4 szénatomos alkil- vagy 2–5 szénatomos alkenilcsoport, amely helyettesítve van piridinil-, tienil- vagy furilcsoporttal, és ahol az aminocsoport egy N-atomon kapcsolódó heterociklusos csoport lehet a morfolino-, piperazino-, piperidino-, pirrolo- és pirrolidinocsoportok közül, azzal a feltétellel, hogy n 0-tól eltérő, ha B jelentése trimetil-szilil-csoport, és A jelentése N,N-dietil-amino-karbonil-, N,N-bisz(1-metil-etil)-amino-karbonil-, N-metil-amino-tiokarbonil-, N-etil-amino-karbonil-, 1-piperidinil-karbonil- vagy N-fenil-amino-karbonil-csoport; vagy amikor B o-tolilcsoport és A jelentése N,N-dietil-amino-karbonil-, N,N-bisz(1-metil-etil)-amino-karbonil-, N-metil-amino-karbonil- vagy O-metil-karbamoil-csoport; vagy amikor B jelentése 1,1-dimetil-etil-csoport és A jelentése N,N-dimetil-amino-tiokarbonil- vagy N-fenil-amino-karbonil-csoport; vagy amikor B trimetil-sztannil-csoport és A jelentése N,N-dietil-amino-karbonil- vagy O-(1,1-dimetil-etil)-karbamoil-csoport;

továbbá azzal a kikötéssel, hogy amikor B jelentése 2-trimetil-szilil-csoport és A jelentése N,N-dietil-amino-karbonil-csoport, akkor R_n jelentése eltér 3-fluor-6-formil-, 3-fluor-6-metil-, 3-klór-6-formil-, 3-fluor-, 3-klór-, 3-klór-6-metil-, 6-trimetil-szilil- vagy 6-metilcsoporttól;

továbbá azzal a feltétellel, hogy amennyiben A jelentése O-(1,1-dimetil-etil)-karbamoil-csoport és B jelentése 2-trimetil-szilil-csoport, akkor R_n jelentése eltér az 5-(trifluor-metil)-csoporttól;

azzal a feltétellel, hogy amikor A jelentése –C(O)-amin, és W_m jelentése –O– csoport, akkor R jelentése eltér az izotiocianátocsoporttól;

végül azzal a feltétellel, hogy amikor A jelentése N-fenil-amino-karbonil-csoport és B jelentése 2,2-dimetil-propil-csoport, akkor R_n jelentése eltér a 3-metilcsoporttól.

5 71. A 70. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben Z_1 és Z_2 egy benzolgyűrű részeit alkotják.

72. A 71. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése $-W_m-Q(R_2)_3$ általános képletű csoport, ahol m értéke 0.

10 73. A 72. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben Q jelentése Si-atom.

74. A 73. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike egymástól függetlenül 1–8 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–7 szénatomos cikloalkil-, halogén-(1–8 szénatomos alkil)- vagy fenilcsoport.

75. A 74. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike 1–4 szénatomos alkil- vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

76. A 75. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike metilcsoport.

77. A 76. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

78. A 77. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

30 79. A 78. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1, és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

80. A 71. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben W_m jelentése –O– és Q jelentése szénatom.

81. A 80. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

82. A 81. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

83. A 82. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

84. A 83. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

85. A 71. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben W_m jelentése –NH– vagy –N(CH₃)– csoport és Q szénatom.

86. A 85. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

87. A 86. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

88. A 87. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

89. A 88. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

90. A 71. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése 1-naftil- vagy 2-naftil-csoport.

91. A 71. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése 9-fenantrilcsoport.

92. A 71. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése o-tolilcsoport.

93. A 92. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

94. A 93. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

95. A 94. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

96. A 71. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, ahol a W_m szubsztituensben m értéke 0 és Q szénatom.

97. A 96. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkil-csoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

98. A 97. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése metilcsoport.

99. A 98. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

100. A 99. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

101. A 100. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

102. A 70. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület és mezőgazdaságilag elfogadható sója, ahol Z_1 és Z_2 egy tiofénygyűrű szénatomjait alkotják, és A, B, R és n az 1. igénypontban megadott, azzal a feltétellel, hogy B jelentése eltér a trimetil-szilil-csoporttól, amikor A jelentése (dietil-amino)-karbonil-csoport.

103. A 70. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben Z_1 és Z_2 egy benzolgyűrű részeit alkotják.

104. A 103. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése $-W_m-W(R_2)_3$ általános képletű csoport, ahol m értéke 0.

105. A 104. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben Q jelentése Si-atom.

106. A 105. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike egymástól függetlenül 1–8 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–7 szénatomos cikloalkil-, halogén-(1–8 szénatomos alkil)- vagy fenilcsoport.

107. A 106. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike 1–4 szénatomos alkil- vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

108. A 107. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike metilcsoport.

109. A 108. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

110. A 109. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

111. A 110. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

112. A 111. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben W_m jelentése $-O-$ és Q jelentése szénatom.

113. A 112. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

114. A 113. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

115. A 114. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

116. A 115. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

117. A 102. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben W_m jelentése $-NH-$ vagy $-N(CH_3)-$ csoport és Q szénatom.

118. A 117. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

119. A 118. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

120. A 119. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

121. A 120. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

122. A 102. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése 1-naftil- vagy 2-naftil-csoport.

123. A 102. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése 9-fenantrilcsoport.

124. A 102. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése o-tolilcsoport.

125. A 124. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

126. A 125. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

127. A 126. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

128. A 102. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, ahol a W_m szubsztituensben m értéke 0 és Q szénatom.

129. A 128. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

130. A 129. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése metilcsoport.

131. A 130. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

132. A 131. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

133. A 132. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

134. A 70. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület és mezőgazdaságilag elfogadható sója, amelyben Z_1 és Z_2 egy furángyűrű szénatomjait alkotják, és A, B, R és n az 1. igénypontban megadott, azzal a feltétellel, hogy B jelentése eltér a trimetil-szilil-csoporttól, amikor A jelentése (dietil-amino)-karbonil-csoport.

135. A 134. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése $-W_m-Q(R_2)_3$ általános képletű csoport, ahol m értéke 0.

136. A 135. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben Q jelentése Si-atom.

137. A 136. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike egymástól függetlenül 1–8 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–7 szénatomos cikloalkil-, halogén-(1–8 szénatomos alkil)- vagy fenilcsoport.

138. A 137. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike 1–4 szénatomos alkil- vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

139. A 138. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike metilcsoport.

140. A 139. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

141. A 144. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

142. A 141. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

143. A 142. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben W_m jelentése $-O-$ és Q jelentése szénatom.

144. A 143. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

145. A 144. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

146. A 145. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

147. A 146. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

148. A 134. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben W_m jelentése $-NH-$ vagy $-N(CH_3)-$ csoport és Q szénatom.

149. A 148. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

150. A 149. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

151. A 150. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

152. A 151. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

153. A 134. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése 1-naftil- vagy 2-naftil-csoport.

154. A 134. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése 9-fenantrilcsoport.

155. A 134. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése o-tolilcsoport.

156. A 155. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

157. A 156. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

158. A 157. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

159. A 134. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, ahol a W_m szubsztituensben m értéke 0 és Q szénatom.

160. A 159. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

161. A 160. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése metilcsoport.

162. A 161. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

163. A 162. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

164. A 163. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

165. A 70. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület és mezőgazdaságilag elfogadható sója, amelyben Z_1 és Z_2 egy tiazol-, izotiazol-, pirrol- vagy pirazolgyűrű szén- és nitrogénatomját vagy -atomjait alkotják, és A, B, R és n az 1. igénypontban megadott, azzal a feltétellel, hogy B jelentése eltér a trimetil-szilil-csoporttól, amikor A jelentése (dietil-amino)-karbonil-csoport.

166. A 165. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben B jelentése $-W_m-Q(R_2)_3$ általános képletű csoport, ahol m értéke 0.

167. A 166. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben Q jelentése Si-atom.

168. A 167. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike egymástól függetlenül 1–8 szénatomos alkil-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 3–7 szénatomos cikloalkil-, halogén-(1–8 szénatomos alkil)- vagy fenilcsoport.

169. A 168. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike 1–4 szénatomos alkil- vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

170. A 169. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 mindegyike metilcsoport.

171. A 170. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

172. A 171. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

173. A 172. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R_2 jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

174. A 173. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése metilcsoport.

175. A 165. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben W_m jelentése $-O-$ és Q jelentése szénatom.

176. A 175. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkil-csoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

177. A 176. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése metilcsoport.

178. A 177. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

179. A 178. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

180. A 179. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

181. A 165. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben W_m jelentése $-NH-$ vagy $-N(CH_3)-$ csoport és Q szénatom.

182. A 181. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkil-csoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

183. A 182. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

184. A 183. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

185. A 184. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.

186. A 165. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, ahol a W_m szubsztituensben m értéke 0 és Q szénatom.

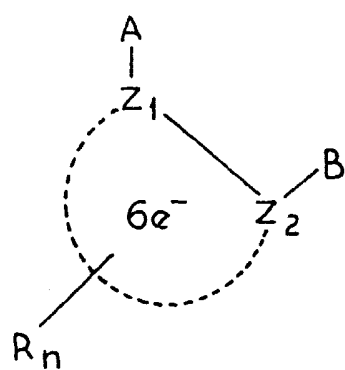
187. A 186. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkil-csoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport.

188. A 187. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben R_2 jelentése metilcsoport.

189. A 188. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése (1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil- vagy di(1–4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-csoport.

190. A 189. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben A jelentése etil-amino-karbonil-csoport.

191. A 189. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyület, amelyben az R_n szubsztituensben n értéke 1 és R jelentése metilcsoport vagy halogénatom.



(I)