PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:
284 072

(19)
ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2427-93**
(22) Přihlášeno: **15. 11. 93**
(30) Právo přednosti:
25. 11. 92 US 92/981626
11. 12. 92 US 92/989271
(40) Zveřejněno: **15. 06. 94**
(Věstník č. 6/94)
(47) Uděleno: **08. 06. 98**
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **12. 08. 98**
(Věstník č. 8/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.[6]:
C 07 D 207/34
C 07 D 207/42

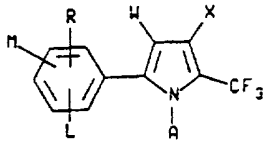
(73) Majitel patentu:
AMERICAN CYANAMID COMPANY, Wayne, NJ, US;

(72) Původce vynálezu:
Venkataraman Kameswaran, Princeton Junction, NJ, US;

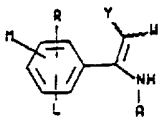
(74) Zástupce:
Čermák Karel JUDr. advokát, Národní 32, Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby 2-aryl-5-trifluormethylpyrrolových sloučenin

(57) Anotace:
Způsob výroby 2-aryl-5-trifluormethylpyrrolových sloučenin obecného vzorce I kde A představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována fenylskupinou; W představuje kyanoskupinu, nitroskupinu nebo skupinu obecného vzorce CO_2R_1 nebo SO_2R_1; X přestavuje atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce CO_2R_2; při němž se halogenenamin obecného vzorce II kde Y představuje atom chloru, bromu nebo jodu a A, W mají význam výše uvedený nechá reagovat přibližně s jedním molárním ekvivalentem trifluoracetonu nebo alkyltrifluoracetoacetátu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, za přítomnosti kyseliny a popřípadě za přítomnosti rozpouštědla. Získané sloučeniny jsou užitečné jako insekticidní, akaricidní a nematocidní činidla a jako meziprodukty pro výrobu takových činidel.



(I)



(II)

CZ 284 072 B6

Způsob výroby 2–aryl–5–trifluormethylpyrrolových sloučenin

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby 2-aryl–5–trifluormethylpyrrolových sloučenin.

Dosavadní stav techniky

Velká řada z agronomického hlediska škodlivého hmyzu, roztočů a nematodů se účinně hubí či potlačuje pomocí 2–aryl–5–trifluormethylpyrrolových sloučenin.

2–aryl–5–trifluormethylpyrrolové sloučeniny jsou tedy užitečné jako insekticidní, akaricidní a nematocidní činidla. Kromě toho jsou tyto sloučeniny důležité jako meziprodukty při výrobě těchto činidel. Užitečnost těchto sloučenin, zvláště sloučenin dále uvedeného obecného vzorce I, je popsána v U. S. patentu č. 5 010 098.

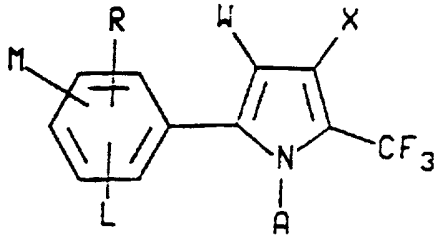
Přesto, že existují známé způsoby syntézy arylpyrrolových sloučenin, stále jsou hledány výrobní postupy, které by bylo možno realizovat ve velkém měřítku ekonomicky a šetrně vzhledem k životnímu prostředí.

Úkolem vynálezu je vyvinout vhodnou přímou metodu výroby arylpyrrolových sloučenin, pro použití při potlačování hmyzu, roztočů a nematodů. Dalším úkolem vynálezu je zajistit využitelný zdroj důležitých meziproduktů pro výrobu jiných 2–aryl–5–trifluormethylpyrrolových sloučenin.

Podstata vynálezu

Předložený vynález představuje užitečný způsob výroby arylpyrrolových sloučenin a důležitých meziproduktů pro jejich výrobu, který je založen na jednoduché jednostupňové reakci.

Předmětem vynálezu je způsob výroby 2–aryl–5–trifluormethylpyrrolových sloučenin obecného vzorce I



(I)

kde

A představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována fenylskupinou;

W představuje kyanoskupinu, nitroskupinu nebo skupinu obecného vzorce CO_2R_1 nebo SO_2R_1;

X představuje atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce CO_2R_2;

L představuje atom vodíku, fluoru, chloru, bromu nebo jodu;

každý ze symbolů

M a R nezávisle představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfinylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfonylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinu, atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu, nitroskupinu, trifluormethylskupinu, skupinu obecného vzorce R_3CF_2Z, R_4CO nebo NR_5R_6 a v případě, že M a R jsou v sousedních polohách mohou společně s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, představovat kruh, v němž zbytek MR představuje strukturu vzorce

$$-OCH_2O-,\ -OCF_2O-\ \text{nebo}\ -CH=CH-CH=CH-;$$

R_1 představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu;

R_2 představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_3 představuje atom vodíku, atom fluoru, difluormethylskupinu, fluorchlormethylskupinu nebo trifluormethylskupinu;

R_4 představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce NR_5R_6;

R_5 představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

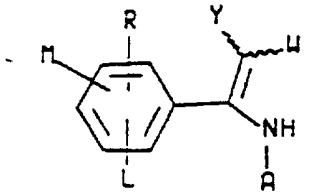
R_6 představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce R_7CO;

R_7 představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

Z představuje skupinu vzorce $S(O)_n$ nebo atom kyslíku; a

n představuje celé číslo 0, 1, 2;

jehož podstata spočívá v tom, že se halogenenamin obecného vzorce II



(II)

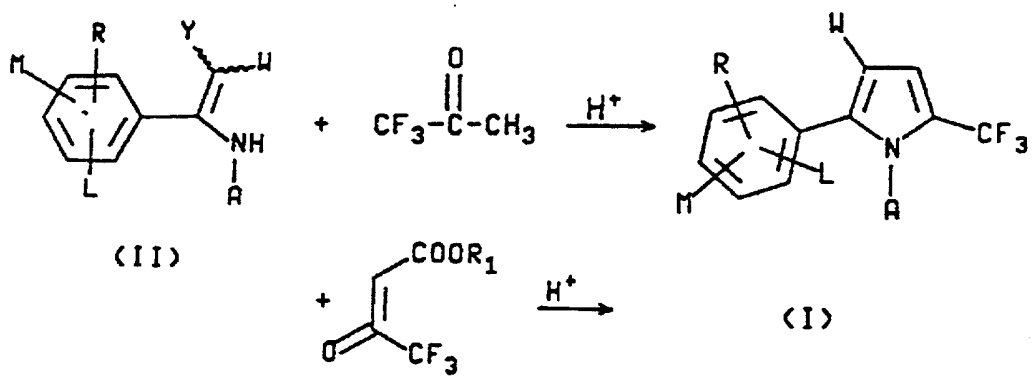
kde Y představuje atom chloru, bromu nebo jodu a A, W, L, M a R mají výše uvedený význam,

nechá reagovat přibližně s jedním molárním ekvivalentem trifluoracetonu nebo alkyltrifluoracetoacetátu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, za přítomnosti kyseliny a popřípadě za přítomnosti rozpouštědla.

V souvislosti s vynálezem se tedy zjistilo, že 2–aryl–5-trifluormethylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I je možno vyrábět reakcí vhodného halogenenaminu obecného vzorce II, s přibližně jedním molárním ekvivalentem trifluoracetonu nebo alkyltrifluoracetoacetátu s 1 až 4 atomy uhlíku, za přítomnosti kyseliny a popřípadě za přítomnosti rozpouštědla, přednostně při zvýšené teplotě.

Výše uvedené reakce jsou popsány v následujícím reakčním schématu I

Reakční schéma I

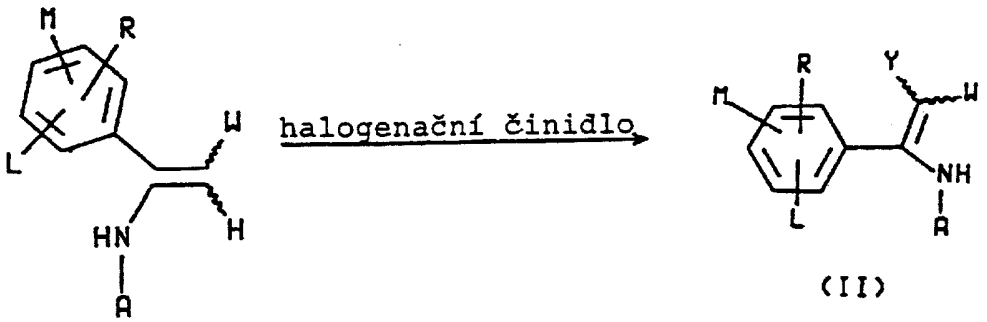


Jako kyseliny, které se hodí pro použití při způsobu podle vynálezu, je možno uvést organické kyseliny, obecně známé v tomto oboru, zejména karboxylové kyseliny, jako je kyselina octová, kyselina propionová, apod., přednostně kyselina octová. Spolu s organickou kyselinou se popřípadě může používat vhodného rozpouštědla nebo rozpouštědlové směsi. Tato rozpouštědla se mohou volit ze souboru organických rozpouštědel, jako jsou alifatické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, halogenované alifatické uhlovodíky, halogenované aromatické uhlovodíky a jejich směsi, přičemž použité rozpouštědlo nebo jejich směs má mít teplotu varu v rozmezí od asi 60 do asi 250 °C.

Způsob podle vynálezu se nejúčinněji provádí při zvýšené teplotě, jako při teplotě v rozmezí od asi 60 do asi 250 °C. Nižší reakční teploty mohou podstatně prodloužit reakční dobu a nadměrně vysoké teploty mohou vést k nepříznivé tvorbě vedlejších produktů a k rozkladu. Přednostní teploty leží v rozmezí od asi 70 do asi 180 °C.

Sloučeniny obecného vzorce II je možno připravovat reakcí vhodného enaminu obecného vzorce III s halogenačním činidlem, jako je halogen, N–halogensukcinimid, halogennan (hypohalit), apod., jak je to znázorněno v reakčním schématu II.

Reakční schéma II

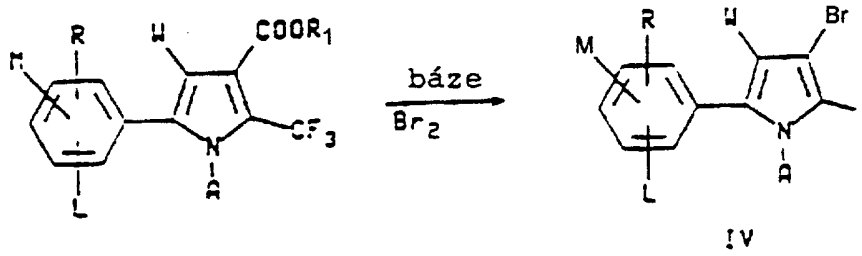


(III) (II)

Sloučeniny obecného vzorce III a jejich výroba jsou popsány v U. S. patentu č. 5 128 485.

2–aryl–5–trifluormethylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I jsou zdrojem užitečných meziproduktů pro výrobu důležitých arylpyrrolových pesticidních činidel. Tak například v případě sloučenin obecného vzorce I, kde X představuje skupinu obecného vzorce $COOR_1$, se může pesticidní produkt obecného vzorce IV získat přímou bromační dekarboxylací způsobem znázorněným v reakčním schématu III.

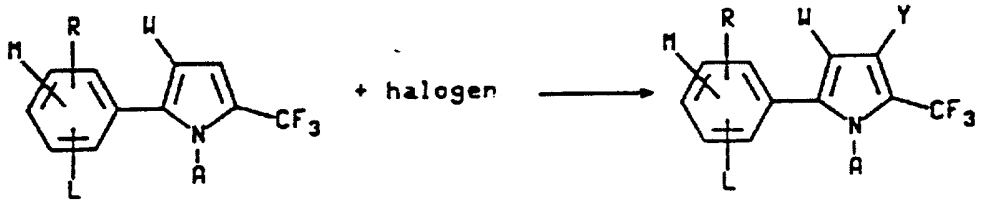
Reakční schéma III



IV

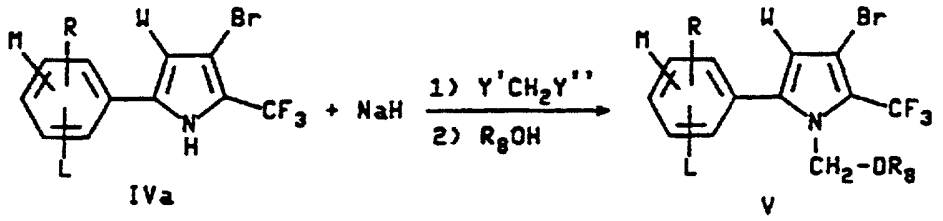
Podobně lze sloučeninu obecného vzorce I, kde X představuje atom vodíku, snadno převést na požadovanou sloučeninu obecného vzorce IV nebo její 4–halogenový analog přímou halogenací, která je znázorněna v reakčním schématu IV.

Reakční schéma IV



Sloučeniny obecného vzorce IV, kde A představuje atom vodíku, je možno převést na 1–(alkoxymethyl)pyrrolové sloučeniny obecného vzorce V reakcí s natriumhydridem a dihalogenmethanovým reakčním činidlem za přítomnosti alkoholu obecného vzorce R_8OH. Tato reakce je znázorněna v reakčním schématu V.

Reakční schéma V



IVa V

Ve shora uvedeném reakčním schématu představuje každý ze symbolů Y' a Y", nezávisle jeden na druhém, atom chloru, bromu nebo jodu, R_8 představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a W, L, M a R mají význam, který je uveden výše u arylpyrrolových sloučenin obecného vzorce I.

Sloučeniny obecného vzorce V je také možno vyrobit způsobem popsaným v U. S. patentu č. 5 151 536. Alternativně lze sloučeniny obecného vzorce V získat reakcí vhodného pyrrolového meziproduktu obecného vzorce IVa s alespoň dvěma molárními ekvivalenty natriumhydridu v aprotickém rozpouštědle, jako je tetrahydrofuran, čímž vznikne odpovídající pyrrolový anion, který se potom nechá reagovat s alespoň jedním molárním ekvivalentem dihalogenmethanového reakčního činidla, popřípadě za zvýšené teploty, za vzniku reakční směsi, na kterou se působí alkoholem obecného vzorce R_8OH. Tento alkohol se přidává po kapkách, aby se v reakční směsi udržela jeho koncentrace na nízké úrovni.

Sloučeniny obecného vzorce V, zejména ty z nich, kde W představuje kyanoskupinu a R_8 představuje ethylskupinu, s výhodou pak ty, kde W představuje kyanoskupinu, R_8 představuje ethylskupinu, L a R představují atomy vodíku a M představuje atom chloru, jsou vysoce účinnými insekticidními, akaricidními a nematocidními činidly.

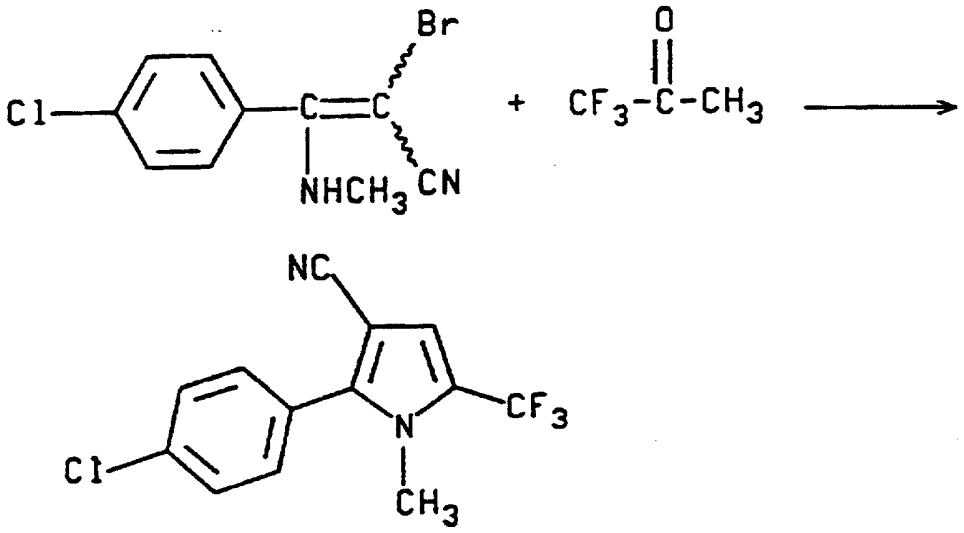
Jak je zřejmé, je ze sloučenin obecného vzorce I možno připravit celou řadu pesticidních arylpyrrolů variací substituentů A, L, M, R a W.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení, které obsahují specifické podrobnosti. Těmito příklady není vynález v žádném ohledu omezen a pro jeho rozsah jsou určující pouze připojené patentové nároky. Pod označením IČ a NMR se rozumí infračervená spektra a spektra nukleární magnetické resonance. Pod označením HPLC se rozumí vysoce účinná kapalinová chromatografie.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

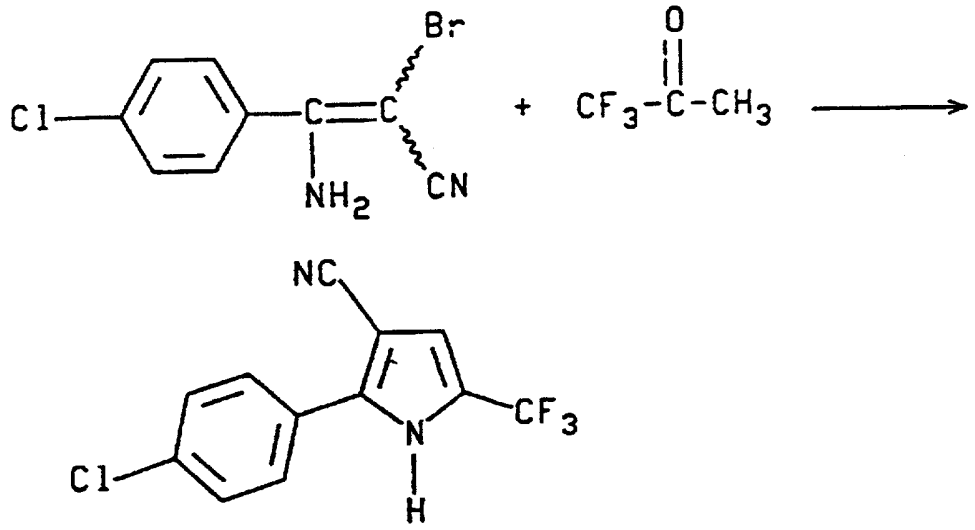
Výroba 2-(p-chlorfenyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu



Roztok (E)– nebo (Z)–α–brom–p–chlor–β–(methylamino)cinnamonitrilu (5,43 g, 0,02 mol) a trifluoracetonu (3,36 g, 2,7 ml, 0,03 mol) v kyselině octové se jedna až dvě hodiny zahřívá na 80 °C, potom přes noc na 100 °C a potom se zředí vodou a extrahuje ethylacetátem. Spojené organické extrakty se promyjí vodou, vysuší bezvodým síranem sodným a za sníženého tlaku zkoncentrují na pryskyřici. Tato pryskyřice se chromatografuje (flash) na silikagelu za použití 15 % roztoku ethylacetátu v heptanu. Titulní sloučenina se získá ve formě žluté pevné látky (1,7 g, teplota tání 129 až 131 °C), která se identifikuje spektrální analýzou ^{1}H a $^{19}FNMR$.

Příklad 2

Výroba 2–(p–chlorfenyl)–5–(trifluormethyl)pyrrol–3–karbonitrilu

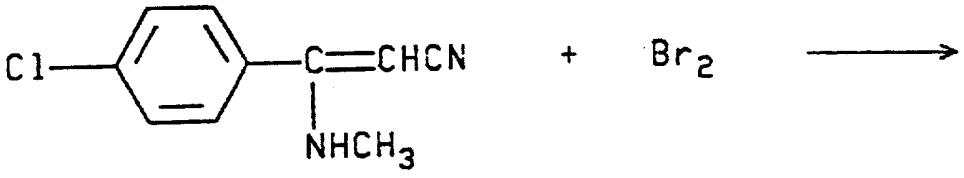


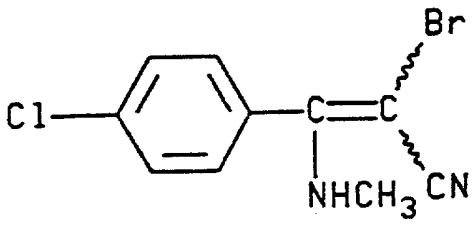
Roztok trifluoracetonu (3,36 g, 2,7 ml, 0,03 mol) v kyselině octové se při 100 °C přikape k roztoku (E)– nebo (Z)–β–amino–α–brom–p–chlorcinnamonitrilu (5,15 g, 0, 02 mol) v kyselině octové v průběhu 4,5 hodiny. Reakční směs se přes noc zahřívá na 100 °C a potom se zředí vodou a extrahuje ethylacetátem. Spojené organické extrakty se promyjí vodou, vysuší bezvodým síranem sodným a za sníženého tlaku zkoncentrují na pryskyřici. Tato pryskyřice se

chromatografuje (flash) na silikagelu za použití 15 % roztoku ethylacetátu v heptanu. Titulní sloučenina se získá ve formě žluté pevné látky (1,8 g, teplota tání 129 až 131 °C), která se identifikuje spektrální analýzou ^{1}H a $^{19}FNMR$.

Příklad 3

Výroba (E)– nebo (Z)–α–brom–p–chlor–β–(methylamino)cinnamonitrilu



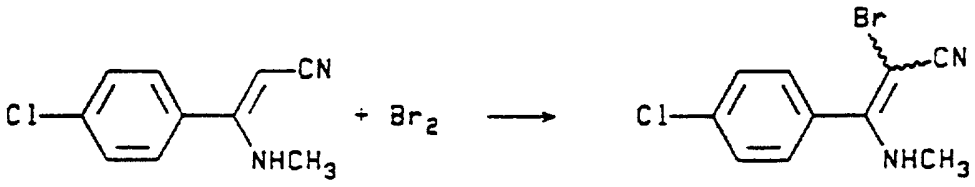


Roztok bromu (10,9 ml, 33,6 g, 0,21 mol) v tetrachlormethanu se přidá ke směsi (E)– nebo (Z)–p–chlor–β–(methylamino)cinnamonitrilu (38,53 g, 0,2 mol) v tetrachlormethanu a tetrahydrofuranu při 55 až 60 °C v průběhu 30 minut. Reakční směs se ochladí při teplotě místnosti, za sníženého tlaku, zkoncentruje na jednu polovinu původního objemu a přefiltruje. Odfiltrovaná pevná látka se zředí tetrachlormethanem a vzniklá směs se vaří pod zpětným chladičem, ochladí a přefiltruje. Titulní sloučenina se získá ve formě žluté pevné látky (43,6 g, teplota tání 178 až 178,5 °C), která se identifikuje spektrální analýzou ^{1}H a $^{13}CNMR$.

Když se postupuje v podstatě stejným způsobem, ale místo (E)– nebo (Z)–p–chlor–β–(methylamino)cinnamonitrilu se použije (E)– nebo (Z)–β–amino–p–chlorcinnamonitrilu, získá se (E)– nebo (Z)–β–amino–α–brom–p–chlorcinnamonitril ve formě bílé pevné látky o teplotě tání 190 až 191,5 °C.

Příklad 4

Výroba (E)– nebo (Z)–α–brom–p–chlor–β–(methylamino)cinnamonitrilu

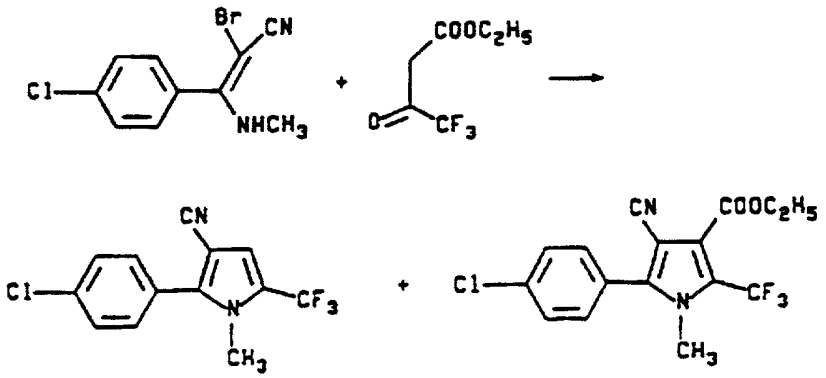


Roztok p–chlor–β–(methylamino)cinnamonitrilu (19,3 g, 0,1 mol) v tetrachlormethanu se při 70 °C přikape k roztoku bromu (16,8 g, 0,105 mol) v tetrachlormethanu v průběhu 30 až 40 minut [tetrahydrofuran se přidává v průběhu dávkování bromu podle potřeby, aby se

usnadnilo rozpouštění reakční směsi]. Reakční směs se 30 minut míchá při 70 °C, potom se ochladí na teplotu místnosti a zkoncentruje na žlutou krystalickou sraženinu. Směs se přefiltruje, filtrační koláč se promyje tetrachlormethanem a vysuší. Získá se titulní sloučenina ve formě žluté pevné látky (18,8 g, 69 %) o teplotě tání 178,0 až 178,5 °C, která se identifikuje spektrální analýzou IČ, NMR a hmotnostním spektrem.

Příklad 5

Výroba 2-(p-chlorfenyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu (I) a 4-ethoxykarbonyl-2-(p-chlorfenyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu (II)

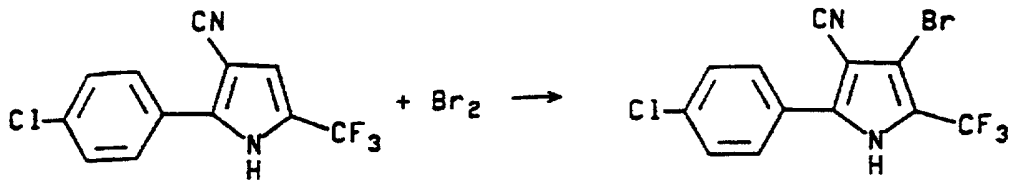


I II

Směs 2-brom-p-chlor-β-(methylamino)cinnamonitrilu (10,0 g, 0,0368 mol) a ethyltrifluoracetoacetátu (10,17 g, 0,0552 mol) v kyselině octové se po dobu 7 hodin zahřívá na 116 až 118 °C. Potom se směs ochladí na teplotu místnosti, zředí vodou a extrahuje ethylacetátem. Extrakty se spojí, promyjí vodou, vysuší síranem sodným a zkoncentrují za sníženého tlaku na pryskyřičný zbytek. Tento zbytek se chromatografuje (flash) na silikagelu za použití roztoku ethylacetát: heptan (15:1), jako elučního činidla, za vzniku titulního produktu (I), ve formě bílé pevné látky (2,7 g, teplota tání 127 až 129 °C), která se identifikuje ^{1}HNMR a ^{19}FNMR spektrální analýzou a druhého titulního produktu (II), ve formě oranžových krystalů (1,65 g, teplota tání 129 až 131 °C), které se identifikují ^{1}HNMR a ^{19}FNMR spektrální analýzou.

Příklad 6

Výroba 4-brom-2-(p-chlorfenyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu

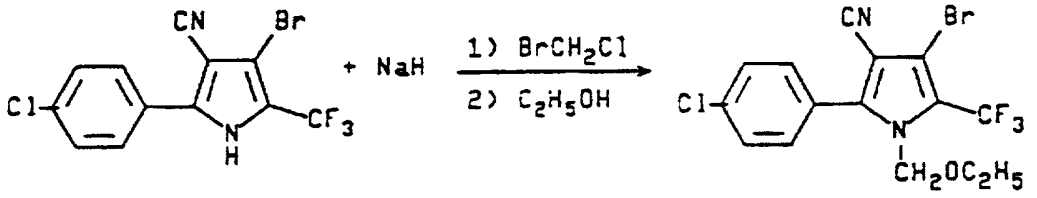


Na roztok 2-(p-chlorfenyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu (jednoho ekvivalentu) v tetrachlormethanu se působí bromem (1,8 ekvivalentu) a směs se při teplotě okolí míchá tak dlouho, dokud není reakce ukončena. Potom se reakční směs za vakua zkoncentruje, přičemž

titulní sloučenina se získá v kvantitativním výtěžku. Její identifikace se provede spektrálními analýzami IČ, NMR a hmotnostním spektrem.

Příklad 7

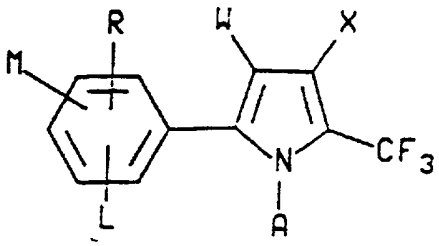
Výroba 4–brom–2–(p–chlorfenyl)–1–(ethoxymethyl)–5–(trifluormethyl)pyrrol–3–karbonitrilu



Na směs natriumhydridu (26,5 g, 1,105 mol) v tetrahydrofuranu se za míchání pod atmosférou dusíku pomalu působí roztokem 4–brom–2–(p–chlorfenyl)–5–(trifluormethyl)pyrrol–3–karbonitrilem (1,00 g, 0,273 mol) v tetrahydrofuranu při teplotě, která nepřestoupí 60 °C. Po skončení přídavku se na reakční směs působí bromchlormethanem (93,0 g, 0,718 mol) zahřátým na 63 až 65 °C. Potom se ke směsi přikape absolutní ethanol (39,5 g, 0,859 mol) v průběhu 5,5 hodiny a směs se další 3 hodiny míchá při 63 až 65 °C a poté se za vakua zkoncentruje. Koncentrát se disperguje ve směsi vody a methylenchloridu. Vodná fáze se oddělí a promyje methylenchloridem. Organické fáze se spojí a zkoncentrují. Koncentrát se disperguje v hexanu, disperze se ochladí na 5 až 10 °C a přefiltruje. Filtrační koláč se promyje a tak se získá bílá pevná látka (výtěžek 111,6 g, 91,3 %) v čistotě 91,2 %, podle analýzy HPLC.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby 2–aryl–5–trifluormethylpyrrolových sloučenin obecného vzorce I



(I)

kde

A představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována fenylskupinou;

W představuje kyanoskupinu, nitroskupinu nebo skupinu obecného vzorce CO_2R_1 nebo SO_2R_1;

X představuje atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce CO_2R_2;

L představuje atom vodíku, fluoru, chloru, bromu nebo jodu;

každý ze symbolů

M a R nezávisle představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfinylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfonylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinu, atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu, nitroskupinu, trifluormethylskupinu, skupinu obecného vzorce R_3CF_2Z, R_4CO nebo NR_5R_6 a v případě, že M a R jsou v sousedních polohách mohou, společně s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, představovat kruh, v němž zbytek MR představuje strukturu vzorce

$$-OCH_2O-, -OCF_2O- \text{ nebo } -CH=CH-CH=CH-;$$

R_1 představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu;

R_2 představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_3 představuje atom vodíku, atom fluoru, difluormethylskupinu, fluorchlormethylskupinu nebo trifluormethylskupinu;

R_4 představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce NR_5R_6;

R_5 představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

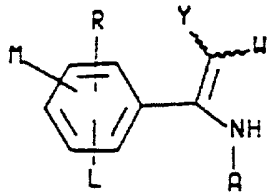
R_6 představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce R_7CO;

R_7 představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

Z představuje skupinu vzorce $S(O)_n$ nebo atom kyslíku a

n představuje celé číslo 0, 1 nebo 2;

vyznačující se tím, že se halogenenamin obecného vzorce II



(II)

kde Y představuje atom chloru, bromu nebo jodu a A, W, L, M a R mají výše uvedený význam,

nechá reagovat s jedním molárním ekvivalentem trifluoracetonu nebo alkyltrifluoracetoacetátu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, za přítomnosti kyseliny a popřípadě za přítomnosti rozpouštědla.

2. Způsob výroby 2–aryl–5–trifluormethylpyrrolových sloučenin podle nároku 1 obecného vzorce I,

kde

A představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována fenylskupinou;

W představuje kyanoskupinu, nitroskupinu nebo skupinu obecného vzorce CO_2R_1 nebo SO_2R_1;

X představuje atom vodíku;

L představuje atom vodíku, fluoru, chloru, bromu nebo jodu;

každý ze symbolů

M a R nezávisle představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfinylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfonylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinu, atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu, nitroskupinu, trifluormethylskupinu, skupinu obecného vzorce R_3CF_2Z, R_4CO nebo NR_5R_6 a v případě, že M a R jsou v sousedních polohách mohou, společně s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, představovat kruh, v němž zbytek MR představuje strukturu vzorce

$$–OCH_2O–, –OCF_2O– \text{ nebo } –CH=CH–CH=CH–;$$

R_1 představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu;

R_3 představuje atom vodíku, atom fluoru, difluormethylskupinu, fluorchlormethylskupinu nebo trifluormethylskupinu;

R_4 představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce NR_5R_6;

R_5 představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_6 představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce R_7CO;

R_7 představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

Z představuje skupinu vzorce $S(O)_n$ nebo atom kyslíku, a

n představuje celé číslo 0, 1 nebo 2;

vyznačující se tím, že se halogenenamin obecného vzorce II, kde Y představuje atom chloru, bromu nebo jodu a A, W, L, M a R mají výše uvedený význam, nechá reagovat s jedním molárním ekvivalentem trifluoracetonu za přítomnosti kyseliny a popřípadě za přítomnosti rozpouštědla.

3. Způsob výroby 2–aryl–5–trifluormethylpyrrolových sloučenin podle nároku 1 obecného vzorce I,

kde

A představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována fenylskupinou;

W představuje kyanoskupinu, nitroskupinu nebo skupinu obecného vzorce SO_2R_1;

X představuje atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce CO_2R_2;

L představuje atom vodíku, fluoru, chloru, bromu nebo jodu;

každý ze symbolů

M a R nezávisle představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfinylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfonylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinu, atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu, nitroskupinu, trifluormethylskupinu, skupinu obecného vzorce R_3CF_2Z, R_4CO nebo NR_5R_6 a v případě, že M a R jsou v sousedních polohách mohou, společně s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, představovat kruh, v němž zbytek MR představuje strukturu vzorce

$$-OCH_2O-,\ -OCF_2O-\text{ nebo }-CH=CH-CH=CH-,$$

R_1 představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu;

R_2 představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_3 představuje atom vodíku, atom fluoru, difluormethylskupinu, fluorchlormethylskupinu nebo trifluormethylskupinu;

R_4 představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce NR_5R_6;

R_5 představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_6 představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce R_7CO;

R_7 představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

Z představuje skupinu vzorce $S(O)_n$ nebo atom kyslíku; a

n představuje celé číslo 0, 1 nebo 2;

vyznačující se tím, že se halogenenamin obecného vzorce II, kde Y představuje atom chloru nebo bromu a A, W, L, M a R mají výše uvedený význam, nechá reagovat s jedním molárním ekvivalentem alkyltrifluoracetoacetátu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, za přítomnosti kyseliny a popřípadě za přítomnosti rozpouštědla.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako kyseliny použije kyseliny octové.

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se halogenenamin obecného vzorce II nechává reagovat s jedním molárním ekvivalentem trifluoracetonu.

6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se halogenenamin obecného vzorce II nechává reagovat s jedním molárním ekvivalentem alkyl–trifluoracetoacetátu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku.

7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se pracuje při 60 až 250 °C.

8. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že se pracuje při 70 až 180 °C.

9. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že se pracuje při 70 až 180 °C.

10. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se vychází z výše uvedených sloučenin za vzniku 2–aryl–5–tri–fluormethylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I, kde W představuje kyanoskupinu a ostatní symboly mají význam uvedený v nároku 1.

11. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se vychází z výše uvedených sloučenin za vzniku 2–aryl–5–tri–fluormethylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I, kde W představuje kyanoskupinu, A představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a ostatní symboly mají význam uvedený v nároku 1.

Konec dokumentu