

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 190 791

A bejelentés napja: (22) 82. 03. 09.

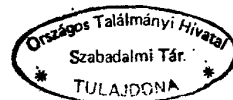
(21) 728/82

A bejelentés elsőbbsége: (33) (32) (31)
CH: 81. 03. 10. (1623/81-9)

A közzététel napja: (41) (42) 1984. 06. 28.

Megjelent: (45) 1988. IX. 30.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,
C 07 D 249/04
C 07 D 249/08



Feltaláló(k): (72)

dr. KUNZ Walter, vegyész, Oberwil, dr. MAIER Ludwig, vegyész,
Arlesheim, CH

Szabadalmaz: (73)

CIBA-GEIGY AG., Bazel, CH

(54)

ELJÁRÁS FENIL-ETIL-TRIAZOL-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

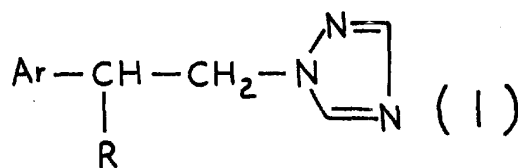
Az eljárás szerint előállított 1-(2-fenil-etil)-1H-1,2,4-triazol-származékok (I) általános képletében

Ar jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal, cianocsoporttal, nitrocsoporttal, trifluor-metil-csoporttal vagy 1-3 halogénatommal adott esetben helyettesített fenilcsoport és

R jelentése hidrogénatom, 1-10 szénatomos alkilcsoport, 2-5 szénatomos alkenilcsoport, 3-8 szén-

atomos cikloalkilcsoport, 3-8 szénatomos cikloalkilcsoporttal vagy fenilcsoporttal adott esetben helyettesített 1-4 szénatomos alkilcsoport, emellett a fenilcsoport halogénatommal, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal lehet adott esetben helyettesített – vonatkozik.

A találmány szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületek fungicid hatásúak.



A találmány 1-(2-fenil-etil)-1H-1,2,4-triazol-származékok új előállítási eljárására vonatkozik.

A találmány szerinti új eljárással előállítható 1-(2-fenil-etil)-1H-1,2,4-triazol-származékok a 2 735 872. számú német szövetségi köztársaságbeli nyilvánossághozatali iratból mint fungicid szerek ismertek.

Ezek a vegyületek igen aktív fungicid szerek és kedvező fungicid spektrummal rendelkeznek, azonban az ismertetett eljárás kitermelése nem kielégítő és az ipari alkalmazása nehézkes, szükség volt olyan új előállítási eljárás kidolgozására, amellyel az említett 1-(2-fenil-etil)-1H-1,2,4-triazol-származékokat jó kitermeléssel és egyúttal egyszerű reakcióval lehet előállítani.

A találmány szerinti új eljárással előállítható 1-(2-fenil-etil)-1H-1,2,4-triazol-származékok (I) általános képletében

Ar jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, 1-4 szénatomos alkoxycsoporttal, cianocsoporttal, nitrocsoporttal, trifluor-metil-csoporttal vagy 1-3 halogénatommal adott esetben helyettesített fenilcsoport és

R jelentése hidrogénatom, 1-10 szénatomos alkilcsoport, 2-5 szénatomos alkenilcsoport, 3-8 szénatomos cikloalkilcsoport, 3-8 szénatomos cikloalkilcsoporttal vagy fenilcsoporttal adott esetben helyettesített 1-4 szénatomos alkilcsoport, emellett a fenilcsoport adott esetben helyettesített is lehet halogénatommal, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal vagy 1-4 szénatomos alkoxycsoporttal.

Alkilcsoport alatt a szénatomok számától függően a következőket kell érteni: metil-, etil-, n-propil- vagy i-propilcsoport, továbbá a butil-, pentil-, hexil-, heptil-, oktil-, nonil- vagy decilcsoport, illetve ez utóbbiak izomerjei.

Az alkenilcsoportokra példaképpen említjük meg a vinil-, az allil- és az 1-propenilcsoportot, az 1-metil-2-propenil- és a 2-metil-2-propenil-csoportot, továbbá a 2-butenil- vagy a 3-butenil-csoportot, valamint a pentenilcsoport megfelelő izomerjeit.

Alkoxycsoport alatt a következőket értjük: metoxycsoport, etoxycsoport, n-propil-oxi- vagy i-propil-oxi-csoport, továbbá a butil-oxi-csoport megfelelő izomerjei.

Az előbbi meghatározásnak megfelelő cikloalkilcsoportok a ciklopropánból, ciklobutánból, ciklopentánból, ciklohexánból, cikloheptánból vagy ciklooktánból levezethető csoportok.

A halogénatom fluor-, klór-, bróm vagy jód-atom, de előnyösen fluor-, klór- vagy brómatom.

A fenil-alkil-csoportra példaképpen a benzilcsoportot, a 2-fenil-etil-csoportot, a 3-fenil-propilcsoportot és a 2-fenil-propil-csoportot említjük; ezek közül azonban a benzilcsoport előnyös.

A találmány értelmében az (I) általános képletű 1-(2-fenil-etil)-1H-1,2,4-triazol-származékokat úgy állítjuk elő, hogy egy (II) általános képletű fenilketont, ahol Ar és R jelentése az (I) általános képlet-nél megadott, előbb valamilyen inert szerves oldószerben és egy erős bázis jelenlétében valamilyen (III) általános képletű 1H-1,2,4-triazol-1-il-metil-foszfóniáttal – ahol az R₁ helyettesítők jelentése egymástól függetlenül fenilcsoport vagy 1-4 szén-

atomos alkilcsoport – vagy pedig valamilyen (IV) általános képletű foszfóniumsóval – ahol az R₂ helyettesítők egymástól függetlenül fenilcsoportot vagy adott esetben hidroxilcsoporttal helyettesített 1-4 szénatomos alkilcsoportokat jelentenek és Hal klór-, bróm- vagy jód-atomot képvisel – reagáltatunk és a kapott (V) általános képletű 2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-sztirolt – a képletben Ar és R jelentése az (I) általános képlet-nél megadott – majd ezt követően katalitikus hidrogénezéssel (I) általános képletű vegyületekké alakítjuk át.

A (II) általános képletű fenilketonoknak (V) általános képletű triazolil-sztirollokká történő átalakítását mind a (III) általános képletű foszfónátok, mind a (IV) általános képletű foszfóniumsók felhasználásával meg lehet valósítani a találmány szerinti eljárás értelmében.

Azt az eljárást, melynek során reakciópartnerként a (III) általános képletű foszfónátokat használjuk, úgy valósítjuk meg, hogy a foszfónátot először valamilyen erős bázissal és ezután a (II) általános képletű fenilketonnal reagáltatjuk. Emellett előnyösnek bizonyult, ha a bázist feleslegben alkalmazzuk. Ez a felesleg rendszerint nem több, mint a (II) általános képletű fenilketon mólnyi mennyiségére számított kétszeres moláris mennyiség.

Az egyetlen reakcióedényben megvalósítható reakció során inert, poláris, aprotikus oldószereket alkalmazhatunk. Ilyen oldószerek az éterek, mint például a dietil-éter, a tetrahidrofurán, a dioxán, a dimetoxi-etán vagy a dietilenglikol-dimetil-éter.

Előnyösek azok az oldószerek, melyek forráspontja 60 °C-nál magasabb, tehát például a tetrahidrofurán, a dioxán, a dimetoxi-etán.

Erős bázisként fém-hidrideket használhatunk, mint a lítium-hidrid, a nátrium-hidrid vagy a kalcium-hidrid.

A (III) általános képletű foszfónátok reakciója az erős bázisokkal – ami a megfelelő sókat eredményezi – csakúgy mint a (II) általános képletű vegyületekkel végzett további reakció exoterm folyamat, ezért a reakcióedényt a reagensek hozzáadagolása előtt minden esetben lehűtjük, majd ezt követően a reakció teljessé tétele céljából melegítjük. Az első lépéskor a megfelelő hőmérséklet-tartomány – 40 °C-tól +40 °C-ig, különösen –20 °C-tól +40 °C-ig terjed, míg a második lépést célszerűen –20 °C-tól +80 °C-ig, különösen 0 °C-tól +60 °C-ig terjedő hőmérsékleten hajtjuk végre.

A keletkezett (V) általános képletű triazolil-sztirolt úgy izoláljuk, hogy a reakcióelegyet vízzel elegyítjük, majd valamilyen vízzel nem elegyedő oldószerezrel extraháljuk és a szerves fázist bepároljuk.

Azt az eljárást, melynek során reakciópartnerként a (IV) általános képletű foszfóniumsókat használjuk, úgy valósítjuk meg, hogy a foszfóniumsót először egy erős bázissal, majd ezt követően a (II) általános képletű fenilketonnal reagáltatjuk.

Kedvezőnek bizonyult, ha a bázist feleslegben használjuk. Ez a felesleg nem több, mint a (II) általános képletű fenilketon 1 mól mennyiségére számított 2 mólmennyiség.

Az egyetlen reakcióedényben megvalósítható reakciónál inert, poláris, aprotikus oldószereket alkalmazhatunk. Ilyen oldószerek az éterek, mint

például a dietil-éter, a tetrahydrofuran, a dioxán, a dimetoxi-etán vagy a dietilén-glikol-dimetil-éter.

Előnyösek azok az oldószerek, melyek forráspontja 80 °C-nál magasabb, tehát például a dioxán, a dimetoxi-etán, a dietilén-glikol-dimetil-éter.

Erős bázisként a következőket használhatjuk: a fém-hidrideket, mint a lítium-hidridet, a nátrium-hidridet vagy a kalcium-hidridet.

A foszfóniumsók reakciója az erős bázisokkal – amely a megfelelő ilideket eredményezi – csak úgy mint a (II) általános képletű kétonokkal végzett további reakció exoterm folyamat, ezért a reakció-edényt a reagensek hozzáadagolása előtt minden esetben lehűtjük, majd ezt követően a reakció teljes tétele céljából melegítjük. Az első lépésnél a megfelelő hőmérséklet-tartomány – 40 °C-tól + 80 °C-ig, különösen – 20 °C-tól + 40 °C-ig terjed, míg a második lépést célszerűen – 20 °C-tól + 110 °C-ig, különösen 0 °C-tól + 60 °C-ig terjedő hőmérsékleten valósítjuk meg.

A keletkezett (V) általános képletű triazolil-sztirolt úgy izoláljuk, hogy a reakcióelegyet dietil-éterrel hígítjuk, a kivált foszfin-oxidot kiszűrjük és a szűrletet bepároljuk. A foszfin-oxidra tapadt termék kinyerése céljából szükséges lehet a szűrési lépény többszöri átmosása, amit éterrel végzünk.

Mindkét eljárás folyamán, akár (III) akár (IV) általános képletű foszforvegyületeket alkalmazunk reakciópartnerként, előnyös lehet valamilyen koronaéter hozzáadása. Így például a káliumtartalmú és/vagy nátriumtartalmú bázisok használata esetén az anionok képződése érdekében a 18-korona-6-éter vagy a 15-korona-5-éter alkalmazása igen előnyös.

Ezen eljárási lépések során rendszeren cisz- és transz-olefinek elegye keletkezik, amely általában főleg cisz-olefint tartalmaz. A transz-olefin mennyiségét úgy lehet növelni, hogy az ilidet nagyobb feleslegben használjuk, vagy pedig a reakcióelegyhez valamilyen lítiumsót, így például LiClO₄-ot adunk. (Lásd: M. Schlosser, Chem. Ber. 103, 2841).

Az (V) általános képletű triazolil-sztirolokat a találmány szerinti eljárás során katalitikus hidrogénezéssel alakítjuk át (I) általános képletű fenil-etil-triazolokká; ezt általában elemi hidrogénnel végzük, valamilyen nemesfém-katalizátor jelenlétében.

Alkalmas katalizátorok a palládium/bárium-szulfát, a palládium/szén, a ródiium/szén, a platina-oxid, a ródiium-oxid, a finom elosztású platina vagy ródiium, a Raney-nikkel; alkalmasak továbbá a komplex katalizátorok, mint amilyen például a ródiium-trifenil-foszfin komplex.

Az említett nemesfém-katalizátorok közül előnyösen a fém-oxidokat, így például a platina-oxidot és a ródiium-oxidot használjuk.

A fentiekben túlmenően kitént még az is, hogy az (V) általános képletű triazolil-sztirolok hidrogénezéséhez különösen alkalmasak a nemesfém-katalizátorokból álló keverék katalizátorok.

Különösen bevált keverék katalizátor a ródiium-oxidból és platina-oxidból álló keverék katalizátor.

Az (V) általános képletű triazolil-sztirolok hidrogénezését általában valamilyen inert szerves oldószerben valósítjuk meg. Ilyen oldószerek az éterek,

mint például a dietil-éter, a tetrahydrofuran, a dioxán vagy a dimetoxi-etán.

A hidrogénezést 0 °C és + 100 °C közötti hőmérsékleten – előnyösen 10 °C és 30 °C között – továbbá 10⁵–100 · 10⁵ Pa nyomáson – előnyösen 10⁵–8 · 10⁵ Pa nyomás alatt – valósítjuk meg.

Az eljárással kapott (I) általános képletű végtermékeket úgy izoláljuk, hogy a katalizátort elkülönítjük, majd a visszamaradt oldatot bepároljuk és a maradékot desztillációval, kristályosítással vagy kromatografálással tisztítjuk.

Az (I) általános képletű vegyületek a 2- szénatomon egy aszimmetriacentrummal rendelkeznek, amennyiben R jelentése hidrogénatomtól eltérő. Minthogy ez az aszimmetria egy nem sztereospecifikus reakció (hidrogénezés) során keletkezik, a vegyületek legtöbbször racémátok formájában keletkeznek és azokat ebben a formában használjuk fel. Emellett nem lényeges, hogy a megfelelő olefin E-izomerjét vagy Z-izomerjét, vagy pedig az E- és Z-izomerek elegyét hidrogénezzük. Abban az esetben, ha az R helyettesítőben további aszimmetriacentrum(ok) fordul(nak) elő, úgy az (I) általános képletű vegyületek diasztereomerjeinek elegye keletkezik, amit ismert módszerek segítségével a megfelelő enantiomerekre szét lehet választani.

A (III) általános képletű foszfonátok alkalmazása esetén a (II) általános képletű fenilketon és a (III) általános képletű metil-foszfonát reagáltatása során először a foszfonátot valamilyen bázis feleslegével (kétszeres moláris mennyiségig terjedő felesleg) reagáltatjuk, emellett a bázist a fém-hidridek közül választjuk és a reagenseket oldószerként étert alkalmazva – 40 °C-tól + 40 °C-ig terjedő hőmérsékleten reagáltatjuk, majd ezen reakció termékét a (II) általános képletű ketonnal – 20 °C és + 80 °C közötti hőmérsékleten végzett reakció útján alakítjuk egy (V) általános képletű triazolil-sztirolrá, majd ez utóbbit egy nemesfém-katalizátor jelenlétében, semleges vagy savanyú közegben, 0 °C–100 °C-ig terjedő hőmérsékleten és 10⁵–100 · 10⁵ Pa nyomás alatt hidrogénezzük.

További előnyt jelent, ha a fenti eljárásnál a foszfonát átalakításához bázisként egy fém-hidridet, oldószerként egy étert használunk és a reakcióhőmérsékletet – 20 °C és + 40 °C között választjuk meg, továbbá ha a ketonnal végzett reakciót 0 °C és 60 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre, végül, ha a triazolil-sztirolt ródiium-oxid/platina-oxid keverék katalizátor jelenlétében 10 °C–30 °C közötti hőmérsékleten és 10⁵–8 · 10⁵ Pa nyomás alatt hidrogénezzük.

A (IV) általános képletű foszfóniumsók alkalmazása esetén az eljárás abból áll, hogy a (II) általános képletű fenilketon és a (IV) általános képletű metil-foszfoniumsó reagáltatása során a foszfóniumsót először valamilyen bázis feleslegével (kétszeres moláris mennyiségig terjedő felesleg) reagáltatjuk, a bázist a fém-hidridek közül választjuk és a reakciót valamilyen inert, poláris, aprotikus oldószerben – 40 °C-tól + 80 °C-ig terjedő hőmérsékleten végzük, majd a reakcióterméket a (II) általános képletű ketonnal – 20 °C és + 110 °C közötti hőmérsékleten végzett reakció útján alakítjuk egy (V) általános képletű triazolil-sztirolrá, majd ez

utóbbi egy nemesfém katalizátor keverék jelenlétében, semleges vagy savanyú közegben, 0 °C–100 °C közötti hőmérsékleten és 10⁵–100 · 10⁵ Pa nyomás alatt hidrogénezzük.

Előnyt jelent, ha a fenti eljárásnál a foszfónium-só átalakításához bázisként egy fém-hidridet, oldószerként egy étert használunk és a reakcióhőmérsékletet –20 °C és +40 °C között választjuk meg, továbbá ha a ketonnal végzett reakciót 0 °C és 60 °C közötti hőmérsékleten végezzük, végül ha a triazolil-sztirolt ródiium-oxid/platina-oxid keverék katalizátor jelenlétében 10 °C–30 °C közötti hőmérsékleten és 10⁵–8 · 10⁵ Pa nyomás alatt hidrogénezzük.

A (II) általános képletű kiindulási vegyületek részben ismertek és a kereskedelemben beszerezhetőek, vagy azokat a megfelelő karbonsav-halogenidekből és benzol-származékokból Friedel-Crafts-acelezzel könnyen elő lehet állítani.

Az előállított (V) általános képletű 2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-sztirolok új vegyületek. Szerkezetileg ehhez hasonló típusú vegyületeket ismertet inszekticid szerként a 2 833 194 számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozzatali irat.

Az új 2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-sztirolok (V) általános képletében

Ar jelentése adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal, cianocsoporttal, nitrocsoporttal, trifluor-metilcsoporttal, vagy 1-3 halogénatommal helyettesített fenilcsoporttal,

R jelentése 1-10 szénatomos alkilcsoport, 2-5 szénatomos alkenilcsoport, 3-8 szénatomos cikloalkilcsoport, adott esetben 3-8 szénatomos cikloalkilcsoporttal vagy fenilcsoporttal helyettesített 1-4 szénatomos alkilcsoport, emellett a fenilcsoport is helyettesített lehet, adott esetben halogénatommal, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal.

Az (V) általános képletű vegyületek az E-Z-izomerek elegye formájában léteznek és amennyiben más meghatározás nincs megadva, úgy az említett formában alkalmazzuk.

Az alábbiakban következő példák a találmány közelebbi megmagyarázására és bemutatására szolgálnak. A hőmérsékleti adatokat Celsius fokokban (°C), a nyomásokat Pa-ban adjuk meg.

1. példa

[Az (1) képletű köztitermék előállítása]
1-(1H-1,2,4-Triazol-1-il)-2-(2,4-diklór-fenil)-1-pentén

a) 1,6 g 55%-os nátrium-hidrid 15 ml dimetoxietánnal készült és 5–7 °C-ra lehűtött szuszpenziójához nitrogén atmoszféra alatt, nedvesség kizárása közben hozzácsepegtetünk 7,8 g (0,036 mól) dietil-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-metil-foszfónátot. Szobahőmérsékleten történő két órás keverés után a hidrogénfejlődés befejeződik, ekkor a reakcióelegyet ismét lehűtjük 8–9 °C-ra és cseppenként hozzáadunk 6,5 g (0,03 mól) 2,4-diklór-fenil-n-propil-ketont 15 ml dimetoxi-etánban oldva. A reakcióelegyet ezután 18 órán át 50 °C-ra melegítünk, majd jeges

vízre öntjük és három ízben metilén-dikloriddal extraháljuk. A kivonatokat vízzel mossuk, szárítjuk és bepároljuk. Frakcionált desztillációval 6,5 g (76,8%) 1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-(2,4-diklór-fenil)-1-pentént kapunk E- és Z-izomerelegy formájában. Ennek forráspontja 135–137 °C/42 Pa.

Analízis a C₁₃H₁₃Cl₂N₃ (282,2) képlet alapján:
Számított: C = 55,34%, H = 4,65%,
N = 14,89%;

10 Talált : C = 55,2%, H = 4,7%, N = 14,9%.

b) 1,0 g 55%-os nátrium-hidrid 50 ml dimetoxietánnal készített szuszpenziójához nitrogénatmoszféra alatt, nedvesség kizárása mellett, két részletben összesen 7,6 g (0,02 mól) kristályos 1H-1,2,4-triazol-1-il-metil-trifenil-foszfónium-kloridot adunk hozzá. A reakcióelegy színe narancsvörös lesz és hőmérséklete körülbelül 35 °C-ra emelkedik. A hidrogénfejlődés befejeződése után az elegyhez körülbelül három óra leforgása alatt 10 ml dimetoxi-etánban oldott 4,3 g (0,02 mól) 2,4-diklór-fenil-n-propil-ketont csepegtetünk hozzá. A reakcióhőmérséklet eközben szintén körülbelül 35 °C-ra emelkedik. 18 órán át végzett keverés után a reakcióelegyet jeges vízre öntjük és három ízben dietil-éterrel extraháljuk. A kivonatokat vízzel mossuk, szárítjuk és betöményítjük. A kivált trifenil-foszfinoxidot elkülönítjük és a tömény oldatot rövid szilikagél-oszlopon végzett szűréssel tisztítjuk. A szűrlet bepárlásával 4,0 g (74,7%) 1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-(2,4-diklór-fenil)-1-pentént kapunk, amely vékonyréteg-kromatogramja és ¹H-NMR-spektruma alapján az autentikus mintával azonos.

A következő 1. táblázatban az 1. példa szerint előállított és analóg módon előállítható vegyületeket soroljuk fel:

1. táblázat
(V) általános képletű vegyületek

Sorszám	Ar	R	Fizikai állandók
40	2-Cl-4-Cl-	-C ₃ H ₇ -n	Fp.: 135–137 °C/42 Pa
1	C ₆ H ₅ -	H-	Fp.: 146 °C/60 Pa
3	2-Cl-4-Cl-	H-	Fp.: 146 °C/60 Pa
5	4-F-C ₆ H ₄ -	H-[HNO ₃]	Op.: 155 °C
45	2-Cl-4-Cl-	CH ₃ -	olaj
6	C ₆ H ₅ -	cikl. C ₃ H ₅ -	olaj
28	C ₆ H ₅ -	cikl. C ₆ H ₁₁ -	olaj
29	4-Cl-C ₆ H ₄ -	C ₂ H ₅ -	olaj
30	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅ -	olaj
50	4-Cl-C ₆ H ₄ -	-C ₃ H ₇ -n	olaj
31	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	cikl. C ₃ H ₅ -	Op.: 82–83 °C
32	4-Cl-C ₆ H ₄ -	cikl. C ₃ H ₅ -	Op.: 60–62 °C
33	3-Cl-4-Cl-	CH ₃ -	félíg szilárd
34	C ₆ H ₅ -	-C ₃ H ₇ -n	Op.: 64–66 °C (E-izomerek)
55	2-Cl-4-Cl-	-C ₃ H ₇ -n	Op.: 64–66 °C (E-izomerek)
35	C ₆ H ₅ -		

2. példa

[A (2) képletű végtermék előállítására]
1-(1H-1,2,4-Triazol-1-il)-2-(2,4-diklór-fenil)-
pentán

1,4 g (0,005 mól) 1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-(2,4-diklór-fenil)-1-pentént 150 ml tetrahydrofuranban, 0,3 g ródiium-oxid/platina-oxid (1 : 1) katalizátor és 0,3 g ródiium/szén katalizátor jelenlétében, 20 °C-on és 10^5 Pa nyomás alatt 5,5 órán keresztül hidrogénezünk. Ezután a katalizátorokat elkülönítjük, az oldatot derítőfölddel kezeljük és az oldószert elpárolgatjuk. A kapott olajos terméket szilikagélén éterrel kromatografáljuk. Ily módon szintelen olajos anyag formájában 1,0 g (71,4%) 1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-(2,4-diklór-fenil)-pentánt kapunk. Ezt éter-petroléter elegyből átkristályosítjuk, 58,5–59,5 °C olvadáspontú anyaghoz jutunk. Analízis a $C_{13}H_{14}Cl_2N_3$ (284,2) képlet alapján:

Számított: C = 54,95%, H = 5,32%, N = 14,79%;

Talált : C = 54,7%, H = 5,6%, N = 14,4%.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (I) általános képletű 1-(2-fenil-etil)-1H-1,2,4-triazol-származékok előállítására – a képletben

Ar jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, 1-4 szénatomos alkoxycsoporttal, cianocsoporttal, nitrocsoporttal, trifluor-metil-csoporttal vagy 1-3 halogénatommal adott esetben helyettesített fenilcsoport és

R jelentése hidrogénatom, 1-10 szénatomos alkilcsoport, 2-5 szénatomos alkenilcsoport, 3-8 szénatomos cikloalkilcsoport, 3-8 szénatomos cikloalkilcsoporttal vagy fenilcsoporttal adott esetben helyettesített 1-4 szénatomos alkilcsoport, emellett a fenilcsoport halogénatommal, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal vagy 1-4 szénatomos alkoxycsoporttal lehet adott esetben helyettesített – *azzal jellemezve*, hogy

egy (II) általános képletű fenilketont – a képletben Ar és R jelentése a tárgyi kör szerinti – – 40 és + 110 °C közötti hőmérsékleten, valamilyen inert szerves oldószertben és egy erős bázis jelenlétében, a fenilketon egy móljára számított 1,0–1,2 mól mennyiségű (III) általános képletű 1H-1,2,4-triazol-1-il-metil-foszfónáttal – a képletben

R_1 helyettesítők jelentése egymástól függetlenül fenilcsoport, vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport – vagy

a fenilketon egy móljára számított 1,0–1,2 mól mennyiségű valamilyen (IV) általános képletű foszfóniumsóval – a képletben az

R_2 helyettesítők egymástól függetlenül fenilcsoportot, vagy hidroxilcsoporttal adott esetben helyettesített 1-4 szénatomos alkilcsoportokat jelentenek és

Hal jelentése klór-, bróm- vagy jódatom – reagáltatunk, inert szerves oldószertben, a fenilketon egy móljára számított 1–2 mól mennyiségű erős bázis jelenlétében egy (V) általános képletű 2-(1H-1,2,4-

triazol-1-il)-sztirollá, – a képletben Ar és R jelentése a tárgyi kör szerinti – és emellett

a (III) általános képletű metil-foszfónátot vagy a (IV) általános képletű foszfóniumsót először egy bázissal és ezt követően reagáltatjuk a (II) általános képletű fenilketonnal, és a kapott (V) általános képletű sztirolt katalitikusan hidrogénezünk (I) általános képletű vegyületté, nemesfém- és nemesfém-oxid-katalizátor keverékének jelenlétében 0° és 100° közötti hőmérsékleten, 10^5 – $100 \cdot 10^5$ Pa nyomáson – a képletben Ar és R jelentése a tárgyi kör szerinti és R_1 és R_2 jelentése a fenti.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek – a képletben Ar és R jelentése az 1. igénypont szerinti – előállítására, *azzal jellemezve*, hogy az (V) általános képletű 2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-sztirol-származékok – a képletben Ar és R jelentése a tárgyi kör szerinti – előállításához a (III) általános képletű foszfónátokat – a képletben R_1 jelentése az 1. igénypont szerinti – alkalmazzuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, az (I) általános képletű vegyületek – a képletben Ar és R jelentése az 1. igénypont szerinti – előállítására, *azzal jellemezve*, hogy az (V) általános képletű 2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-sztirol-származékok – a képletben Ar és R jelentése a tárgyi kör szerinti – előállításához a (IV) általános képletű foszfóniumsókat – a képletben R_2 jelentése az 1. igénypont szerinti – alkalmazzuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az 1. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy keverék-katalizátort használunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az 1. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként ródiium-oxid/platina-oxid keverék katalizátort használunk.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az 1. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a katalitikus hidrogénezést 10 °C és 30 °C közötti hőmérsékleten valósítjuk meg.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az 1. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a katalitikus hidrogénezést 10^5 – $8 \cdot 10^5$ Pa nyomás alatt valósítjuk meg.

8. A 2. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az 1. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a (II) általános képletű fenilketon – a képletben Ar és R jelentése az 1. igénypont szerinti – és a (III) általános képletű 1H-1,2,4-triazolil-metil-foszfónát – a képletben R_1 jelentése az 1. igénypont szerinti – reagáltatását úgy valósítjuk meg, hogy a (III) általános képletű metil-foszfónátot egy erős bázissal, majd ezt követően a (II) általános képletű fenilketonnal reagáltatjuk.

9. Az 1. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az 1. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy bázisként fém-hidridet használunk.

10. Az 1. vagy 9. igénypont szerinti eljárás az (I)

általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a bázist feleslegben alkalmazzuk, amely legfeljebb a fenilketon egy móljára számított moláris mennyiség kétszereséig terjed.

11. Az I. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a (III) általános képletű foszfonátot – a képletben R₁ jelentése az I. igénypont szerinti – és a bázist –40 °C-tól +40 °C-ig terjedő hőmérséklet-tartományban és a (II) általános képletű ketonnal – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – –20 °C és +80 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy az első reakciólépést –20 °C és +40 °C közötti hőmérsékleten, a második reakciólépést 0 °C és +60 °C közötti hőmérsékleten valósítjuk meg.

13. A 8. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a reakciót egy éterben valósítjuk meg.

14. A 3. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a (II) általános képletű fenilketon – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – és a (IV) általános képletű 1H-1,2,4-triazolil-metil-foszfoniumsó – a képletben R₂ jelentése az I. igénypont szerinti – reagáltatását úgy valósítjuk meg, hogy a (IV) általános képletű metil-foszfoniumsót először egy erős bázissal, majd ezt követően a (II) általános képletű fenilketonnal reagáltatjuk.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy bázisként egy fémhidridet használunk.

16. A 14., 17. vagy a 18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a bázist feleslegben alkalmazzuk, amely legfeljebb a (II) általános képletű fenilketon egy mólnyi mennyiségére számított moláris mennyiség kétszereséig terjed.

17. A 14. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a (IV) általános képletű foszfoniumsót – a képletben R₂ jelentése az I. igénypont szerinti – és a bázist –40 °C-tól +80 °C-ig terjedő hőmérséklet-tartományban, és a reakcióelegyet a (II) általános képletű ketonnal – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – –20 °C és +110 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk.

18. A 17. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy az első reakciólépést –20 °C és +40 °C közötti hőmérsékleten, a második reakció-

lépést 0 °C és 60 °C közötti hőmérsékleten valósítjuk meg.

19. A 14. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a reakciót oldószerként étert alkalmazva, valósítjuk meg.

20. A 2. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a (II) általános képletű fenilketon – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – és a (III) általános képletű metil-foszfonát – a képletben R₁ jelentése az I. igénypont szerinti – reagáltatása során a (III) általános képletű foszfonátot egy fémhidrid feleslegével, a (II) általános képletű fenilketon egy mólnyi mennyiségére számított kétszeres moláris mennyiségig terjedő feleslegével egy éterben mint oldószerben –40 °C-tól +40 °C-ig terjedő hőmérsékleten reagáltatjuk, és a reakcióelegyet ezt követően a (II) általános képletű fenilketonnal – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – –20 °C és +80 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk és a kapott (V) általános képletű triazolil-sztirolt – a képletben Ar és R jelentése a tárgyi kör szerinti – katalizátor jelenlétében 0 °C–100 °C-ig terjedő hőmérsékleten és 10⁵–100 · 10⁵ Pa nyomás alatt hidrogénezzük.

21. A 20. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy a (III) általános képletű foszfonátot – a képletben R₁ jelentése az I. igénypont szerinti – bázisként fém-hidriddel reagáltatunk, oldószerként valamilyen étert használunk és a reakció hőmérséklete –20 °C és +40 °C közötti és a (II) általános képletű fenilketonnal – a képletben Ar és R jelentése a tárgyi kör szerinti – 0 °C és 60 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk, a kapott (V) általános képletű triazolil-sztirolt – a képletben Ar és R jelentése a tárgyi kör szerinti – ródium-oxid/platina-oxid keverék-katalizátor jelenlétében 10 °C–30 °C közötti hőmérsékleten és 10⁵–8 · 10⁵ Pa nyomás alatt hidrogénezzük.

22. A 3. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben Ar és R jelentése az I. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képletű fenilketon – a képletben Ar és R jelentése a tárgyi kör szerinti – és egy (IV) általános képletű metil-foszfoniumsó – a képletben R₂ jelentése az I. igénypont szerinti – reagáltatása során a foszfoniumsót először egy fém-hidrid, a (II) általános képletű fenilketon mólnyi mennyiségére számított kétszeres moláris mennyiségig terjedő feleslegével egy éterben, mint oldószerben, –40 °C-tól +80 °C-ig terjedő hőmérsékleten, ezt követően a (II) általános képletű ketonnal –20 °C és +110 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk és a kapott (V) általános képletű triazolil-sztirolt – a képletben Ar és R jelentése a tárgyi kör szerinti – katalizátor jelenlétében, 0 °C–100 °C közötti hőmérsékleten és 10⁵–100 · 10⁵ Pa nyomás alatt hidrogénezzük.

23. A 22. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben

Ar és R jelentése az 1. igénypont szerinti – *azzal jellemezve*, hogy egy (III) általános képletű foszfonátot – a képletben R_1 jelentése az 1. igénypont szerinti – bázisként fém-hidriddel, oldószerként egy éterben $-20\text{ }^\circ\text{C}$ és $+40\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten reagáltatjuk $0\text{ }^\circ\text{C}$ és $60\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten, a

5 kapott (V) általános képletű triazolil-sztiroil – a képletben Ar és R jelentése a tárgyi kör szerinti – ródiium-oxid/platina-oxid keverék-katalizátor jelenlétében $10\text{ }^\circ\text{C}$ és $30\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten, $10^5\text{--}8 \cdot 10^5$ Pa nyomás alatt hidrogénezzük.

1 oldal rajz

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Szedte a Nyomdaipari Fényszedő Üzem (878351/09)
88-1913 — Dabasi Nyomda, Budapest — Dabas
Felelős vezető: Bálint Csaba igazgató

