



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 D 213/62
A 01 N 43/34



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENTSCHRIFT A5

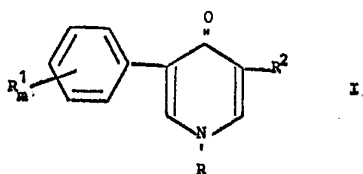
(11)

632 247

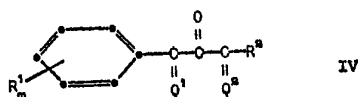
(21) Gesuchsnummer:	9470/79	(73) Inhaber:	Eli Lilly and Company, Indianapolis/IN (US)
(62) Teilgesuch von:	11048/75		
(22) Anmeldungsdatum:	26.08.1975		
(30) Priorität(en):	28.08.1974 US 501424 03.07.1975 US 591681	(72) Erfinder:	Harold Mellon Taylor, Indianapolis/IN (US)
(24) Patent erteilt:	30.09.1982		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	30.09.1982	(74) Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von 3-Phenyl-5-substituierten-4(1H)-pyridonen und deren Verwendung.

(57) 3-Phenyl-5-substituierte-4(1H)-pyridone der Formel I



werden hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel IV



in welcher einer der Substituenten Q¹ und Q² für zwei Wasserstoffatome steht, während der andere ein Rest der Formel =CHNHR ist, mit einem Aminoformylierungsmittel umgesetzt. In den Verbindungen der Formel I, bzw. IV haben die Reste R, R¹, R² und m die in Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung.

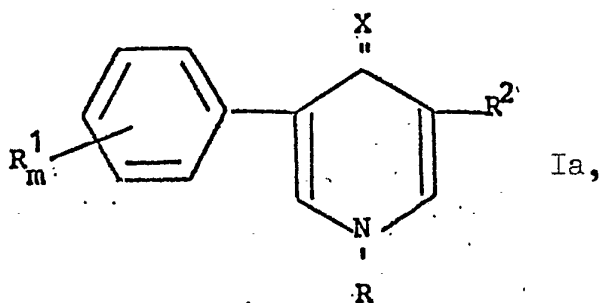
Aus den Pyridonen können durch Umsetzung mit Phosphorpentasulfid die entsprechenden Pyridothione hergestellt werden.

Sowohl die Pyridone als auch die entsprechenden Pyridothione, und auch die Salze dieser Verbindungen, werden als Wirkstoffkomponente in herbiziden Mitteln eingesetzt. Sie üben ihre Wirksamkeit gegenüber einem ungewöhnlich breiten Bereich an Unkräutern aus.

Die Verbindungen der Formel I besitzen eine herbizide Wirksamkeit gegen ein sehr breites Spektrum von Unkräutern, und sie werden daher als aktive Komponenten von herbiziden Mitteln verwendet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Phenyl-5-substituierten-4(1H)-pyridonen der Formel

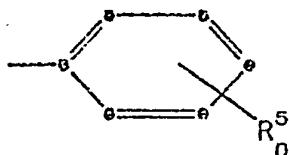


worin

X Sauerstoff bedeutet,

R für Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, durch Halogen, Cyano, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituiertes C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₃-Alkenyl, C₂-C₃-Alkynyl, C₁-C₃-Alkoxy, Hydroxy oder Dimethylamino steht, mit der Massgabe, dass der Substituent R nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome enthält, die Reste

R¹ unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, mit Phenyl, Cyano oder C₁-C₃-Alkoxy monosubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, halogensubstituiertes C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, halogensubstituiertes C₂-C₈-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₄-C₆-Cycloalkenyl, C₄-C₈-Cycloalkylalkyl, C₁-C₃-Alkanoyloxy, C₁-C₃-Alkylsulfonyloxy, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Nitro monosubstituiertes Phenyl, Nitro, Cyano, Carboxy, Hydroxy, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl, -O-R³, -S-R³, -SO-R³ oder -SO₂-R³ bedeuten, wobei R³ für C₁-C₁₂-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, durch Phenyl, Cyano oder C₁-C₃-Alkoxy monosubstituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Nitro monosubstituiertes Phenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₄-C₈-Cycloalkylalkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, halogensubstituiertes C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkynyl oder halogensubstituiertes C₂-C₁₂-Alkynyl steht, mit der Massgabe, dass der Substituent R³ höchstens 12 Kohlenstoffatome enthält, R² für Halogen, Wasserstoff, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkyl, durch Halogen oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, durch Halogen oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₄-C₆-Cycloalkenyl, C₄-C₈-Cycloalkylalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, Furyl, Naphthyl, Thienyl, -O-R⁴, -S-R⁴, -SO-R⁴, -SO₂-R⁴ oder



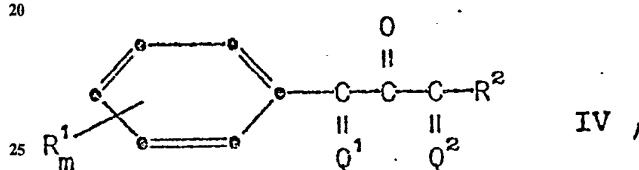
steht,

R⁴ für C₁-C₃-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₃-Alkenyl, halogensubstituiertes C₂-C₃-Alkenyl, Benzyl, Phenyl oder durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Phenyl steht, die Reste

R⁵ unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₈-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, durch Phenyl, Cyano oder C₁-C₃-Alkoxy monosubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, halogensubstituiertes C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, halogensubstituiertes C₂-C₈-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₄-C₆-Cycloalkenyl, C₄-C₈-Cycloalkylalkyl, C₁-C₃-Alkanoyloxy,

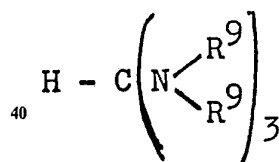
C₁-C₃-Alkylsulfonyloxy, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Nitro monosubstituiertes Phenyl, Nitro, Cyano, Carboxy, Hydroxy, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl, -O-R⁶, -S-R⁶, -SO-R⁶ oder -SO₂-R⁶ bedeuten, wobei R⁶ für C₁-C₁₂-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, durch Phenyl, Cyano oder C₁-C₃-Alkoxy monosubstituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Nitro monosubstituiertes Phenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₄-C₈-Cycloalkylalkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, halogensubstituiertes C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkynyl oder halogensubstituiertes C₂-C₁₂-Alkynyl steht, mit der Massgabe, dass der Substituent R⁶ höchstens 12 Kohlenstoffatome enthält, die Indices

m und n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei der Index m für 1 oder 2 steht, falls X Sauerstoff bedeutet, R für Wasserstoff oder Methyl steht und R² unsubstituiertes Phenyl darstellt, und den Salzen der Verbindungen der Formel Ia, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IV

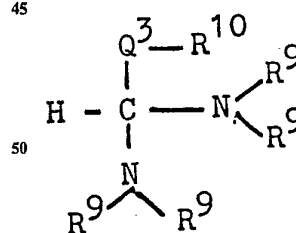


worin R¹, R² und m die oben genannten Bedeutungen haben, worin einer der Substituenten Q¹ oder Q² für zwei Wasserstoffatome steht und der andere einen Rest der Formel =CHNHR bedeutet, worin R wie weiter oben definiert ist, mit einem Aminoformylierungsmittel cyclisiert.

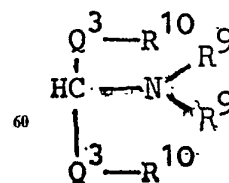
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Aminoformylierungsmittel ein Orthoformamid der Formel



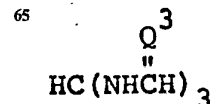
ein Formiatesteraminal der Formel



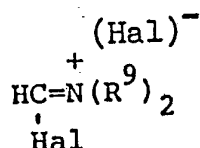
ein Formamidacetal der Formel



ein Tris(formylamino)methan der Formel



oder ein Formiminiumhalogenid der Formel



verwendet, wobei in diesen Formeln

Q³ für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹⁰ einen Alkylrest mit 1–6 Kohlenstoffatomen oder den Phenylrest bedeutet, und

die Reste R⁹ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidinorest, einen Piperidinorest, einen Morpholinorest oder einen N-Methylpiperazinorest bilden.

3. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Aminoformylierungsmittel Dimethylformamidmethylacetal, Dimethylformamiddiäthylacetal oder Bis(dimethylamino)tert.-butoxymethan verwendet.

4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das 1-Methyl-3-(3-methylthiophenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon herstellt, indem man das 1-Methylamino-4-(3-methylthiophenyl)-2-phenyl-1-buten-3-on mit Dimethylformamidmethylacetal cyclisiert.

5. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das 1-Methyl-3-phenyl-5-(4-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon herstellt, indem man das 1-Methylamino-2-phenyl-4-(4-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on mit Dimethylformamidmethylacetal cyclisiert.

6. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon herstellt, indem man das 1-Methylamino-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on mit Dimethylformamidmethylacetal cyclisiert.

7. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das 3-(3-Carboxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon-hydrochlorid herstellt, indem man ein Ausgangsmaterial aus 2-(3-Carboxyphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder 4-(3-Carboxyphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on mit Dimethylformamidmethylacetal cyclisiert.

8. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das 3-Äthoxycarbonyl-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon herstellt, indem man ein Ausgangsmaterial aus 2-Äthoxycarbonyl-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder 4-Äthoxycarbonyl-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on mit Dimethylformamidmethylacetal cyclisiert.

9. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon herstellt, indem man ein Ausgangsmaterial aus 1-Methylamino-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder 1-Methylamino-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on mit Dimethylformamidmethylacetal cyclisiert.

10. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon herstellt, indem man ein Ausgangsmaterial aus 1-Methylamino-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder 1-Methylamino-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on mit Bis(dimethylamino)tert.-butoxymethan cyclisiert.

11. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Ausgangsmaterial der Formel I, in

welchem R ein Wasserstoffatom ist, mit einem Aminoformylierungsmittel cyclisiert und so eine Verbindung der Formel Ia erhält, in welcher R ein Wasserstoffatom ist, und diese dann in eine Verbindung der Formel Ia überführen, in welcher R ein Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen, ein durch Halogen, Cyano, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituierter Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen, ein Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder ein Alkynylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist, indem man am Stickstoffatom den entsprechenden Rest nach der Methode der N-Alkylierung einführt.

12. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst das 3-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon herstellt, und dieses dann mit Methyljodid zu dem 3-(2,4-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon alkyliert.

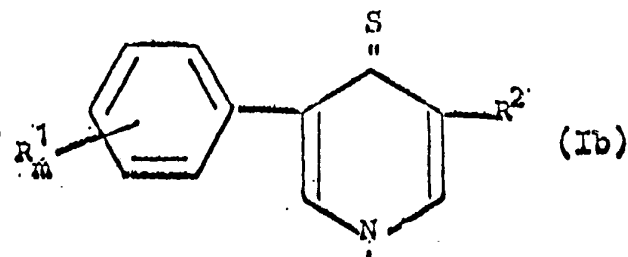
13. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst das 3,5-Diphenyl-4(1H)-pyridon herstellt und dieses mit Äthyljodid zu dem 3,5-Diphenyl-1-äthyl-4(1H)-pyridon alkyliert.

14. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst das 3,5-Diphenyl-4(1H)-pyridon herstellt und dieses mit Allylbromid zu dem 1-Allyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon alkyliert.

15. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst das 3,5-Diphenyl-4(1H)-pyridon herstellt und dieses dann mit 2-Brompropan zu dem 3,5-Diphenyl-1-isopropyl-4(1H)-pyridon alkyliert.

16. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst das 3,5-Diphenyl-4(1H)-pyridon herstellt und dieses dann mit Brom-essigsäurenitril zu dem 1-Cyanomethyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon alkyliert.

17. Verfahren zur Herstellung von Pyridothionen der Formel Ib



worin

R für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen durch Halogen, Cyano, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituierten Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, ein Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen Alkynylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, den Hydroxy- oder Dimethylaminorest steht, mit der Massgabe, dass der Substituent R insgesamt nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome enthält, die Reste R¹

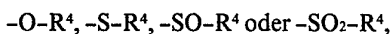
unabhängig voneinander Halogen, Alkylgruppen mit 1–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkylgruppen mit 1–8 Kohlenstoffatomen, mit Phenyl, Cyano oder Alkoxygruppen mit 1–3 Kohlenstoffatomen monosubstituierte Alkylreste mit 1–8 Kohlenstoffatomen, Alkenylreste mit 2–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkenylreste mit 2–8 Kohlenstoffatomen, Alkynylreste mit 2–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkynylreste mit 2–8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 3–6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenylreste mit 4–6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylalkylreste mit 4–8 Kohlenstoffatomen, Alkanoyloxyreste mit 1–3

Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyloxyreste mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Phenylreste, durch Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Nitro monosubstituierte Phenylreste, Nitro-, Cyano-, Carboxy- oder Hydroxygruppen, Alkoxy-carbonylgruppen mit 1–3 Kohlenstoffatomen, oder Gruppierungen der Formeln:



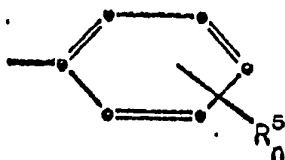
bedeuten, worin

R^3 für einen Alkylrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierten Alkylrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen, durch Phenyl, Cyano oder eine Alkoxygruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen monosubstituierten Alkylrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest, einen durch Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Nitro monosubstituierten Phenylrest, einen Cycloalkylrest mit 3–6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylalkylrest mit 4–8 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2–12 Kohlenstoffatomen, einen halogensubstituierten Alkenylrest mit 2–12 Kohlenstoffatomen, einen Alkylrest mit 2–12 Kohlenstoffatomen oder einen halogensubstituierten Alkylrest mit 2–12 Kohlenstoffatomen steht, mit der Massgabe, dass der Rest R^3 insgesamt höchstens 12 Kohlenstoffatome enthält, R^2 für Halogen, Wasserstoff, eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen, eine durch Halogen oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen substituierte Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2–6 Kohlenstoffatomen, einen durch Halogen oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen substituierten Alkenylrest mit 2–6 Kohlenstoffatomen, einen Alkylrest, einen Cycloalkylrest mit 3–6 Kohlenstoffatomen, einen durch Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen substituierten Cycloalkylrest mit 3–6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkenylrest mit 4–6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylalkylrest mit 4–8 Kohlenstoffatomen, einen phenylsubstituierten Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, ein Furyl-, Naphthyl-, oder Thienylrest, eine Gruppierung der Formeln:



worin

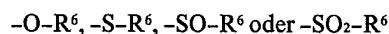
R^4 für einen Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen, einen halogensubstituierten Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen halogensubstituierten Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen Benzyl- oder Phenylrest, oder einen durch Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen substituierten Phenylrest steht, oder der Rest R^2 ein Phenylrest der Formel:



ist, worin die Reste

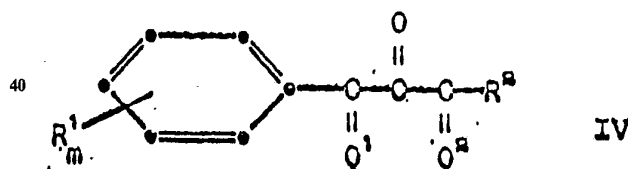
R^5 unabhängig voneinander Halogen, Alkylgruppen mit 1–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkylgruppen mit 1–8 Kohlenstoffatomen, durch Phenyl, Cyano oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen monosubstituierte Alkylgruppen mit 1–8 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkenylgruppen mit

2–8 Kohlenstoffatomen, Alkylgruppen mit 2–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkylgruppen mit 2–8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 3–6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenylgruppen mit 4–6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylalkylgruppen mit 4–6 Kohlenstoffatomen, Alkanoyloxygruppen mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyloxygruppen mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Phenyl, durch Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen monosubstituierte Phenylgruppen, oder Nitro-, Cyano-, Carboxy- oder Hydroxygruppen, Alkoxy-carbonylgruppen mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Gruppierungen der Formeln:



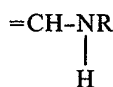
bedeuten, worin

R^6 eine Alkylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen, eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen, eine durch Phenyl, Cyano oder eine Alkoxygruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen monosubstituierte Alkylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine durch Halogen, eine Alkylgruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder eine Nitrogruppe monosubstituierte Phenylgruppe, eine Cycloalkylgruppe mit 3–6 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylalkylgruppe mit 4–8 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2–12 Kohlenstoffatomen, eine halogensubstituierte Alkenylgruppe mit 2–12 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 2–12 Kohlenstoffatomen oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 2–12 Kohlenstoffatomen steht, mit der Massgabe, dass der Substituent R^6 höchstens 12 Kohlenstoffatome enthält, und die Indices m und n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, bzw. von Salzen der Pyridothione der Formel Ib, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IV



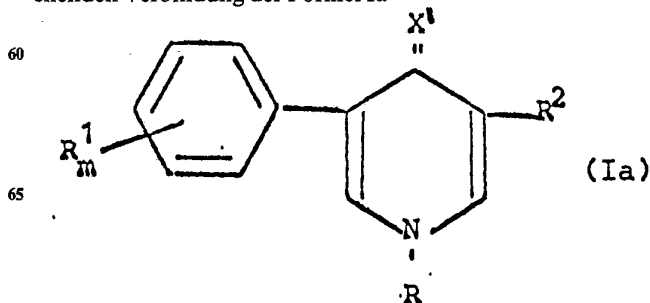
in welcher

R^1 , R^2 und m die in Formel Ib angegebene Bedeutung haben, einer der Substituenten Q^1 und Q^2 für zwei Wasserstoffatome steht, und der andere der beiden Substituenten Q^1 und Q^2 die Gruppierung



bedeutet, worin

R die in Formel Ib angegebene Bedeutung besitzt, mit einem Aminoformylierungsmittel zu einer entsprechenden Verbindung der Formel Ia

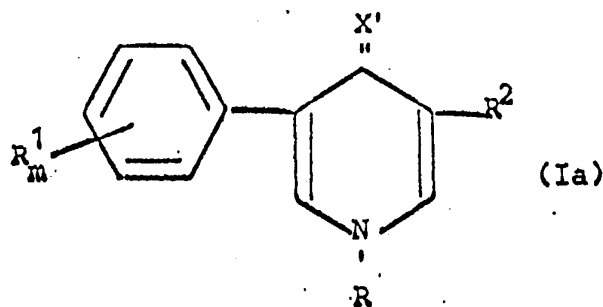


worin

X' ein Sauerstoffatom ist, und die Symbole R, R¹, R² und m die gleiche Bedeutung aufweisen wie in Formel Ib, cyclisiert, und diese mit Phosphorpentasulfid zu den Pyridothionen der Formel Ib umsetzt.

18. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Salze der Verbindungen der Formel I herstellt, indem man die entsprechende Verbindung der Formel I mit einer Säure oder einer Base behandelt.

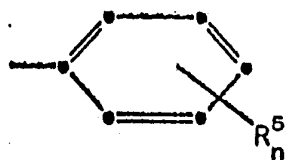
19. Verwendung der neuen 3-Phenyl-5-substituierten 4(1H)-pyridone, bzw. der entsprechenden Pyridothione, der Formel Ia



worin

X' ein Sauerstoffatom oder Schwefelatom bedeutet, R für Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, durch Halogen, Cyano, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituiertes C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₃-Alkenyl, C₂-C₃-Alkynyl, C₁-C₃-Alkoxy, Hydroxy oder Dimethylamino steht, mit der Massgabe, dass der Substituent R nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome enthält, die Reste

R¹ unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₈-Alkyl, halogen-
substituiertes C₁-C₈-Alkyl, mit Phenyl, Cyano oder C₁-C₃-
Alkoxy monosubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl,
halogensubstituiertes C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, halo-
gensubstituiertes C₂-C₈-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₄-C₆-
Cycloalkenyl, C₄-C₈-Cycloalkylalkyl, C₁-C₃-Alkanoyloxy,
C₁-C₃-Alkylsulfonyloxy, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₃-
Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Nitro monosubstituiertes Phenyl,
Nitro, Cyano, Carboxy, Hydroxy, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl,
-O-R³, -S-R³, -SO-R³ oder -SO₂-R³ bedeuten, wobei
R³ für C₁-C₁₂-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₁₂-Alkyl,
durch Phenyl, Cyano oder C₁-C₃-Alkoxy monosubstituiertes
C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-
Alkoxy oder Nitro monosubstituiertes Phenyl, C₃-C₆-Cyclo-
alkyl, C₄-C₈-Cycloalkylalkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, halogensub-
stituiertes C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkynyl oder halogensub-
stituiertes C₂-C₁₂-Alkynyl steht, mit der Massgabe, dass der
Substituent R³ höchstens 12 Kohlenstoffatome enthält,
R² für Halogen, Wasserstoff, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl,
C₁-C₆-Alkyl, durch Halogen oder C₁-C₃-Alkoxy substitu-
iertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, durch Halogen oder
C₁-C₃-Alkoxy substituiertes C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl,
C₃-C₆-Cycloalkyl, durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-
Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₄-C₆-Cycloal-
kenyl, C₄-C₈-Cycloalkylalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, Furyl,
Naphthyl, Thienyl, -O-R⁴, -S-R⁴, -SO-R⁴, -SO₂-R⁴ oder



steht,

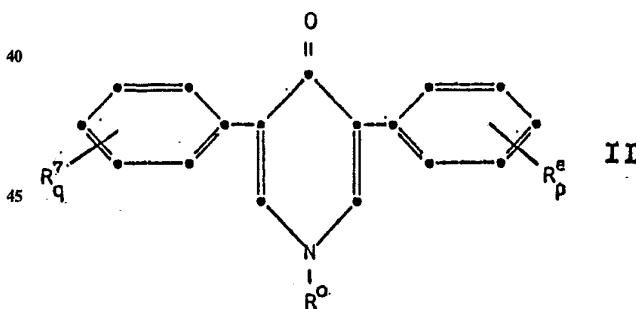
R⁴ für C₁-C₃-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₃-Alkyl,
C₂-C₃-Alkenyl, halogensubstituiertes C₂-C₃-Alkenyl,
Benzyl, Phenyl oder durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl oder
C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Phenyl steht,
die Reste
R⁵ unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₈-Alkyl, halogen-
substituiertes C₁-C₈-Alkyl, durch Phenyl, Cyano oder C₁-C₃-
Alkoxy monosubstituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl,
halogensubstituiertes C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, halo-
gensubstituiertes C₂-C₈-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₄-C₆-
Cycloalkenyl, C₄-C₈-Cycloalkylalkyl, C₁-C₃-Alkanoyloxy,
C₁-C₃-Alkylsulfonyloxy, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₃-
Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Nitro monosubstituiertes Phenyl,
Nitro, Cyano, Carboxy, Hydroxy, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl,
-O-R⁶, -S-R⁶, -SO-R⁶ oder -SO₂-R⁶ bedeuten, wobei
R⁶ für C₁-C₁₂-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₁₂-Alkyl,
durch Phenyl, Cyano oder C₁-C₃-Alkoxy monosubstituiertes
C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-
Alkoxy oder Nitro monosubstituiertes Phenyl, C₃-C₆-Cyclo-
alkyl, C₄-C₈-Cycloalkylalkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, halogensub-
stituiertes C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkynyl oder halogensub-
stituiertes C₂-C₁₂-Alkynyl steht, mit der Massgabe, dass der
Substituent R⁶ höchstens 12 Kohlenstoffatome enthält,

die Indices

m und n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten,
wobei der Index m für 1 oder 2 steht, falls R für Wasserstoff
oder Methyl steht und R² unsubstituiertes Phenyl darstellt,
bzw. der Salze der Verbindungen der Formel I als aktive

Komponente eines herbiziden Mittels.

20. Verwendung nach Patentanspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung der Formel I eine Verbindung der folgenden Formel II



verwendet, worin

R^Q für C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₃-Alkenyl oder Methoxy steht,
p und q gleich oder verschieden sind und 0, 1 oder 2
bedeuten,
die Reste

R⁷ gleich oder verschieden sind und für Halogen, C₁-C₃-
Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₃-Alkoxy stehen,
die Reste

R⁸ gleich oder verschieden sind und Halogen, C₁-C₃-Alkyl,
Trifluormethyl oder C₁-C₃-Alkoxy sind oder zwei Reste R⁸ in
o- und m-Stellung zueinander benachbart sind und
zusammen mit dem Phenylring, an den sie gebunden sind,
eine 1-Naphthylgruppe bilden.

21. Verwendung nach Patentanspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man in dem herbiziden Mittel eine

Wirkstoffkomponente der Formel I verwendet, in welcher der Rest R¹ sich in der meta-Stellung des Phenylkernes befindet, wobei dieser Substituent vorzugsweise die Bedeutung einer Trifluormethylgruppe besitzt.

22. Verwendung nach Patentanspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man in dem herbiziden Mittel als Wirkstoffkomponente der Formel I eine der folgenden Verbindungen:

1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3,5-bis(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-Phenyl-1-(2,2,2-trifluoräthyl)-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Bromphenyl)-5-(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Chlorphenyl)-5-(4-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon,
 3-(2-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(2-Chlorphenyl)-5-(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(4-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 1-Allyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(4-Isopropylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(2-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(4-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(3-methylthiophenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(3-methylsulfinylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(3-methylsulfonylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-phenyl-5-(4-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Benzoyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-phenyl-5-(2-thienyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Isobutylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(3-nitrophenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(2,4-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3,5-Diphenyl-1-äthyl-4(1H)-pyridon,
 1-Allyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon,
 3,5-Diphenyl-1-isopropyl-4(1H)-pyridon,
 1-Cyanomethyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon,
 3,5-Diphenyl-1-propyl-4(1H)-pyridon,
 3,5-Diphenyl-1-methoxy-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Fluorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(4-Bromphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(4-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(1-naphthyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3,5-Bis(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(3-methylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(4-methylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(2-methylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(4-Fluorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(2,5-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,

3-(2-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3,5-Bis(3-fluorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Chlorphenyl)-5-(3-fluorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3,5-Bis(3-Bromphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Bromphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(2-Fluorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Bromphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 1-(1-Carboxyäthyl)-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 1-Dimethylamino-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(2-naphthyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Äthyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-Phenyl-1-propyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 1-Methoxy-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(4-Biphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Biphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-Brom-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-Brom-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-Chlor-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Carboxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Cyanophenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Äthoxycarbonylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3,5-Bis(3-cyanophenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-thienyl)-4(1H)-pyridon,
 3-Cyano-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1,3-Dimethyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 1,3-Dimethyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Chlorphenyl)-1,5-dimethyl-4(1H)-pyridon,
 3-Äthyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-Cyclohexyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-Isopropyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-Hexyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-Benzyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-Butyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Cyclohexenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-propyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3,5-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon,
 3-Äthoxycarbonyl-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(2-Furyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-Cyano-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3,4-Dibromcyclohexyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon-hydrobromid,
 3-(3-Isopropenylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Äthylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Hexylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(4-Äthylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Cyclohexylmethylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-phenyl-5-benzylthio-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-phenyl-5-phenylthio-4(1H)-pyridon,

1-Methyl-3-phenoxy-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-phenyl-5-phenylsulfonyl-4(1H)-pyridon,
 3-Methoxy-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Hydroxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-Cyclohexyl-5-(3-hydroxyphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Äthoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Allyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-[3-(1-Fluor-2-jodvinyl)oxy]phenyl-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Isopropoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Cyanomethoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Dodecyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-[3-(4-nitrophenoxy)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(3-methylsulfonyloxyphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-phenyl-5-[3-(1,1,2,2-tetrafluoräthoxy)phenyl]-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Acetoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Hexyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Decyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-propoxyphenyl)-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-propargyloxyphenyl)-4(1H)-pyridon,
 3-(3-Cyclohexylmethoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(3-octyloxyphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3-(3-phenoxyphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Acetoxy-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon,
 1-Methyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon-hydrojodid,
 1-Methyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon-hydrochlorid,
 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
 3,5-Bis(3-Chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Phenyl-5-substituierten-4(1H)-pyridonen.

Diese neuen Pyridone können als Wirkstoffkomponente von herbiziden Mitteln verwendet werden. Dabei können diese neuen Herbizide Vorlaufherbizide oder Nachlaufherbizide sein, die zur Bekämpfung einer grossen Anzahl an Unkräutern geeignet sind.

Die Bekämpfung von Unkräutern ist ein lebenswichtiger Schritt bei der Maximierung von Ernteaussbeuten, und Herbizide haben sich daher als lebenswichtige Werkzeuge der Landwirtschaft erwiesen, wobei stets Bedarf an neuen und besseren herbiziden Verbindungen besteht.

Trotz des grossen Forschungsaufwandes auf dem Gebiet der Agrochemie wurden bisher keine Wirkstoffe gefunden, die zu den Verbindungen der vorliegenden Formel I nahe verwandt sind. Die Polyhalogenpyridone, deren Pyridinring mit zwei oder mehr Chloratomen und auch anderen Alkyl- sowie Halogensubstituenten substituiert ist, sind bekannte Herbizide. Sie unterscheiden sich jedoch offensichtlich ziemlich stark von den Verbindungen der Formel I.

In der organischen Chemie wurden die Pyridone ziemlich ausgiebig bearbeitet. So wird beispielsweise in J. Am. Chem. Soc. 95, 3396-3397 (1973) eine Umlagerung von 3,5-Diphenyl-1,2,6-trimethyl-4(1H)pyridon beschrieben. Diese Verbindungen sind jedoch keine Herbizide. In J. Am. Chem. Soc. 77, 1852-1855 (1955) wird die Synthese von

3,5-Dibenzyl-1-methyl-4(1H)-pyridonen angegeben, diese Verbindungen verfügen jedoch ebenfalls über keine herbizide Wirkung. In J. Am. Chem. Soc. 79, 156-160 (1957) werden vom Hauptautor der letztgenannten Arbeit auch 3,5-Di(substituierte-benzyliden)tetrahydro-4-pyridone beschrieben. Diese Verbindungen sind ebenfalls nicht herbizid wirksam.

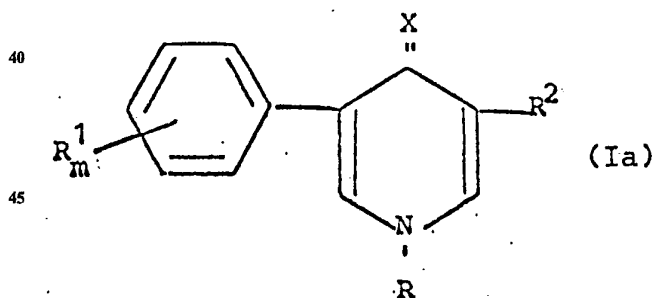
Aus J. Org. Chem. 25, 538-546 (1960) geht eine Reihe von 4-Pyridonverbindungen unter Einschluss von 2,6-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridon sowie verwandten Verbindungen, die am Phenylring substituiert sind, hervor, keine dieser Verbindungen verfügt jedoch über eine herbizide Wirksamkeit.

Ein interessanter Artikel wurde neulich in J. Hetero. Chem. 10, 665-667 (1973) veröffentlicht. Hierin wird eine Synthese für 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridon und damit verwandte Verbindungen beschrieben, indem man das Natriumsalz von 1,5-Dihydroxy-2,4-diphenyl-1,4-pentadien-3-on mit Methylamin umsetzt.

In der Veröffentlichung von Benary und Bitter in Ber. 61, 1058 (1928) wird ein Verfahren zur Herstellung von 3,5-Diphenyl-4(1H)-pyridon beschrieben. Nach diesem Verfahren wird durch Kondensation von 1,3-Diphenyl-2-propanon mit Ameisensäureäthylester in Gegenwart von Natriummethoxid zunächst das 1,5-Dihydroxy-2,4-diphenyl-1,4-pentadien-3-on hergestellt. Dieses als Zwischenprodukt gebildete Pentadienon wird dann mit einer starken Säure neutralisiert, wodurch sich das 3,5-Diphenyl-4-pyridon bildet. Durch Umsetzung dieses Pyridons mit Ammoniumacetat bei erhöhter Temperatur erhält man dann das gewünschte Endprodukt, nämlich das 3,5-Diphenyl-4(1H)-pyridon.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, neue 3-Phenyl-5-substituierte-4(1H)-pyridone und auch entsprechende Thione herzustellen, die in freier Form oder in Form von deren Salzen als Wirkstoffkomponente von herbiziden Mitteln verwendet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von 3-Phenyl-5-substituierten-4(1H)-pyridonen der Formel Ia:



worin

X Sauerstoff bedeutet,

R für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen durch Halogen, Cyano, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituierten Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, einen Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen Alkynylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen, den Hydroxy- oder Dimethylaminorest steht, mit der Massgabe, dass der Substituent R insgesamt nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome enthält,

Die Reste R¹

unabhängig voneinander Halogen, Alkylgruppen mit 1-8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkylgruppen mit 1-8 Kohlenstoffatomen, mit Phenyl, Cyano oder Alkoxygruppen mit 1-3 Kohlenstoffatomen monosubstituierte Alkylreste mit 1-8 Kohlenstoffatomen, Alkenylreste mit 2-8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkenylreste mit 2-8 Kohlenstoffatomen, Alkynylreste mit 2-8 Kohlenstoff-

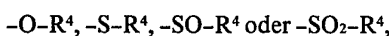
atomen, halogensubstituierte Alkynylreste mit 2–8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 3–6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenylreste mit 4–6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylalkylreste mit 4–8 Kohlenstoffatomen, Alkanoyloxyreste mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyloxyreste mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Phenylreste, durch Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Nitro monosubstituierte Phenylreste, Nitro-, Cyano-, Carboxy- oder Hydroxygruppen, Alkoxycarbonylgruppen mit 1–3 Kohlenstoffatomen, oder Gruppierungen der Formeln:



bedeuten, worin

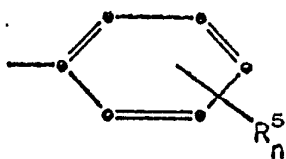
R^3 für einen Alkylrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierten Alkylrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen, durch Phenyl, Cyano oder eine Alkoxygruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen monosubstituierten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest, einen durch Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Nitro monosubstituierten Phenylrest, einen Cycloalkylrest mit 3–6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylalkylrest mit 4–8 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2–12 Kohlenstoffatomen, einen halogensubstituierten Alkenylrest mit 2–12 Kohlenstoffatomen, einen Alkynylrest mit 2–12 Kohlenstoffatomen oder einen halogensubstituierten Alkynylrest mit 2–12 Kohlenstoffatomen steht, mit der Massgabe, dass der Rest R^3 insgesamt höchstens 12 Kohlenstoffatome enthält,

R^2 für Halogen, Wasserstoff, eine Alkoxycarbonylgruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen, eine durch Halogen oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen substituierte Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2–6 Kohlenstoffatomen, einen durch Halogen oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen substituierten Alkenylrest mit 2–6 Kohlenstoffatomen, einen Alkynylrest, einen Cycloalkylrest mit 3–6 Kohlenstoffatomen, einen durch Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen substituierten Cycloalkylrest mit 3–6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkenylrest mit 4–6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylalkylrest mit 4–8 Kohlenstoffatomen, einen phenylsubstituierten Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, ein Furyl-, Naphthyl-, oder Thienylrest, eine Gruppierung der Formeln:



worin

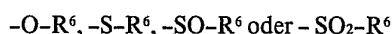
R^4 für einen Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen, einen halogensubstituierten Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen halogensubstituierten Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen Benzyl- oder Phenylrest, oder einen durch Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen substituierten Phenylrest steht, oder der Rest R^2 ein Phenylrest der Formel:



ist, worin die Reste

R^5 unabhängig voneinander Halogen, Alkylgruppen mit 1–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkylgruppen mit

1–8 Kohlenstoffatomen, durch Phenyl, Cyano oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen monosubstituierte Alkylgruppen mit 1–8 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkenylgruppen mit 2–8 Kohlenstoffatomen, Alkynylgruppen mit 2–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkynylgruppen mit 2–8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 3–6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenylgruppen mit 4–6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylalkylgruppen mit 4–6 Kohlenstoffatomen, Alkanoyloxygruppen mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyloxygruppen mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Phenyl, durch Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen monosubstituierte Phenylgruppen, oder Nitro-, Cyano-, Carboxy-, oder Hydroxygruppen, Alkoxycarbonylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Gruppierungen der Formeln:

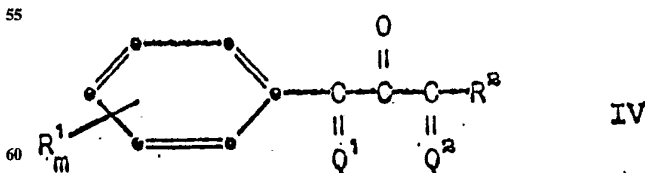


bedeuten, worin

R^6 eine Alkylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen, eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen, eine durch Phenyl, Cyano oder eine Alkoxygruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen monosubstituierte Alkylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine durch Halogen, eine Alkylgruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder eine Nitrogruppe monosubstituierte Phenylgruppe, eine Cycloalkylgruppe mit 3–6 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylalkylgruppe mit 4–8 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2–12 Kohlenstoffatomen, eine halogensubstituierte Alkenylgruppe mit 2–12 Kohlenstoffatomen, eine Alkynylgruppe mit 2–12 Kohlenstoffatomen oder eine halogensubstituierte Alkynylgruppe mit 2–12 Kohlenstoffatomen steht, mit der Massgabe, dass der Substituent R^6 höchstens 12 Kohlenstoffatome enthält, und die Indices m und n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei jedoch der Index m für 1 oder 2 steht, falls R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet, und ausserdem R^2 ein unsubstituierter Phenylrest ist, bzw. von Salzen der Verbindungen der Formel Ia.

Die entsprechende Verbindung der Formel Ia, in welcher $m = 0$ ist, R^2 für einen unsubstituierten Phenylrest steht und R ein Wasserstoffatom bedeutet, nämlich das 3,5-Diphenyl-4(1H)-pyridon, ist bereits aus der oben erwähnten Veröffentlichung von Benary und Bitter in Ber. 61, 1058 (1928) bekannt. Auch das entsprechende 1-Methylderivat, nämlich das 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridon, ist bereits in der Literatur beschrieben.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der neuen Pyridone der Formel Ia ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IV



in welcher

R^1 , R^2 und m die in Formel Ia angegebene Bedeutung haben, einer der Substituenten Q^1 und Q^2 für zwei Wasserstoffatome steht, und der andere der beiden Substituenten Q^1 und Q^2 einen Rest der Formel:

=CH-NHR

bedeutet, worin

R die gleiche Bedeutung aufweist wie in Formel Ia, mit einem Aminoformylierungsmittel cyclisiert.

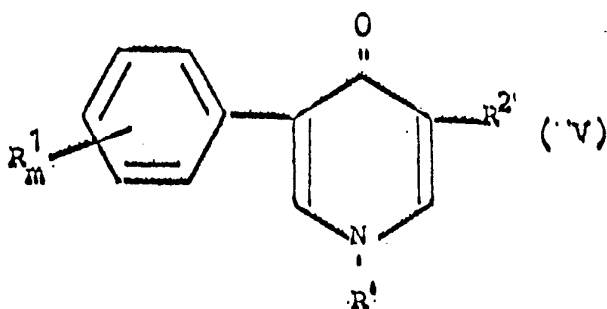
Gemäss einer Ausführungsart des erfindungsgemässen Verfahrens kann man zunächst eine solche Verbindung der Formel Ia herstellen, in welcher R ein Wasserstoffatom ist und diese dann in eine Verbindung der Formel Ia überführen, in welcher R ein Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen, ein durch Halogen, Cyano, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituierter Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen, ein Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder ein Alkynylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist, indem man am Stickstoffatom den entsprechenden Rest nach der Methode der N-Alkylierung einführt.

Bei dieser Herstellungsart wird also ein Ausgangsmaterial der Formel IV der Umsetzung mit dem Aminoformylierungsmittel unterworfen, in welchem der eine der beiden Reste Q₁ und Q₂ für zwei Wasserstoffatome steht, während der andere dieser beiden Reste eine Gruppierung der Formel =CH-NH₂ bedeutet.

Die N-Alkylierung der entsprechenden Verbindung der Formel Ia, in welcher R ein Wasserstoffatom ist, kann durchgeführt werden, indem man den entsprechenden Substituenten R mit einem Halogenid oder, im Falle entsprechender Alkylreste, mit einem Dialkylsulfat einführt.

Die nachträgliche Alkylierung am Stickstoffatom kann jedoch auch durchgeführt werden, indem man das entsprechende 1-unsubstituierte Pyridon der Formel Ia zunächst durch Umsetzung mit einem Halogenierungsmittel oder einem Alkylierungsmittel in das entsprechende 4-Halogenderivat oder das entsprechende 4-Alkoxyderivat überführt. Zu diesem Zwecke sind als Halogenierungsmittel beispielsweise POCl₃, POBr₃ oder PCl₅ geeignet. Als O-Alkylierungsmittel kommen beispielsweise Methyltrifluormethansulfonat oder Methylfluorsulfonat sowie auch Alkylhalogenide in Gegenwart einer Base in Frage. In der nächsten Arbeitsstufe wird die 4-Halogen- oder 4-Alkoxy-Verbindung dann mit einem Halogenid des Substituenten R umgesetzt, wodurch das 1-R-substituierte-4-substituierte-Pyridiniumsalz entsteht. Das dabei erhaltene Salz wird zur Bildung des gewünschten Produktes anschliessend entweder mit einer Mineralsäure oder einem Alkalihydroxid hydrolysiert. Im einzelnen wird hierzu auf Pharm. Bull. (Japan) 1, 70-74 (1953) verwiesen.

Wenn man bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ein Ausgangsmaterial der Formel IV verwendet, in welchem R eine Hydroxygruppe ist, dann erhält man ein entsprechendes Pyridon der Formel Ia, in welchem R ebenfalls ein Hydroxyrest ist. Dieses Produkt kann dann anschliessend verestert werden, beispielsweise einer Acetylierung unterworfen werden, wobei man ein entsprechendes 3-Phenyl-5-substituiertes-4(1H)-pyridon der Formel V

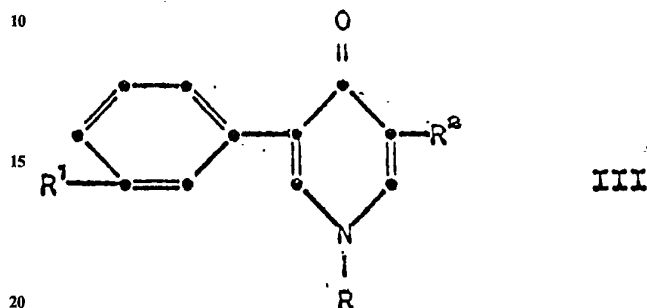


erhält, worin

R' ein Acetoxyrest ist, und

die Reste R¹, R² und m die gleiche Bedeutung aufweisen wie in Formel Ia, und es kann natürlich auch ein Salz der Verbindung der Formel V hergestellt werden.

- 5 In bevorzugten nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Verbindungen der Formel Ia befindet sich der Substituent R¹ in der m-Stellung des Benzolkernes, und diese Verbindungen weisen also die folgende Formel III:

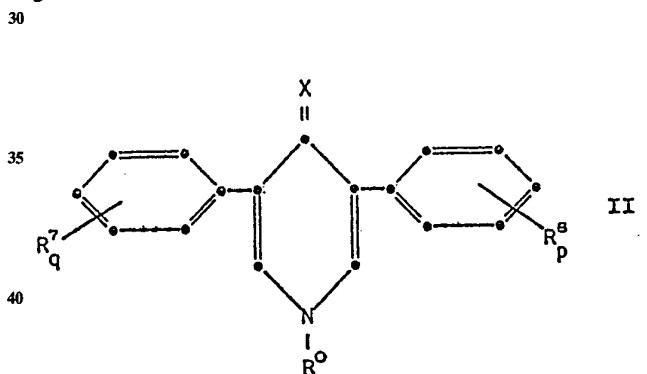


auf, wobei die Reste

R, R¹ und R² die gleiche Bedeutung besitzen wie in Formel Ia.

- Speziell bevorzugt von diesen Verbindungen der Formel III sind dabei diejenigen, in welchen der Rest R¹ die Bedeutung einer Trifluormethylgruppe aufweist.

Weitere bevorzugte nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Pyridone der Formel Ia besitzen die folgende Struktur II:



worin

X Sauerstoff bedeutet,

R⁰ für C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₃-Alkenyl, Acetoxy oder Methoxy steht,

- 50 q und p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, die Reste

R⁷ unabhängig voneinander für Halogen, C₁-C₃-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₃-Alkoxy stehen, die Reste

- 55 R⁸ unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₃-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₃-Alkoxy sind oder sich zwei Reste R⁸ in o- und m-Stellung zueinander benachbart befinden und zusammen mit dem Phenylring, an den sie gebunden sind, eine 1-Naphthylgruppe bilden.

- 60 In den obigen Formeln werden die allgemeinen chemischen Ausdrücke in ihren normalen Bedeutungen verwendet. Die Angaben C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₃-Alkenyl, C₂-C₃-Alkynyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl und C₂-C₆-Alkynyl beziehen sich beispielsweise auf Reste, wie Methyl, Äthyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl, Methoxy, Isopropoxy, Propargyl, Isobutyl, Hexyl, Octyl, 1,1-Dimethylpentyl, 2-Octenyl, Pentyl, 3-Hexinyl, 1-Äthyl-2-hexenyl, 3-Octinyl, 5-Heptenyl,

1-Propyl-3-butinyl und Crotyl.

Unter C₃-C₆-Cycloalkyl und C₄-C₆-Cycloalkenyl werden beispielsweise Reste verstanden, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclohexyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl und Cyclohexadienyl.

Die Angabe C₄-C₈-Cycloalkylalkyl bezieht sich auf Reste, wie beispielsweise Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclohexylmethyl und Cyclohexyläthyl.

Mit C₁-C₃-Alkanoyloxy werden Reste verstanden, wie Formyloxy, Acetoxy und Propionyloxy.

Die Angabe C₁-C₃-Alkoxycarbonyl bezieht sich beispielsweise auf Reste, wie Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl und Isopropoxycarbonyl.

Unter C₁-C₃-Alkylsulfonyloxy sind Reste gemeint, wie Methylsulfonyloxy und Propylsulfonyloxy.

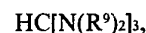
Der Ausdruck Halogen bedeutet vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Die oben beschriebenen Verbindungen können Salze, insbesondere Säureadditionssalze bilden. Die bevorzugten Salze sind die Hydrohalogenide, wie die Hydrojodide, Hydrobromide, Hydrochloride und Hydrofluoride. Besonders geeignet sind auch Salze der Sulfonsäuren. Zu derartigen Salzen gehören beispielsweise die Sulfonate, Methylsulfonate und Toluolsulfonate.

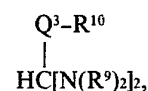
Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens werden, wie bereits erwähnt wurde, die Ausgangsmaterialien der Formel IV mit einem Aminoformylierungsmittel unter Bildung der Produkte der Formel Ia cyclisiert. Als Aminoformylierungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens können beliebige Verbindungen verwendet werden, die in der Lage sind mit einer aktiven Methylen-Gruppe unter Einführung einer =CHN(R⁹)₂-Gruppe oder eines Säureadditionssalzes dieser Gruppierung zu reagieren.

Eine Auswahl geeigneter Aminoformylierungsmittel kann aus den folgenden Verbindungen getroffen werden:

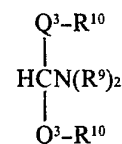
den Orthoformamiden



den Formiatesteraminalen



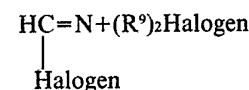
den Formamidacetalen



den Tris(formylamino)methanen



und den Formiminiumhalogeniden



Der Substituent Q³ steht bei den obigen Formeln für Sauerstoff oder Schwefel, und der Substituent R¹⁰ bedeutet eine

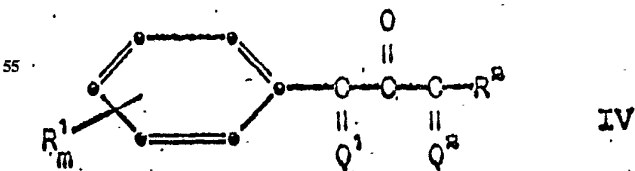
Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder den Phenylrest und die Reste R⁹ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1-3 Kohlenstoffatomen oder sie bilden, zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidinorest, einen Piperidinorest, einen Morpholinorest oder einen N-Methylpiperazinorest.

Geeignete Aminoformylierungsmittel werden beispielsweise in DeWolfe, Carboxylic Acid Derivatives 420-506 (Academic Press 1970) und Ulrich, Chemistry of Imidoyl Halides 87-96 (Plenum Press 1968) beschrieben. Von Brederick et al. gibt es eine Reihe von Publikationen über derartige Mittel und Umsetzungen, von denen folgende typisch sind: Ber. 101, 4048-56 (1968); Ber. 104, 2709-26 (1971); Ber. 106, 3732-42 (1973); Ber. 97, 3397-406 (1964); Ann. 762, 62-72 (1972); Ber. 97, 3407-17 (1964); Ber. 103, 210-21 (1970), Angew. Chem. 78, 147 (1966); Ber. 98, 2887-96 (1965); Ber. 96, 1505-14 (1963); Ber. 104, 3475-85 (1971); Ber. 101, 41-50 (1968); Ber. 106, 3725-31 (1973) und Angew. Chem. Int. Ausgabe 5, 132 (1966). Zu anderen Arbeiten hierüber gehören Kreutzberger et al. Arch. der Pharm. 301, 881-96 (1968) und 302, 362-75 (1969), sowie Weingarten et al., J. Org. Chem. 32, 3293-94 (1967).

Aminoformylierungen werden im allgemeinen ohne Verwendung eines Lösungsmittels bei erhöhten Temperaturen von etwa 50 bis etwa 200°C durchgeführt. Gelegentlich werden auch Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, verwendet, und zwar insbesondere dann, wenn man den Siedepunkt des Reaktionsgemisches erhöhen möchte. Wird die Aminoformylierung mit Formiminiumhalogeniden durchgeführt, dann werden jedoch zweckmässigerweise aprotische Lösungsmittel verwendet. Als derartige aprotische Lösungsmittel können solche verwendet werden, die üblicherweise zu diesem Zwecke zu chemischen Synthesen eingesetzt werden. Speziell gut geeignet sind hierfür Äther, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Äthylbutyläther, 1,2-Dimethoxyäthan, und ganz speziell bevorzugt Diäthyläther, sowie Mischungen aus derartigen Äthern. Ferner können als aprotische Lösungsmittel auch aromatische Lösungsmittel wie zum Beispiel Benzol, Xylol eingesetzt werden, und ausserdem auch Alkane wie zum Beispiel Hexan oder Octan.

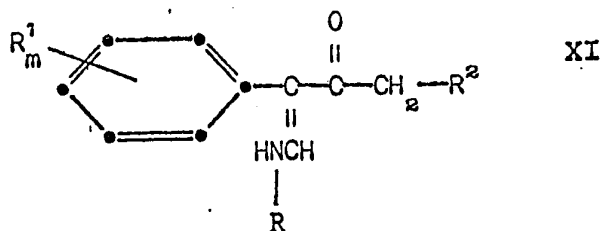
Wenn man zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens die Cyclisierung mit dem Aminoformylierungsmittel in Anwesenheit eines aprotischen Lösungsmittels durchführt, dann arbeitet man zweckmässigerweise bei Temperaturen, die im Bereich von 0 bis 50°C, und vorzugsweise bei etwa Raumtemperatur liegen. Gewünschtenfalls können bei solchen Aminoformylierungen auch halogenhaltige Lösungsmittel verwendet werden, wie Chloroform oder Methylenchlorid.

Wie bereits erwähnt wurde, wird zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ein Ausgangsmaterial der Formel IV

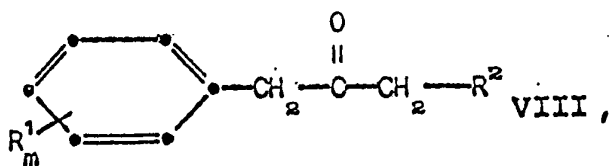


in welchem einer der Substituenten Q¹ oder Q² für zwei Wasserstoffatome steht, und der andere der beiden Substituenten Q¹ und Q² einen Rest der Formel =CH-NHR bedeutet, wobei R die gleiche Bedeutung aufweist wie in Formel Ia, mit dem Aminoformylierungsmittel zu dem gewünschten Endprodukt der Formel Ia cyclisiert.

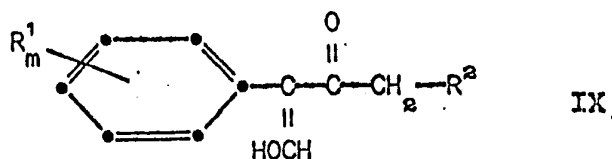
Wenn also in diesem Ausgangsmaterial der Formel IV der Substituent Q^1 für die genannte stickstoffhaltige Gruppierung steht und der Substituent Q^2 die Bedeutung von zwei Wasserstoffatomen aufweist, dann besitzt dieses Enamin-keton die folgende Formel XI:



Die Herstellung dieses Ausgangsmaterials der Formel XI kann durchgeführt werden, indem man ein Keton der Formel VIII

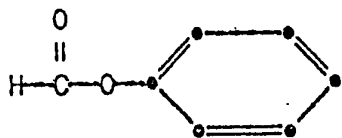
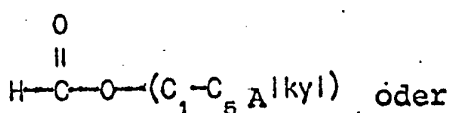


mit einem Formylierungsmittel umsetzt, wobei man ein Ketonzwischenprodukt der folgenden Formel IX



erhält.

Die zur Herstellung des Zwischenproduktes der Formel IX benötigten Formylierungsmittel können aus solchen Mitteln ausgewählt werden, die für die Durchführung von Formylierungen üblicherweise eingesetzt werden. Die bevorzugt verwendeten Formylierungsmittel sind Ester der Ameisensäure der Formeln



Ähnliche Formylierungen werden in Organic Syntheses 300-302 (Sammelband III, 1955) diskutiert.

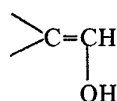
Die Ester werden im allgemeinen in Gegenwart starker Basen verwendet, von denen Alkalialkoxide bevorzugt werden, wie Natriummethoxid, Kaliumäthoxid oder Lithiumpropoxid. Es lassen sich jedoch auch andere Basen verwenden, wie Alkalihydride oder Alkaliamide, oder auch anorganische Basen, wie Alkalicarbonat oder Alkalihydroxide. Starke organische Basen, wie Diazabicyclononan und Diazabicycloundecan, sind ebenfalls geeignet.

Umsetzungen mit Formylierungsmitteln können in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, wie sie normalerweise bei chemischen Synthesen eingesetzt werden. Das normalerweise bevorzugte Lösungsmittel ist Äthyläther. Als

Lösungsmittel für Formylierungen können Äther im allgemeinen verwendet werden, beispielsweise Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Äthylbutyläther, 1,2-Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran, aromatische Lösungsmittel, wie Benzol oder Xylol, und Alkane, wie Hexan oder Octan.

Aufgrund der für die Formylierungsreaktionen im allgemeinen verwendeten starken Basen kann man bei niedrigen Arbeitstemperaturen die besten Ergebnisse erhalten. Umsetzungstemperaturen im Bereich von etwa -25°C bis etwa 10°C werden bevorzugt. Man kann das Reaktionsgemisch auch auf Raumtemperatur kommen lassen, nachdem die Umsetzung teilweise beendet ist. Zur Erzielung wirtschaftlicher Ausbeuten bei den Formylierungsreaktionen reichen im allgemeinen Umsetzungszeiten von etwa 1 bis etwa 24 Stunden aus.

Wie man aus einem Vergleich der Formel VIII mit dem Ketonzwischenprodukt der Formel IX sieht, wird bei der Formylierungsreaktion eine der beiden CH_2 -Gruppen des Ausgangsproduktes der Formel VIII in die Gruppierung der Formel



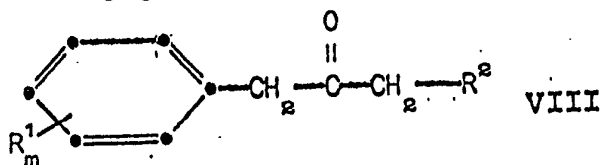
umgewandelt, während die andere der beiden CH_2 -Gruppen erhalten bleibt. Das hier angeführte Zwischenprodukt der Formel IX stellt nur eine der beiden möglichen Substitutionen dar, und je nach den aktivierenden Eigenschaften der Substituenten R^1 bzw. R^2 des Ausgangsmaterials kann bei der Formylierung auch die andere der beiden genannten CH_2 -Gruppen substituiert werden. Für die Weiterführung der Herstellung des Ausgangsmaterials ist dies jedoch ohne Bedeutung, weil es lediglich nötig ist, dass einer der beiden Reste Q^1 oder Q^2 für zwei Wasserstoffatome steht, während der andere die genannte formylierte Gruppierung darstellen muss.

Anschließend wird dann das Ketonzwischenprodukt der Formel IX mit Ammoniak, Hydroxylamin, Dimethylhydrogen oder einem Amin der Formel RNH_2 umgesetzt, wobei man das als Ausgangsprodukt benötigte Enamin-keton der Formel XI erhält, bzw. die entsprechende, analog aufgebaute Verbindung, in welcher der Rest Q^1 für zwei Wasserstoffatome steht, während der Rest Q^2 die stickstoffhaltige Gruppierung darstellt.

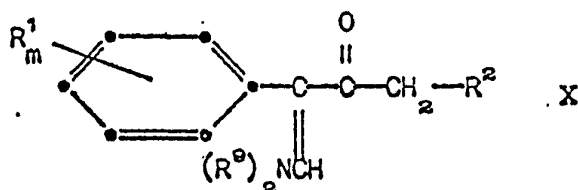
Die zur Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV benötigten Ketone der Formel VIII sind 2-Propanone, und diese können durch aus der Literatur bekannte Synthesen hergestellt werden. Es wird hierzu beispielsweise auf folgendes Literaturmaterial verwiesen: Coan et al., J. Am. Chem. Soc. 76, 501 (1954); Sullivan et al., «Disodium Tetracarbonylferrate», American Laboratory 49-56 (Juni 1974); Collman et al., «Synthesis of Hemifluorinated Ketones using Disodium Tetracarbonylferrate», J. Am. Chem. Soc. 95, 2689-91 (1973); Collman et al., «Acyl and Alkyl Tetracarbonylferrate Complexes as Intermediates in The Synthesis of Aldehydes and Ketones», J. Am. Chem. Soc. 94, 2516-18 (1972).

Ausgehend von den Verbindungen der Formel VIII kann jedoch das gewünschte Ausgangsmaterial der Formel IV auch nach einer anderen Verfahrensweise hergestellt werden:

Das Ausgangsmaterial der Formel VIII



in welcher
 R^1 , R^2 und m die in Formel Ia angegebene Bedeutung
 besitzen,
 wird zunächst mit einem Aminoformylierungsmittel umge-
 setzt, wobei man als Zwischenprodukt das Enaminketon der
 Formel X



in welcher
 R^1 , R^2 und m die gleiche Bedeutung aufweisen wie in
 Formel Ia, und
 die Reste R^9 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1-3
 Kohlenstoffatomen stehen, oder die Reste R^9 zusammen mit
 dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Pyr-
 rolinorest, Piperidinorest, Morpholinorest oder N-Methyl-
 piperazinorest bilden.

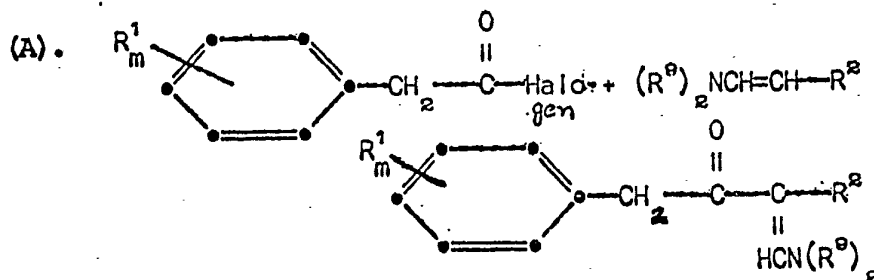
Wie man aus der Formel VIII des eingesetzten Ausgangs-
 materials ersieht, wird bei der Durchführung der Aminoformy-
 lierungsreaktion eine der beiden CH_2 -Gruppen des Aus-
 gangsmaterials der Formel VIII in die entsprechende stick-
 stoffhaltige Gruppierung umgewandelt. Das hier angeführte
 Zwischenprodukt der Formel X stellt jedoch nur eine der

beiden möglichen Substitutionen dar, und je nach den akti-
 vierenden Eigenschaften der Substituenten R^1 , bzw. R^2 des
 Ausgangsmaterials kann auch bei der Aminoformylierung
 die andere der beiden genannten CH_2 -Gruppe substituiert
 werden. Für die Weiterführung der Herstellung des Aus-
 gangsmaterials ist dies jedoch ohne Bedeutung, weil in
 jedem Fall noch ein Rest Q vorliegen muss, der die Bedeu-
 tung von zwei Wasserstoffatomen aufweist.

Bei der Herstellung des Enaminketon-Zwischenproduktes
 der Formel X können die gleichen Aminoformylierungs-
 mittel eingesetzt werden, die bereits weiter vorne im Zusam-
 menhang mit dem erfindungsgemässen Verfahren zur Cycli-
 sierung genannt wurden. Auch die Reaktionsbedingungen
 und Lösungsmittel bei der Durchführung der Aminoformy-
 lierung können gleich gewählt werden wie bei der Durchfüh-
 rung des erfindungsgemässen Verfahrens.

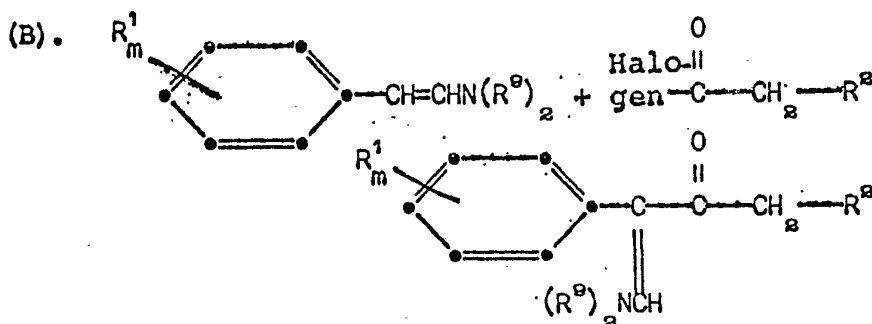
Anschliessend wird dann das Enaminketon-Zwischenpro-
 dukt der Formel X mit einem Amin der Formel R^2NH_2 , worin
 R^2 die gleiche Bedeutung aufweist wie in Formel Ia, oder
 einem Säureadditionssalz dieses Amines umgesetzt, wodurch
 man das gewünschte Ausgangsprodukt der Formel IV erhält.
 Wie man aus der Definition des Restes R in Formel Ia sieht,
 kann das Amin der angegebenen Formel auch Ammoniak
 sein (R ist Wasserstoff), oder Hydroxylamin (R ist Hydroxy),
 oder Dimethylhydrazin (R ist ein Dimethylaminorest).

Die Herstellung des bei dieser Verfahrensweise als Zwi-
 schenprodukt benötigten Enaminketones der Formel X kann
 jedoch auch nach dem folgenden Reaktionsschema (A)
 durchgeführt werden:



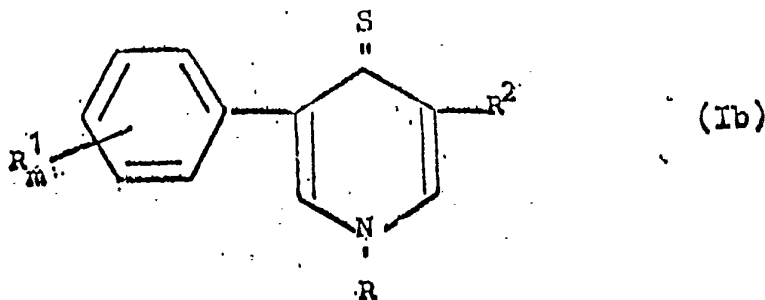
Ferner ist es möglich, die Herstellung des Enaminketones in
 einer zur Umsetzung (A) analogen Verfahrensweise durchzu-

führen, nämlich indem man die Umsetzung nach dem fol-
 genden Reaktionsschema (B) durchführt:



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein
 Verfahren zur Herstellung der den Pyridonen der Formel Ia

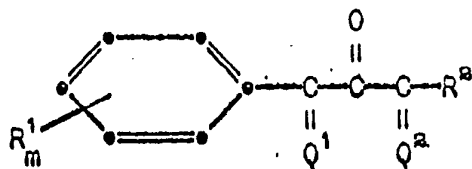
analog aufgebauten Pyridothionen, die also der folgenden
 Formel Ib



entsprechen.

In diesen Pyridothionen der Formel Ib haben die Reste R, R¹ und R² die gleiche Bedeutung wie in den entsprechenden Pyridonen der Formel Ia, und auch m kann 0, 1 oder 2 sein. In diesem Fall darf jedoch m auch dann 0 sein, wenn R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und ausserdem R² ein unsubstituierter Phenylrest ist, weil diese genannten Schwefelverbindungen ebenfalls neue Verbindungen sind.

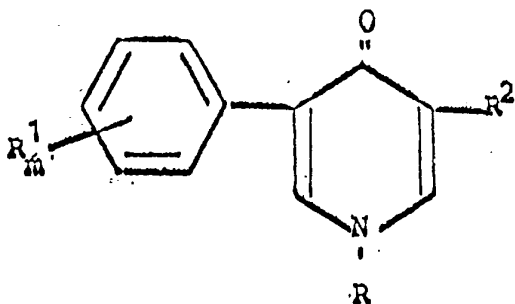
Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der Pyridothione der Formel Ib und der Salze derselben ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IV



IV

in welcher

R¹, R² und m die in Formel Ia angegebene Bedeutung haben, einer der Substituenten Q¹ oder Q² für zwei Wasserstoffatome steht, und der andere der beiden Substituenten Q¹ und Q² einen Rest der Formel =CH-NHR bedeutet, worin R die gleiche Bedeutung aufweist wie in Formel Ia, mit einem Aminoformylierungsmittel zu einer Verbindung der Formel Ia



(Ia)

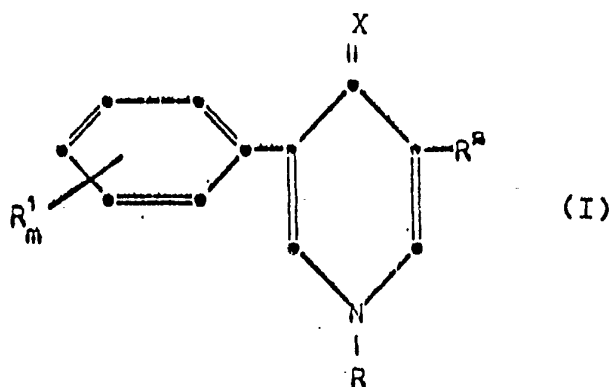
cyclisiert, und diese mit Phosphorpentasulfid zu den Verbindungen der Formel Ib umsetzt.

Nach diesem zweistufigen Verfahren kann man beispielsweise das 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion herstellen, indem man ein Ausgangsmaterial aus 1-Methylamino-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder 1-Methylamino-4-phenyl-2(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on mit Dimethylformamid-dimethylacetal zu dem 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, und dieses mit Phosphorpentasulfid behandelt.

In analoger Weise lassen sich nach diesem zweistufigen Verfahren noch die folgenden Pyridothione herstellen:

das 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
das 3,5-Bis(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
und
das 3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion.

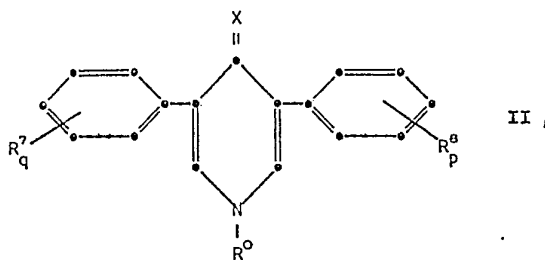
Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen 3-Phenyl-5-substituierten-4(1H)-pyridone der Formel Ia, bzw. der entsprechenden Pyridothione der Formel Ib, die also die folgende Formel I



(I)

aufweisen, in welchen X ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom ist, R, R¹ und R² die gleiche Bedeutung aufweisen wie in Formel Ia, bzw. Ib, und die Indices m und n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei der Index m für 1 oder 2 steht, falls R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und ferner X ein Sauerstoffatom bedeutet, und ausserdem R² einen unsubstituierten Phenylrest darstellt, bzw. von Salzen der Verbindungen der Formel I, als Wirkstoffkomponente eines herbiziden Mittels.

Als Wirkstoffkomponenten der Formel I sind wieder diejenigen speziell bevorzugt, welche der folgenden Formel II



II ,

entsprechen,

wobei in dieser Formel

X für ein Sauerstoffatom oder Schwefelatom steht, R₀ für einen Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder eine Methoxygruppe steht, und

p und q gleich oder verschieden sind, und 0, 1 oder 2 bedeuten,

die Reste R⁷ gleich oder verschieden sind und für Halogen, Alkylgruppen mit 1-3 Kohlenstoffatomen, Trifluormethylgruppen oder Alkoxygruppen mit 1-3 Kohlenstoffatomen stehen,

die Reste R⁸ gleich oder verschieden sind und Halogen, Alkylgruppen mit 1-3 Kohlenstoffatomen, Trifluormethylgruppen oder Alkoxygruppen mit 1-3 Kohlenstoffatomen sind, oder zwei Reste R⁸, die in o- und m-Stellung zueinander benachbart sind und zusammen mit dem Phenylring, an den sie gebunden sind, eine 1-Naphthylgruppe bilden.

Ganz speziell bevorzugt sind als Wirkstoffkomponente die Verbindungen der Formel I, in welchen X ein Sauerstoffatom ist und der Substituent R¹ in der m-Stellung des Benzolkernes gebunden ist, und insbesondere die Bedeutung einer Trifluormethylgruppe aufweist.

Die nach den erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren Pyridone der Formel Ia, bzw. Pyridothione der Formel Ib, können durch Behandlung mit einer Säure oder einer Base in die entsprechenden Salze übergeführt werden.

Als Beispiele für nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbare Pyridone der Formel Ia, bzw. deren Salze, seien die folgenden Verbindungen genannt:

3-(2,6-Dimethylphenyl)-1-isopropyl-5-(1-naphthyl)-4(1H)-pyridon
 3-(4-Methylphenyl)-5-phenyl-1-vinyl-4(1H)-pyridonhydrojodid
 3-(3,5-Difluorphenyl)-1-methoxy-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 1-Propyl-3-(4-trifluormethylphenyl)-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(2,6-Difluorphenyl)-5-(3-jodphenyl)-1-vinyl-4(1H)-pyridon
 3-(3,5-Dibromphenyl)-5-(3-isopropoxyphenyl)-1-propyl-4(1H)-pyridon
 3-(3-Bromphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3-(4-Chlorphenyl)-5-(2,4-dimethoxyphenyl)-1-propyl-4(1H)-pyridon
 1-Acetoxy-3-(4-chlorphenyl)-5-(1-naphthyl)-4(1H)-pyridon
 3-(4-Äthoxy-2-fluorphenyl)-1-methoxy-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 1-Allyl-3,5-bis(3-äthyl-4-methoxyphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(3-Chlorphenyl)-5-[2,4-bis(trifluormethyl)phenyl]-1-methoxy-4(1H)-pyridon
 3-Benzoyloxy-1-chlormethyl-5-(3-äthylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-Benzylthio-1-(2-romäthyl)-5-(2,4-dimethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-Benzylsulfinyl-1-äthyl-5-(3-fluor-5-propylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-Benzylsulfonyl-5-(3-octylphenyl)-1-propyl-4(1H)-pyridon
 3-(2-Butylphenyl)-1-trifluormethyl-4(1H)-pyridon-hydrobromid
 3-(3-Hexylphenyl)-1-methyl-5-(2-methylphenyl)-4(1H)-pyridon
 1-(3,3-Dibrompropyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-5-methyl-4(1H)-pyridon
 3-(2,4-Dimethylphenyl)-5-methoxycarbonyl-1-methyl-4(1H)-pyridon
 1-Methyl-3-[3-(1-propylpentyl)phenyl]-5-propyl-4(1H)-pyridon
 1-(2-Cyanoäthyl)-3-(3-octyl-4-methylphenyl)-5-propoxycarbonyl-4(1H)-pyridon
 3-[3-(2-Äthylpentyl)phenyl]-1-carboxymethyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(2-Chlormethylphenyl)-1-methoxycarbonylmethyl-4(1H)-pyridon
 3-(3,5-Diäthylphenyl)-1-propargyl-5-[3-(5,5-dibrompentyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(2,4-Dipropylphenyl)-1-methyl-5-trifluormethyl-4(1H)-pyridon
 3-(4-Benzylphenyl)-1-äthoxy-5-(2-fluoräthyl)-4(1H)-pyridon
 3-(3-Chlor-2-methoxyphenyl)-5-(1,1-dibrompentyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon
 3-(3-Hexylphenyl)-5-methoxymethyl-1-methyl-4(1H)-pyridon
 1-Methyl-3-[4-(4-phenylhexyl)phenyl]-5-(3-propylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(6-Äthoxyhexyl)-5-(3-äthyl-5-jodphenyl)-1-(3-jodpropyl)-4(1H)-pyridon
 3-[4-(8-Cyanooctyl)phenyl]-1-methyl-5-(2-pentenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(2,2-Dichlorvinyl)-1-methyl-5-[3-(3-propoxyheptyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(2-Brom-1-butenyl)-5-[3-(6-äthoxyheptyl)phenyl]-1-äthoxy-4(1H)-pyridon
 3-(4-Äthoxy-2-pentenyl)-5-[2-(2,4-hexadienyl)phenyl]-1-methoxy-4(1H)-pyridon

1-Methoxycarbonylmethyl-3-[3-(3-octenyl)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridon-methansulfonat
 3-(2-Butinyl)-5-(2,4-dijodphenyl)-1-äthoxy-4(1H)-pyridon
 3-[4-(2,6-Dibrom-2-heptenyl)phenyl]-1,5-dimethyl-4(1H)-pyridon
 3-(2-Hexenyl)-1-methyl-5-[3-(1,1,2,2-tetrachlor-4-octenyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-Cyclobutyl-5-[4-(2-jodvinyl)phenyl]-1-propoxy-4(1H)-pyridon
 1-(1-Carboxyäthyl)-3-(2-chlorcyclopropyl)-5-[3-(3-chlorpropargyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[4-(1,1-Dibrom-4-pentynyl)phenyl]-1-isopropoxy-5-(2-methylcyclobutyl)-4(1H)-pyridon
 3-(2,4-Dijodcyclopentyl)-1-äthyl-5-[4-(2-octinyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[2-(1,1-Dichlor-4-heptinyl)phenyl]-5-(4-methoxycyclohexyl)-1-methoxy-4(1H)-pyridon
 3-(3-Cyclohexenyl)-5-(3-cyclohexylphenyl)-1-dimethylamino-4(1H)-pyridon
 3-[4-(1-Cyclobutenyl)phenyl]-5-methoxy-1-vinyl-4(1H)-pyridon-toluolsulfonat
 3-[4-(2-Cyclohexenyl)phenyl]-5-isopropoxy-1-trifluormethyl-4(1H)-pyridon
 1-Dichlormethyl-3-(2-jodäthoxy)-5-(4-isopropylsulfonyloxyphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-Allyloxy-5-[4-(2-chlorphenyl)phenyl]-1-isopropyl-4(1H)-pyridon-hydrochlorid
 3-(2,2-Dichlorvinyl)-5-[2-(3-jodphenyl)phenyl]-1-methyl-4(1H)-pyridon
 3-(2-Bromallyloxy)-5-[3-(3-bromphenyl)phenyl]-1-vinyl-4(1H)-pyridon
 1-Allyl-3-[4-(2-methylphenyl)phenyl]-5-(3,3,3-trifluor-1-propenyloxy)-4(1H)-pyridon
 1-Methoxy-3-phenoxy-5-[3-(4-propylphenyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(2-Chlorphenoxy)-5-[4-methoxyphenyl]phenyl]-1-propargyl-4(1H)-pyridon
 3-(4-Bromphenoxy)-5-[4-(2-äthoxyphenyl)phenyl]-1-äthyl-4(1H)-pyridon
 3-(2-Jodphenoxy)-5-[3-(4-isopropoxyphenyl)phenyl]-1-methoxycarbonylmethyl-4(1H)-pyridon
 1-Methyl-3-(4-nitrophenyl)-5-(3-propylphenoxy)-4(1H)-pyridon
 3-(4-Cyanophenyl)-1-äthoxy-5-(2-methoxyphenoxy)-4(1H)-pyridon
 3-(3-Carboxyphenyl)-5-(2-äthoxyphenoxy)-1-isopropyl-4(1H)-pyridon-hydrofluorid
 1-(2-Carboxyäthyl)-3-(4-hydroxyphenyl)-5-(3-propoxyphenoxy)-4(1H)-pyridon
 3-Benzyl-5-(2-methoxycarbonylphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon
 1-Dimethylamino-3-(3-phenylpropyl)-5-(4-propoxycarbonyl)phenyl-4(1H)-pyridon
 3-(3-Butoxyphenyl)-5-(2-furyl)-1-trifluormethyl-4(1H)-pyridon
 3-(1-Äthylpentyl)-5-(3-furyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon
 3-[4-(2-Propylhexyloxy)phenyl]-1-methoxycarbonylmethyl-5-(2-thienyl)-4(1H)-pyridon
 3-[3-(5,5-Dibrompentoxy)phenyl]-5-(3,5-dicyclopropylphenyl)-1-äthyl-4(1H)-pyridon
 3-(2,6-Dinitrophenyl)-1-methoxy-5-[5-phenylpentoxy]phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(4-Butoxy-2-difluormethylphenyl)-1-cyanomethyl-5-[3-(6-methoxyhexyloxy)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(2-Cyclohexyl-4-äthylphenyl)-1-methoxycarbonylmethyl-5-[2-(6-propoxynonyloxy)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(2,4-Diallyloxyphenyl)-1-(2,2-dichlorpropyl)-5-(2-methyl-6-nitrophenyl)-4(1H)-pyridon

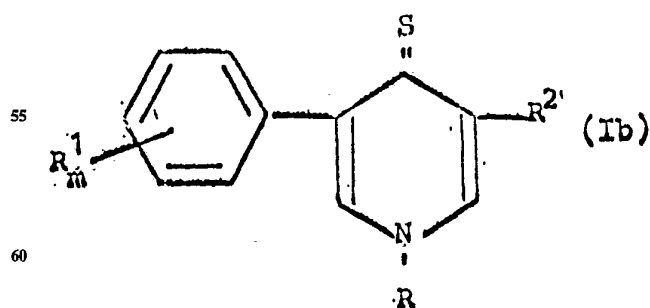
- 1-Allyl-3-(4-cyano-3-äthoxycarbonylphenyl)-5-[4-(4,4,4-trifluor-2-butenyloxy)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-Äthoxy-3-[3-(9-jod-1-nonenyloxy)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3-[3-(4-Chlor-2-butenyloxy)phenyl]-1-äthoxy-5-(3-fluor-4-isobutoxyphenyl)-4(1H)-pyridon
 1-Acetoxy-3-(2,4-dibromphenyl)-5-[3-(1,1,2,2-tetrafluor-3-decinyloxy)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[2-(10-Dodecinyloxy)phenyl]-1-methyl-5-(2-propyl-4-propylsulfonyloxyphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-[2,4-Di(3-pentenyl)phenyl]-5-(3-phenoxyphenyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluoräthyl)-4(1H)-pyridon
 1-(3-Chlorpropyl)-3-(3-cyanomethyl-5-äthylphenyl)-5-[3-(3-jodphenoxy)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(3-Octyl-4-fluorphenyl)-5-[2-(3-äthylphenoxy)phenyl]-1-trifluormethyl-4(1H)-pyridon
 3-(2-Äthyl-4-propylsulfonyloxyphenyl)-1-äthynyl-5-[2-(4-isopropylphenoxy)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-Carboxymethyl-3-(2,4-dinonyloxyphenyl)-5-[3-(4-methoxyphenoxy)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(3-Chlor-4-heptylthiophenyl)-5-[3-(4-cyanopentyl)phenyl]-1-methyl-4(1H)-pyridon
 1-Methyl-3-phenyl-5-[2-(3-äthylhexylthio)phenyl]-4(1H)-pyridonhydrofluorid
 3-(2-Chlor-4-äthylphenyl)-1-äthyl-5-(3-nonylthio-4-vinylphenyl)-4(1H)-pyridon
 1-Äthynyl-3-phenyl-5-[3-(2-äthylpentylthio)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(2-Cyano-4-hydroxyphenyl)-1-dimethylamino-5-[3-(5,5-dibrompentylthio)-4-nitrophenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[4-(4,4-Dijoddodecylthio)phenyl]-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3-[3,5-Bis(4-phenylbutylthio)phenyl]-5-(2-methylphenyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluoräthyl)-4(1H)-pyridon
 3-[4-(6-Cyanoheptylthio)phenyl]-1-fluormethyl-4(1H)-pyridon
 3-(3-Acetoxy-5-äthylphenyl)-5-[2-(8-cyanoundecylthio)phenyl]-1-chlordifluormethyl-4(1H)-pyridon
 3-(4-Benzyl-2-äthoxyäthoxyphenyl)-1-(2-carboxyäthyl)-5-[3-(2-äthoxyäthoxy)-5-propargylphenyl]-4(1H)-pyridon-toluol-sulfonat
 1-Isopropenyl-3-[3-(3-phenylpentyl)phenyl]-5-[4-(6-isopropoxynonylthio)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(2-Cyanomethyl-4-vinylthiophenyl)-1-äthyl-5-[2-(7-phenylheptyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(3-Allylthio-4-methoxymethylphenyl)-5-[2-(6-cyanoheptyl)-4-vinylphenyl]-1-methyl-4(1H)-pyridon
 3-[3-(2-Decenylthio)-5-(2,4-hexadienyl)phenyl]-1-äthoxy-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3-[4-(1,1-Dichlorallylthio)phenyl]-5-[3-(4-octenyl)-2-propylphenyl]-1-trifluormethyl-4(1H)-pyridon
 3-(4-Carboxy-2-hydroxyphenyl)-5-[3-(2-chlor-3-butenylthio)-5-nitrophenyl]-1-vinyl-4(1H)-pyridon
 3-[4-(5,5-Dibrom-3-heptenylthio)phenyl]-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3-[2-(1-Chlorpropargylthio)phenyl]-1-dimethylamino-5-[3-(4-pentenyl)-5-methoxycarbonylphenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[4-(3,3-Dibrom-5-hexinylthio)phenyl]-1-methoxy-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 1-Acetoxy-3-(3-äthynylthiophenyl)-5-(3-äthynyl-5-fluorphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(3-Chlorphenyl)-5-[2-(3-fluorphenylthio)phenyl]-1-methyl-4(1H)-pyridon
 1-Carboxymethyl-3-[3-(2-jodphenylthio)phenyl]-5-(3-methyl-5-methoxycarbonylphenyl)-4(1H)-pyridon
 1-(2-Chloräthyl)-3-(2,4-diäthylphenyl)-5-[4-(4-äthylphenylthio)-2-methoxyphenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[3-(3-Isopropylphenylthio)phenyl]-5-phenyl-1-trifluormethyl-4(1H)-pyridon
 3-(2-Methyl-6-propoxyphenyl)-3-[4-(3-propoxyphenylthio)phenyl]-1-propargyl-4(1H)-pyridon
 3-[3-Chlor-5-(4-nitrophenylthio)phenyl]-1-methyl-5-(2,4-divinylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(4-Butylsulfinylphenyl)-5-phenyl-1-propargyl-4(1H)-pyridon
 1-Äthyl-3-(3-heptylsulfinylphenyl)-5-(4-propoxycarbonylphenyl)-4(1H)-pyridon
 1-Äthoxy-3-[3-(4-propyl-nonylsulfinyl)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3-(2-Äthoxyphenyl)-1-isopropyl-5-[4-(2-fluoräthylsulfinyl)-2-isopropylphenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[3,5-Di(4-chlorphenyl)phenyl]-3-[4-(5-dibrompentylsulfinyl)-2-äthoxyphenyl]-1-äthynyl-4(1H)-pyridon
 3-[3-(12-Joddodecylsulfinyl)phenyl]-5-phenyl-1-propargyl-4(1H)-pyridonhydrojodid
 3-(4-Benzylsulfinylphenyl)-5-(3-biphenyl)-1-isopropenyl-4(1H)-pyridon
 3-[3,5-Di(methylsulfonyloxy)phenyl]-5-[3-(5-phenylpentylsulfinyl)phenyl]-1-vinyl-4(1H)-pyridon
 3-(3-Acetoxyphenyl)-5-[2-(7-cyanoheptylsulfinyl)phenyl]-1-methoxycarbonylmethyl-4(1H)-pyridon
 1-(2-Carboxyäthyl)-3-[3-(3-cyclohexenyl)-5-(3-cyanoundecynylsulfinyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-(2-Chloräthyl)-3-[4-(6-methoxyhexylsulfinyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(4-Cyclopropylphenyl)-1-jodmethyl-5-[3-(6-propoxynonylsulfinyl)-phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[3,5-Di(allylsulfinyl)phenyl]-5-phenyl-1-propyl-4(1H)-pyridon-hydrofluorid
 1-Dimethylamino-3-[2-(5-dodecynylsulfinyl)phenyl]-5-(3-isobutylphenyl)-4(1H)-pyridon
 1-Äthoxy-3-(3-jod-4-pentylphenyl)-5-[3,4,4-tetrafluor-1-butenylsulfinyl]-5-hexylphenyl-4(1H)-pyridon
 3-[2,4-Di(chlordifluormethyl)phenyl]-1-propargyl-5-[3-(1,2,3-trijod-6-dodecynylsulfinyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[3-(4-Brom-2-butenylsulfinyl)-5-methylphenyl]-5-[2-jod-3-(1,2,3-trichlorpentyl)phenyl]-1-vinyl-4(1H)-pyridon
 1-Allyl-3-[2-(2,2-dibrom-4-hexinylsulfinyl)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3-(4-Benzyl-2-bromphenyl)-1-(2-carboxyäthyl)-5-[3-(1-chlorbutyl)-5-(6-dodecynylsulfinyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-Cyanomethyl-3-[4-(3-fluorphenylsulfinyl)phenyl]-5-[3-(4-octenyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-Chlormethyl-3-[3-(1,1-dichlor-4-octenyl)-4-nitrophenyl]-5-[3-(2-jodphenylsulfinyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[3-(2-Chlorvinyl)-5-(4-methylphenylsulfinyl)phenyl]-1-äthoxy-5-[3-(8-jod-4-octenyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[4-(3-Isopropylphenylsulfinyl)phenyl]-5-phenyl-1-propyl-4(1H)-pyridon
 3-[3-(2-Äthoxyphenylsulfinyl)phenyl]-1-methyl-5-[4-(2-propoxyphenoxy)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-Äthyl-3-(3-hexylsulfonylphenyl)-5-(4-hydroxyphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(2-Carboxy-4-äthylphenyl)-1-dimethylamino-5-[4-(3-äthylheptylsulfonyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-Acetoxy-3-(2-hexyl-5-fluorphenyl)-5-(3-nitro-5-nonylsulfonylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-Phenyl-1-propoxy-5-[2-(3-propyl-nonylsulfonyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-Äthoxy-3-phenyl-5-(3-trifluormethyl-5-trifluormethylsulfonylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(3-Brom-5-nitrophenyl)-1-äthynyl-5-[4-cyano-2-(6,6-dibromhexylsulfonyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[3-(4,4-dijoddodecylsulfonyl)phenyl]-5-(2-naphthyl)-1-(1-propinyl)-4(1H)-pyridon
 3-[5-Chlormethyl-4-(2-propylphenyl)phenyl]-1-vinyl-5-[4-(3-

phenylbutylsulfonylphenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[3-(3-Cyanopropylsulfonyl)phenyl]-1-methoxycarbonyl-
 methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 1-(2-Carboxyäthyl)-3-[4-(7-cyanoheptylsulfonyl)phenyl]-5-
 [3-(4-chlorphenylphenyl)-4(1H)-pyridon
 1-Cyanomethyl-3-[3-(11-cyanoundecylsulfonyl)-5-fluor-
 phenyl]-5-(4-propylsulfonyloxyphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(2-Acetoxy-4-äthoxyäthylsulfonylphenyl)-1-chlormethyl-
 5-(5-cyclopropyl-2-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-[4-(3-Cyclohexenyl)phenyl]-1-propyl-5-[3-(9-propoxy-
 nonylsulfonyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-Acetoxy-3-[4-(2,3-hexadienylsulfonyl)phenyl]-5-phenyl-
 4(1H)-pyridon
 3,5-Bis[3-(4-decenylsulfonyl)phenyl]-1-methoxy-4(1H)-
 pyridon
 3-[4-(2-Bromallylsulfonyl)-2-methylphenyl]-1-methyl-5-[3-
 (7,7,8,8-tetrafluor-2-octinyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[4-(6-Heptinyl)-3-methylphenyl]-1-äthyl-5-[3-(1,1,2-trijod-
 3-butenylsulfonyl)-5-chlorphenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[2-(5,5-Dibrom-2-pentiny)phenyl]-1-dimethylamino-5-[3-
 (5-fluor-2-nonenylsulfonyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-Acetoxy-3-[2-äthyl-4-(5-methoxypentyl)phenyl]-5-[3-
 (12,12,12-trichlor-6-dodecenylsulfonyl)phenyl]-4(1H)-
 pyridon
 3-[2-(3-Chlor-5-hexinylsulfonyl)-4-nitrophenyl]-5-[3-brom-5-
 (6-cyanoheptyl)phenyl]-1-methoxy-4(1H)-pyridon
 3-[4-(6,6-dibrom-3-hexinylsulfonyl)phenyl]-5-phenyl-1-
 propoxy-4(1H)-pyridon
 3-[3-(2-Cyanoäthyl)phenyl]-1-äthyl-5-[1,1,2,2-tetrafluor-6-
 decinylsulfonyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-Cyanomethyl-3-[3-(6-dodecinylsulfonyl)-5-methylphenyl]-
 5-[2-methyl-4-(1,1,2,2-tetrafluoräthyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 1-(2-Carboxyäthyl)-3-phenyl-5-(3-phenylsulfonylphenyl)-
 4(1H)-pyridon
 3-[3-(4,4-Dijodbutyl)phenyl]-5-[4-(4-fluorphenylsulfonyl)-
 phenyl]-1-trifluormethyl-4(1H)-pyridon
 3-[2-Chlormethyl-3-(6,6-dibromhexyl)phenyl]-5-[3-(3-jod-
 phenylsulfonyl)phenyl]-1-methyl-4(1H)-pyridon
 3-(3-Isopropyl-4-trifluormethylphenyl)-1-methyl-5-[3-(2-
 propoxyphenylsulfonyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-[2-Chlor-4-(4-nitrophenylsulfonyl)phenyl]-1-äthyl-5-[3-
 fluor-5-(4-heptyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
 3-(3-Cyclopropylmethylphenyl)-1-methyl-5-(2-trifluor-
 methylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3,5-Bis[3-(2-cyclopentyläthyl)phenyl]-1-methoxy-4(1H)-
 pyridon
 3-(4-Cyclohexyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-
 pyridon-methansulfonat
 3-(4-Chlorphenyl)-5-(3-cyclobutylthiophenyl)-1-äthoxy-
 4(1H)-pyridon
 3-Methylthio-5-phenyl-1-(1-propinyl)-4(1H)-pyridon
 3-Äthylsulfonyl-1-isopropyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-
 4(1H)-pyridon
 3-(2-Chloräthylsulfinyl)-1-chlormethyl-5-(3-methylphenyl)-
 4(1H)-pyridon
 1-(1-Carboxyäthyl)-3-(2,4-dimethylphenyl)-5-vinylthio-
 4(1H)-pyridon
 1-(2-Bromäthyl)-3-(2-chlor-3-fluorphenyl)-5-(1,2-difluor-
 allylsulfinyl)-4(1H)-pyridon
 Dimethylamino-3-(4-methoxy-2-butenyl)-5-phenyl-4(1H)-
 pyridon
 1-Äthyl-3-(2-propoxyvinyl)-5-(3-trifluormethylphenyl)-
 4(1H)-pyridon und
 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-
 pyridon
 3-(3-Fluorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3,5-Bis(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon

3-(3-Chlorphenyl)-5-(3-fluorphenyl)-1-methyl-4(1H)-
 pyridon
 1-Methyl-3-(3-methylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridon
 5 1-Methyl-3,5-Bis(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(3-Bromphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3-(3-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 3-(3-Äthoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-propoxyphenyl)-4(1H)-pyridon
 10 3-(3-Isopropoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 1-Methyl-3-phenyl-5-[3-(1,1,2,2-tetrafluoräthoxy)phenyl]-
 4(1H)-pyridon
 3,5-Bis(3-fluorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon
 3-(2-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-
 4(1H)-pyridon
 15 3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-
 4(1H)-pyridon
 3-(4-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-
 4(1H)-pyridon
 3-(2-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-
 4(1H)-pyridon
 20 3-(3-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-
 4(1H)-pyridon
 3-(4-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-
 4(1H)-pyridon
 25 3-(3-Chlorphenyl)-5-(4-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-
 pyridon
 1-Äthyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 1-Allyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 30 1-Methyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-Chlor-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-Brom-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 1,3-Dimethyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-Äthyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 35 3-Isopropyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-
 pyridon

Es ist ferner möglich, die nach dem erfindungsgemässen
 Verfahren hergestellten Pyridothione der Formel Ib, in
 40 welchen R eine Hydroxygruppe ist, anschliessend zu den ent-
 sprechenden 1-Acetoxyverbindungen zu acetylieren, und es
 ist ferner auch möglich, nach dem erfindungsgemässen Ver-
 fahren hergestellte Pyridone der Formel Ia, in welchen R eine
 Hydroxygruppe ist, zunächst zu den entsprechenden Pyri-
 45 donen, in welchen R eine Acetoxygruppe bedeutet, zu acety-
 lieren, und diese dann durch eine anschliessende Behandlung
 mit Phosphorpentasulfid in die entsprechenden Pyridothione
 überzuführen.

In der Folge werden nach dem erfindungsgemässen Ver-
 50 fahren herstellbare Pyridothione der Formel Ib



genannt, die sämtliche eine herbizide Wirksamkeit besitzen,
 65 und auch solche Verbindungen, die aus den Thioverbin-
 dungen durch Acetylierung herstellbar sind:

1-Methyl-3,5-Bis(3-methoxyphenyl)-4(1H)-pyridinthion,

- 1-Äthyl-3-(4-äthoxyphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3,5-Dijodphenyl)-5-(3-propylphenyl)-1-propyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Allyl-3-(3-chlorphenyl)-5-(2,3-diäthoxyphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3,5-Diphenyl-1-äthyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Acetoxy-3-(3,5-diäthylphenyl)-5-(2,4-diäthylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Allyl-3-(1-naphthyl)-5-(4-propoxyphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methyl-3-phenyl-5-(2-propylphenyl)-4(1H)-pyridinthion-hydrochlorid,
 1-Allyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Acetoxy-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Jodphenyl)-5-(3-isopropylphenyl)-1-methoxy-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Jod-4-methylphenyl)-5-phenyl-1-vinyl-4(1H)-pyridinthion,
 3,5-Diphenyl-1-isopropyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3-Brom-5-äthylphenyl)-5-(3-methylphenyl)-1-propyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Jod-4-propylphenyl)-1-methyl-5-(4-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methyl-3-(1-methyl-5-propylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Chlor-4-jodphenyl)-5-(3-fluorphenyl)-1-propyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-(2-Chloräthyl)-3-cyano-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3,5-Diphenyl-1-äthyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(4-Heptafluorpropylphenyl)-5-hexyl-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Chloräthyl)-5-[4-(2,2-dijodoctyl)-phenyl]-1-methoxy-4(1H)-pyridinthion,
 3-(6-Jodhexyl)-1-isopropoxy-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Dimethylamino-3,5-Bis(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-(2-Chloräthyl)-3-[4-(2-cyanoäthyl)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methyl-3-(2-propoxyäthyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion-hydrofluorid,
 1-Methyl-3-phenyl-5-vinyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-Allyl-5-[4-(3-cyanoethyl)phenyl]-1-propoxy-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3-Hexenyl)-5-[2-(2-methoxyäthyl)phenyl]-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Jod-1-hexenyl)-1-methyl-5-(3-vinylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(4-Allyl-phenyl)-1-dimethylamino-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Methoxyallyl)-1-methyl-5-(4-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-[3-(2-Hexenyl)phenyl]-1-methyl-5-(3-propylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Äthyl-3-fluorphenyl)-5-äthyl-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-Cyclopropyl-5-[2-(2-fluor-1-pentenyl)phenyl]-1-methoxy-4(1H)-pyridinthion,
 3-Cyclohexyl-5-(3-äthylphenyl)-1-jodmethyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2,2-Dibromcyclohexyl)-1-methyl-5-(2-pentynyl)phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Acetoxy-3-(4-propylcyclohexyl)-5-[3-(6,6,6-trifluor-2-hexinyl)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 3-[3-(4-Octinyl)phenyl]-5-(2-methoxycyclopropyl)-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(4-Cyclopropylphenyl)-1-(2-methoxycarbonylmethyl)-5-(2-propoxycyclobutyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Cyclobutenyl)-5-(3-cyclopentylphenyl)-1-äthoxy-4(1H)-pyridinthion,
 3-Chlormethoxy-1-cyanomethyl-5-(2-formyloxyphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-(2-Carboxyäthyl)-3-(3-propionyloxyphenyl)-5-trifluormethoxy-4(1H)-pyridinthion,
 3-(1,2-Dibrompropoxy)-1-äthoxy-5-(2-methylsulfonyloxyphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3-Diphenyl)-1-methyl-5-vinyloxy-4(1H)-pyridinthion,
 1-Cyanomethyl-3-(2-methylphenoxy)-5-[3-(4-nitrophenyl)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methyl-3-(4-nonyloxyphenyl)-5-(3-thienyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methyl-3-[4-(2-propylnonyloxy)phenyl]-5-(4-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3,5-Diäthylphenyl)-1-äthyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2,4-Divinylphenyl)-5-[4-(2-fluoräthoxy)phenyl]-1-isopropoxy-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2,4-Dimethoxyphenyl)-1-(2-methoxycarbonylmethyl)-5-[2-(12-joddodecyloxy)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 3-(4-Benzylloxyphenyl)-1-cyanomethyl-5-[3,5-di(isopropenyl)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2,4-Diformyloxyphenyl)-1-äthoxy-5-[4-(3-phenyl)-hexyloxy]phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-[4-(3-Cyanopropoxy)phenyl]-5-(3-äthoxy-5-jodphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-[4-(7-Cyanoheptyloxy)phenyl]-1-äthyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-[3-(4-Cyanoundecyloxy)phenyl]-5-[2,4-Di(2-äthoxy-äthyl)phenyl]-1-methoxy-4(1H)-pyridinthion,
 3-[2-(2-Äthoxyäthoxy)phenyl]-1-(2-jodäthyl)-5-(3,4-di-acetoxyphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-[2,4-Di(2-pentynyl)phenyl]-1-isopropoxy-5-(2-vinyloxyphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-[3-(2,4-Hexadienyloxy)phenyl]-1-isopropyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion-hydrojodid,
 1-(2-Carboxyäthyl)-3-(2,6-dipropylphenyl)-5-[4-(5-dodecenyloxy)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 3-[2-(2-Chlorallyloxy)phenyl]-1-(2,2-dichloräthyl)-5-(2,4-diäthoxyphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Chlormethyl-3-(3-methylsulfonyloxy-5-vinylphenyl)-5-[3-(2,2-dibrom-3-heptenyloxy)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 1-Chlordifluormethyl-3-[2,4-di(chlormethyl)phenyl]-5-[2-(1,2,3-trichlor-6-dodecenyloxy)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 3-[3-(6,6-Dibrom-3-hexinyloxy)phenyl]-1-methyl-5-(3-nitro-4-propylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3-Äthinyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion-hydrobromid,
 3-[4-(4-Fluorphenoxy)phenyl]-1-isopropyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Chlormethyl-3-(2,4-difluorphenyl)-5-[2-(3-propoxyphenoxy)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methyl-3-[4-(2-nitrophenoxy)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3-Isobutylthiophenyl)-1-isopropyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-(2-Methoxycarbonylmethyl)-3-[4-(3-jodphenyl)phenyl]-5-(3-trifluormethylthiophenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Acetoxy-3-(3-cyclopentylphenyl)-5-[3-(2-fluoräthylthio)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3-Benzylthio-5-äthylphenyl)-1-cyanomethyl-5-(2-hexylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-[2-Brom-4-(6-phenylhexylthio)phenyl]-5-[4-(2-cyanopropylthio)-2-äthylphenyl]-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Äthyl-3-[4-(6-methoxyhexylthio)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methoxycarbonylmethyl-3-[3-(2-pentenylthio)phenyl]-5-

phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3,5-Bis[4-(9-jod-8-nonenylthio)phenyl]-1-isopropyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Äthyl-3-(3-fluorphenyl)-5-[4-(12,12,12-trichlor-2,6-dodecadienylthio)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 1-(2-Chlorpropyl)-3[2-cyclopropyl-4-(1,1,2,2-tetrafluor-5-decylthio)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-[4-(4-Decylthio)-2-methylphenyl]-1-äthoxy-5-(5-fluor-3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Cyanomethyl-3-(4-phenylthiophenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion-hydrochlorid,
 1-Acetoxy-3-(4-butylphenyl)-5-[4-(3-methoxyphenylthio)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Carboxyphenyl)-1-dimethylamino-5-[2-hydroxy-4-(2-propylpentylsulfinyl)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 1-Acetoxy-3-(2-cyano-5-nonylsulfinylphenyl)-5-(3,5-dinitrophenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methoxy-3-(2-nitrophenyl)-5-(4-trifluormethylsulfinylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-[2-(3-Cyanopropylsulfinyl)phenyl]-1-methoxycarbonylmethyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Chlor-4-cyclohexylphenyl)-5-[3-chlor-5-(2-äthoxyäthylsulfinyl)phenyl]-1-(2-cyanoäthyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-[3-(2-Chlor-6-undecylsulfinyl)phenyl]-1-(2,2-dibromäthyl)-5-(2-äthyl-5-vinylsulfinylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-[3-(2,4-Hexadienylsulfinyl)phenyl]-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Acetoxy-3-[4-(2-bromallylsulfinyl)phenyl]-5-(2,4-dimethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Isopropyl-3-phenyl-5-[4-(1,1,2-trichlor-3-heptenylsulfinyl)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methoxycarbonylmethyl-3-[3-äthyl-5-(9,9,10,10-tetrafluor-3-decylsulfinyl)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-(2-Cyanoäthyl)-3-(4-phenylsulfinylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-[4-(2,4-Cyclohexadienyl)-3-fluorphenyl]-1-äthyl-5-[3-hydroxy-5-(nitrophenylsulfinyl)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methyl-3-(4-methylsulfonylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-[4-(2-Chloräthylsulfonyl)phenyl]-5-(3-fluor-4-octylphenyl)-1-methoxy-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3-Äthoxyhexylsulfonylphenyl)-5-phenyl-1-trifluormethyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-[3-Cyanomethyl-4-(1-cyclobutenyl)phenyl]-1-methyl-5-(4-vinylsulfonylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Allylsulfonyl-4-chlorphenyl)-5-(2-allyl-3-cyclohexylphenyl)-1-dimethylamino-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3-Benzyl-5-äthylsulfonylphenyl)-5-[2-(7-phenylheptyl)phenyl]-1-vinyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Äthyl-3-[3-äthyl-5-(4-methylphenylsulfonyl)phenyl]-5-[4-jod-3-(2-propylbutyl)phenyl]-4(1H)-pyridinthion,
 1-(1-Cyanoäthyl)-3-[3-(2-propylphenylsulfonyl)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-[5-Butyl-2-(3-methoxyphenylsulfonyl)phenyl]-1-(1-carboxyäthyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Cyclopropoxyphenyl)-1-äthyl-5-(2-fluorphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(4-Cyclopropylsulfonylphenyl)-5-(2,4-diäthylphenyl)-1-propyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Acetoxy-3-phenylsulfonyl-5-(4-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Cyanomethyl-3-phenyl-5-(3-propoxyphenylsulfonyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Chlorphenyl)-1-methyl-5-propylsulfinyl-4(1H)-pyridinthion-hydrofluorid,
 1-Äthoxy-3-(4-fluorphenyl)-5-trifluormethylthio-4(1H)-pyridinthion-toluolsulfonat,
 3-(2-Brompropylsulfonyl)-1-chlordifluormethyl-5-phenyl-

4(1H)-pyridinthion,
 3-Allylsulfinyl-3-(3,5-dijodphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methyl-3-(2-trifluormethylphenyl)-5-vinylsulfonyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3-Allylphenyl)-5-(2-chlorvinylthio)-1-äthoxy-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2-Brom-1-propenylsulfonyl)-1-methyl-5-(3-methylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(6-Äthoxy-2-hexenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion-hydrochlorid.

Von diesen Pyridinthionen ist aufgrund seiner guten herbiziden Eigenschaften das 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion speziell bevorzugt.

Die Erfindung sei nun anhand von Beispielen näher erläutert.

Falls nicht ausdrücklich andere Angaben gemacht werden, sind die darin angegebenen Temperaturen in °C angeführt.

Die magnetischen Kernresonanzspektren, also die NMR-Spektren, wurden auf einem 60 Megahertz-Instrument unter Verwendung von Tetramethylsilan als interne Bezugsquelle bestimmt und sind in Zyklen pro Sekunde (CPS) angegeben. Die Schmelzpunkte sind mit einem Heizblock bestimmt worden.

Beispiel 1

A) Herstellung des Ausgangsmateriales

12 g Natriummethoxid werden in 150 ml Diäthyläther suspendiert.

Die Suspension wird in einem Eisbad abgeschreckt und mit 28 g 1-Phenyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2-propanon versetzt. Zu dem erhaltenen Gemisch werden dann unter Rühren tropfenweise 14 g Äthylformiat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird ständig weiter gerührt, wobei man es über Nacht langsam auf Raumtemperatur kommen lässt. Am Morgen wird das Gemisch mit Wasser extrahiert, die wässrige Schicht mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure sauer gestellt und mit Methylenchlorid extrahiert. Anschliessend extrahiert man die organische Schicht mit verdünnter wässriger Natriumhydroxidlösung, stellt die wässrige Schicht mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure sauer, und extrahiert dann mit Methylenchlorid. Der organische Extrakt wird getrocknet und unter Vakuum zur Trockne eingedampft, wodurch man ein Öl aus vorwiegend 1-Hydroxy-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on erhält.

5 g des obigen Produktes werden in 50 ml Äthanol gelöst, worauf man 20 ml 40prozentiges wässriges Methylamin zugibt. Das Gemisch lässt man über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Anschliessend wird das Gemisch unter Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei ein schweres viskoses Öl zurückbleibt, das vorwiegend aus 1-Methylamino-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on besteht.

B) Cyclisierung

Das oben hergestellte Öl wird mit 10 ml Dimethylformamid-dimethylacetal vermischt, und das Ganze erhitzt man dann über Nacht unter einer Falle auf dem Dampfbad, wodurch das entstandene Äthanol entfernt wird. Am nächsten Tag dampft man das Reaktionsgemisch unter Vakuum zur Trockne ein und behandelt den erhaltenen Rückstand mit Äther. Die Ätherlösung wird filtriert, und nach Umkristallisieren der Feststoffe aus Aceton-Äthyläther erhält man 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, das bei 153 bis 155°C schmilzt.

Beispiel 2

A) Herstellung des Ausgangsmateriales der Formel IV

Eine Lösung von 4 Litern Tetrahydrofuran und 284 g Natriummethoxid wird mit 556 g 1-(3-Trifluormethyl-

phenyl)-3-phenyl-2-propanon bei einer Temperatur von 10 bis 15°C über eine Zeitspanne von 20 Minuten versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 15 Minuten gerührt. Sodann werden über eine Zeitspanne von 30 Minuten 370 g Äthylformiat zugesetzt, worauf man das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 10 bis 15°C rührt. Über eine Zeitspanne von 30 Minuten wird das Gemisch dann mit weiteren 296 g Äthylformiat versetzt. Sodann lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und rührt es über Nacht. Anschliessend wird eine Lösung von 336 g Methylamin-hydrochlorid in 1 Liter Wasser zugegeben. Das Zweiphasengemisch wird 30 Minuten bei 30°C gerührt. Sodann wird das Gemisch mit Methylchlorid extrahiert, worauf man die Extrakte vereinigt und unter Vakuum einengt. Hierbei erhält man einen öligen Rückstand aus einem Gemisch von 1-Methylamino-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und 1-Methylamino-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss Beispiel 1 hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit Dimethylformamid-dimethylacetal nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren cyclisiert.

Man erhielt so das 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, welches einen Schmelzpunkt von 153 bis 155°C aufweist.

Nach dem in Beispiel 2, Abschnitt A) beschriebenen Verfahren wurde das 1-Methylamino-2,4-bis-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on hergestellt.

Dieses Ausgangsmaterial der Formel IV wurde mit Dimethylformamid-dimethylacetal nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren cyclisiert. Man erhielt dabei das 1-Methyl-3,5-bis-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon. Der Schmelzpunkt des Endproduktes betrug 152 bis 154°C.

Nach dem in Beispiel 1, bzw. Beispiel 2, Schritt A), beschriebenen Verfahren wurden die in den folgenden Beispielen genannten Ausgangsmaterialien der Formel IV hergestellt. Diese Ausgangsmaterialien der Formel IV wurden dann anschliessend mit Dimethylformamid-dimethylacetal, welches in der Folge als DMFDM-acetat abgekürzt wird, zu dem entsprechenden Endprodukt der Formel Ia cyclisiert.

Beispiel 3

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial war das 2-Phenyl-1-(2,2,2-trifluoräthylamino)-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-Phenyl-1-(2,2,2-trifluoräthylamino)-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Phenyl-1-(2,2,2-trifluoräthyl)-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

NMR: bei 256 CPS zentriertes Quartett, bei 420 bis 468 CPS aromatische Protonen.

Beispiel 4

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Bromphenyl)-4-(3-chlorphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Bromphenyl)-2-(3-chlorphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Dieses wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Bromphenyl)-5-(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 192°C aufwies.

Beispiel 5

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Chlorphenyl)-4-(4-chlorphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on oder das 4-(3-Chlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Dieses Ausgangsmaterial wurde unter Verwendung von DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Chlorphenyl)-5-(4-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 170 bis 172°C aufwies.

Beispiel 6

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(2-Fluorphenyl)-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-(2-Fluorphenyl)-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Dieses Ausgangsprodukt wurde unter Verwendung von DMFDM-acetat zu dem 3-(2-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 152 bis 154°C aufwies.

Beispiel 7

A) Das hergestellte Ausgangsprodukt der Formel IV war das 2-(2-Chlorphenyl)-4-(3-chlorphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on und/oder das 4-(2-Chlorphenyl)-2-(3-chlorphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Dieses Ausgangsmaterial wurde unter Verwendung von DMFDM-acetat zu dem 3-(2-Chlorphenyl)-5-(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 160 bis 161°C aufweist.

Beispiel 8

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Methoxyphenyl)-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Methoxyphenyl)-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Unter Verwendung von DMFDM-acetat wurde dieses Ausgangsmaterial zu dem 3-(3-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 113 bis 115°C aufwies.

Beispiel 9

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(4-Chlorphenyl)-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-(4-Chlorphenyl)-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Dieses Ausgangsprodukt wurde unter Verwendung von DMFDM-acetat zu dem 3-(4-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 153 bis 155°C aufwies.

Beispiel 10

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial war das 1-Allyl-amino-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 1-Allyl-amino-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Dieses Ausgangsprodukt wurde unter Verwendung von DMFDM-acetat zu dem 1-Allyl-3-phenyl-5-(4-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 107 bis 109°C aufwies.

Beispiel 11

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial war das 2-(4-Isopropylphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(4-Isopropylphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Unter Verwendung von DMFDM-acetat wurde dieses zu dem 3-(4-Isopropylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 159°C aufwies.

Beispiel 12

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(2-Chlorphenyl)-1-methylamino-4-(3-trifluor-methylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-(2-Chlorphenyl)-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Unter Verwendung von DMFDM-acetat wurde dieses Ausgangsmaterial zu dem 3-(2-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 191 bis 193°C aufwies.

Beispiel 13

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Fluorphenyl)-1-methylamino-4-(3-trifluor-methylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Fluorphenyl)-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Unter Verwendung von DMFDM-acetat wurde dieses Ausgangsprodukt zu dem 3-(3-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 94 bis 96°C aufwies.

Beispiel 14

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(4-Fluorphenyl)-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-(4-Fluorphenyl)-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Unter Verwendung von DMFDM-acetat als Cyclisierungsmittel wurde dieses zu dem 3-(4-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 133 bis 134°C aufwies.

Beispiel 15

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(4-Methoxyphenyl)-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-(4-Methoxyphenyl)-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Unter Verwendung von DMFDM-acetat wurde dieses Ausgangsprodukt zu dem 3-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 162 bis 165°C aufwies.

Beispiel 16

A) Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV
In diesem Falle wurde zunächst ein Enaminketon der Formel X hergestellt, und zwar durch Umsetzung eines ungesättigten Amins mit einem entsprechenden Essigsäurehalogenid, und dieses Enaminketon der Formel X wurde dann durch Umsetzung mit einem Amin der Formel RNH₂ in das benötigte Ausgangsmaterial der Formel IV umgewandelt.

Ausgehend von 17,5 g an N,N-Diäthylstyrylamin und 15 g an (3-Methylthiophenyl)-acetylchlorid wird das 2-Phenyl-1-diäthylamino-4-(3-methylthiophenyl)-1-buten-3-on hergestellt.

Das so erhaltene Enaminketon wird in 300 ml Äthanol gelöst, mit 20 g Methylamin-hydrochlorid vermischt und etwa 24 Stunden gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand mit Äthyläther extrahiert

und die Lösung mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und die getrocknete Lösung wird zur Trockne eingedampft, wodurch man 1-Methylamino-4-(3-methylthiophenyl)-2-phenyl-1-buten-3-on erhält.

B) Cyclisierung

Der obige Rückstand wird mit 50 ml Dimethylformamid-dimethylacetat vermischt und 20 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann in Wasser gegossen, worauf man das Gemisch zuerst mit Äther und dann mit Methylenchlorid extrahiert. Beide Extrakte werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Trockne eingedampft. Hierbei erhält man als Produkt 9 g 1-Methyl-3-(3-methylthiophenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, das durch das NMR-Spektrum identifiziert wird, in dem sich Maxima bei 144 und 227 CPS zeigen, wobei bei 420 bis 440 und 442 bis 458 CPS aromatische Protonen liegen.

Aus diesem so erhaltenen Endprodukt der Formel Ia, in welchem ein Rest R¹ in der Bedeutung einer Gruppierung der Formel -SR³ vorliegt, wobei R³ ein Methylrest ist, können durch Oxydation mit m-Chlorbenzoesäure die entsprechenden Methylsulfinylverbindungen, bzw. Methylsulfonylverbindungen hergestellt werden.

Die so hergestellten Produkte waren das 1-Methyl-3-(3-methylsulfinylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon mit einem Schmelzpunkt von 161 bis 164°C, Ausbeute 57%, und das 1-Methyl-3-(3-methylsulfonylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon mit einem Schmelzpunkt von 176 bis 181°C, Ausbeute 31%.

Beispiel 17

A) Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV
Nach dem in Beispiel 16 beschriebenen Herstellungsverfahren wurde das 1-Methylamino-2-phenyl-4-(4-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-phenyl-2-(4-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on hergestellt.

B) Cyclisierung

Das nach dem Verfahren A) erhaltene Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-phenyl-5-(4-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 164 bis 166°C aufwies. Ausbeute 16%.

Beispiel 18

A) Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV
Das als Zwischenprodukt benötigte Enaminketon der Formel X wurde nach dem vorhin erläuterten Reaktionsschema (B) hergestellt, indem man nämlich 9,6 g an N,N-Diäthylstyrylamin mit 14,4 g an (3-Benzoyloxyphenyl)-acetylchlorid umsetzte.

13 g des so erhaltenen 4-(3-Benzoyloxyphenyl)-1-diäthylamino-2-phenyl-1-buten-3-ones werden in 100 ml Methanol gelöst und mit 26 g Methylamin-hydrochlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Rückflusstemperatur erhitzt. Sodann wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt, worauf man 100 ml Wasser zugibt und das Gemisch mit Methylenchlorid extrahiert. Der Extrakt wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und anschliessend mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wird abgetrennt, getrocknet, filtriert und zur Trockne eingedampft. Das dabei als Zwischenprodukt erhaltene 4-(3-Benzoyloxyphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on wird in 125 ml Äthyläther gelöst.

B) Cyclisierung

Das nach dem Verfahren A) erhaltene Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Benzoyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 158 bis 160°C aufweist.

Beispiel 19

A) Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV
Nach dem in Beispiel 16 beschriebenen Verfahren wurde das 1-Methylamino-2-phenyl-4-(2-thienyl)-1-buten-3-on hergestellt.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-phenyl-5-(2-thienyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 147 bis 148°C aufwies.

Beispiel 20

A) Nach dem Verfahren gemäss Beispiel 16 wurde das Ausgangsmaterial der Formel IV, nämlich das 4-(3-Isobutylphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on hergestellt.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Isobutylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert. Im NMR wies dieses Dubletts bei 54 und 147 CPS, ein Septett bei 113 CPS und aromatische Protonen bei 420 bis 460 CPS auf.

Beispiel 21

A) Nach dem Verfahren gemäss Beispiel 16 wurde als Ausgangsmaterial der Formel IV das 1-Methylamino-4-(3-nitrophenyl)-2-phenyl-1-buten-3-on hergestellt.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-(3-nitrophenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert. Dieses besass einen Schmelzpunkt von 135 bis 136,5°C.

Beispiel 22

A) Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV
10 g an dem 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-phenyl-2-propanon wurden zusammen mit 10 g Formamidinacetat in 175 ml Formamid über eine Zeitspanne von 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Bei diesem Herstellungsverfahren wird durch die Umsetzung des 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-phenyl-2-propanons mit dem als Aminoformylierungsmittel dienenden Formamidinacetat zunächst einmal das entsprechende Ausgangsmaterial der Formel IV gebildet, und dieses wird in situ durch Umsetzung mit weiteren Mengen des anwesenden Formamidinacetates zu dem entsprechenden Endprodukt der Formel Ia cyclisiert, wobei in diesem Endprodukt der Formel Ia R ein Wasserstoffatom ist.

Nachdem man die Mischung unter Rückfluss gekocht hat wird das Gemisch auf Eis gegossen und mit Wasser versetzt. Nach dem Schmelzen des Eises wird das Gemisch filtriert, und die dabei erhaltenen Feststoffe werden mit Äthyläther gewaschen. Anschliessend werden die Feststoffe in Äthanol gelöst, mit Aktivkohle entfernt und umkristallisiert. Man erhält dabei 1,3 g an dem entsprechenden, in der 1-Stellung unsubstituierten Pyridon, nämlich das 3-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, das durch Infrarotanalyse sowie magnetische Kernresonanzmessung identifiziert wurde.

Beispiel 23

Anhand dieses Beispiels wird die nachträgliche Methylierung des gemäss Beispiel 22 hergestellten Pyridones erläutert.

1,3 g des gemäss Beispiel 22 hergestellten 3-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridones werden zu einer Lösung von 0,5 g 50%igem Natriumhydrid in 60 ml DMSO gegeben, worauf man das Ganze erwärmt, bis das Pyridon in Lösung gegangen ist. Anschliessend wird Methyljodid im Überschuss zugesetzt, worauf man das Gemisch 0,5 Stunden rührt. Sodann wird das Gemisch in Wasser gegossen und filtriert.

Die Feststoffe werden mit Methylenchlorid extrahiert, das man dann mit Magnesiumsulfat trocknet und zur Trockene eindampft. Durch Umkristallisieren des dabei erhaltenen Rückstandes aus Benzol-Hexan erhält man 1,1 g 3-(2,4-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, das bei 202 bis 204°C schmilzt und durch sein magnetisches Kernresonanzspektrum sowie durch Infrarotanalyse identifiziert wurde. Bei der Mikroelementaranalyse erhält man folgende Daten:

10 Ber.: C 66,68 H 3,83 N 4,09
Gef.: C 66,84 H 4,05 N 4,01

Beispiele 24 bis 27

15 Durch nachträgliche N-Alkylierung werden aus den entsprechenden, in der 1-Stellung unsubstituierten Pyridonen die folgenden in der 1-Stellung substituierten Pyridone hergestellt:

20 3,5-Diphenyl-1-äthyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 171°C,
1-Allyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 174°C,
3,5-Diphenyl-1-isopropyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 152°C,
1-Cyanomethyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 221 bis 224°C.

Beispiel 28

A) Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV
Das 1,3-Diphenyl-2-propanon wurde nach dem in Beispiel 1, Schritt A) beschriebenen Verfahren zunächst mit Äthylformiat umgesetzt, und das erhaltene Zwischenprodukt einer weiteren Umsetzung mit Propylamin-hydrochlorid unterworfen. Man erhielt dabei das 2,4-Diphenyl-1-propylamino-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

35 Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3,5-Diphenyl-1-propyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 172 bis 174°C aufweist.

Beispiel 29

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2,4-Diphenyl-1-methoxyamino-1-buten-3-on.

Cyclisierung

45 Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3,5-Diphenyl-1-methoxy-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 165°C aufweist.

Beispiel 30

50 A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV 2-(3-Fluorphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Fluorphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

55 Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Fluorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert. Dieses besass einen Schmelzpunkt von 133,5°C.

Beispiel 31

60 A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(4-Bromphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(4-Bromphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(4-Bromphenyl)-1-methyl-5-

phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 172°C aufwies.

Beispiel 32

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(4-Methoxyphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(4-Methoxyphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 165°C besitzt.

Beispiel 33

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Chlorphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Chlorphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 172,5°C aufwies.

Beispiel 34

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(4-Chlorphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(4-Chlorphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(4-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 141,5°C besass.

Beispiel 35

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-(1-naphthyl)-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-(1-naphthyl)-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-(1-naphthyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert. Dieses besass im NMR Maxima bei 204 und 483 CPS und aromatische Protonen bei 430 bis 470 CPS.

Beispiel 36

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2,4-Bis(3-chlorphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3,5-(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 164 bis 167°C aufwies.

Beispiel 37

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-(3-methylphenyl)-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-(3-methylphenyl)-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-(3-methylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches in Form eines Komplexes mit 0,5 Mol Benzol isoliert wurde und in dieser Form einen Schmelzpunkt von 79,5°C aufwies.

Beispiel 38

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-(4-methylphenyl)-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-(4-methylphenyl)-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-(4-methylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 144,5°C aufwies.

Beispiel 39

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-(2-methylphenyl)-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-(2-methylphenyl)-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-(2-methylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Im NMR zeigte dieses Produkt Maxima bei 133 und 201 CPS und aromatische Protonen bei 420 bis 440 sowie 442 bis 460 CPS.

Beispiel 40

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(4-Fluorphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(4-Fluorphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsprodukt wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(4-Fluorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt des Endproduktes betrug 166°C.

Beispiel 41

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 152 bis 156°C aufwies.

Beispiel 42

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Methoxyphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Methoxyphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt zeigte im NMR Maxima bei 200 und 220 CPS und aromatische Protonen bei 420 bis 440 sowie 442 bis 460 CPS.

Beispiel 43

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3,4-Dichlorphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde zu dem 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon unter Verwendung von DMFDM-acetat cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Endproduktes betrug 166,5°C.

Beispiel 44

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(2,5-Dichlorphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(2,5-Dichlorphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(2,5-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Endproduktes betrug 155,5°C.

Beispiel 45

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(2-Chlorphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(2-Chlorphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(2-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 145°C.

Beispiel 46

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2,4-Bis(3-fluorphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3,5-Bis(3-fluorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon cyclisiert, welches einen Schmelzpunkt von 149 bis 151°C aufwies.

Beispiel 47

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Chlorphenyl)-4-(3-fluorphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Chlorphenyl)-2-(3-fluorphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Chlorphenyl)-5-(3-fluorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Endproduktes betrug 145 bis 146°C.

Beispiel 48

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3,5-Dichlorphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3,5-Dichlorphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 131 bis 135°C.

Beispiel 49

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2,4-Bis(3-bromphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3,5-Bis(3-bromphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt des Endproduktes betrug 216,5°C.

Beispiel 50

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Bromphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-

3-on und/oder das 4-(3-Bromphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Bromphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt des Endproduktes betrug 172°C.

Beispiel 51

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(2-Fluorphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(2-Fluorphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsprodukt wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(2-Fluorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Endproduktes betrug 165°C.

Beispiel 52

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Bromphenyl)-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Bromphenyl)-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Bromphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 151 bis 153°C.

Beispiel 53

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-(1-Carboxyäthylamino)-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 1-(1-Carboxyäthylamino)-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-(1-Carboxyäthyl)-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 236 bis 237°C.

Beispiel 54

A) Das Ausgangsmaterial der Formel IV wurde nach dem in Beispiel 1, unter A) beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei man als Salz eines Amines zur Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV das 1,1-Dimethylhydrazin-Hydrochlorid verwendete. Das so erhaltene Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-(1,1-Dimethylhydrazino)-2,4-diphenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Dimethylamino-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 143°C.

Beispiel 55

A) Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV: Es war das 1-Methylamino-2-(2-naphthyl)-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-(2-naphthyl)-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-(2-naphthyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 101 bis 105°C.

Beispiel 56

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Äthylamino-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 1-Äthylamino-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Äthyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Endproduktes betrug 98 bis 100°C.

Beispiel 57

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Phenyl-1-propylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-Phenyl-1-propylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Phenyl-1-propyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt zeigte im NMR Triplettmaxima bei 60 und 230 CPS und ein Sextuplett bei 114 CPS.

Beispiel 58

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methoxyamino-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 1-Methoxyamino-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methoxy-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass im NMR ein Maximum bei 248 CPS.

Beispiel 59

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Chlorphenyl)-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Chlorphenyl)-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 133 bis 135°C.

Beispiel 60

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(4-Biphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(4-Biphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(4-Biphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 186 bis 190°C.

Beispiel 61

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Biphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Biphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Biphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

5 Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 186 bis 190°C.

Beispiel 62

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

15 Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 123 bis 125°C.

Beispiel 63

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

25 Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 122 bis 123°C.

Beispiel 64

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Carboxyphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Carboxyphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Carboxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Produkt hatte in Form des Hydrochlorides einen Schmelzpunkt von 266 bis 268°C.

Beispiel 65

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Cyanophenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Cyanophenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Cyanophenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

50 Dieses Produkt besass einen Schmelzpunkt von 164 bis 166°C.

Beispiel 66

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Äthoxycarbonylphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Äthoxycarbonylphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Äthoxycarbonylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

65 Dieses Produkt besass einen Schmelzpunkt von 167 bis 168°C.

Beispiel 67

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2,4-Bis(3-cyanophenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3,5-Bis(3-cyanophenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Produktes betrug 322 bis 327°C.

Beispiel 68

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-phenyl-4(3-thienyl)-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-phenyl-2-(3-thienyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-thienyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt zeigte im NMR Maxima bei 204 und 495 CPS sowie aromatische Protonen bei 430 bis 460 CPS.

Beispiel 69

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Cyano-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-Cyano-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Cyano-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 209 bis 210°C.

Beispiel 70

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Methyl-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1,3-Dimethyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Produkt besass einen Schmelzpunkt von 130 bis 131°C.

Beispiel 71

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Methyl-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-2-phenyl-1-penten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1,3-Dimethyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Das Produkt besass einen Schmelzpunkt von 111 bis 113°C.

Beispiel 72

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Chlorphenyl)-1-methylamino-1-penten-3-on und/oder das 4-(3-Chlorphenyl)-2-methyl-1-methylamino-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Chlorphenyl)-1,5-dimethyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 143 bis 143,5°C.

Beispiel 73

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Äthyl-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-

buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-hexen-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Äthyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt des Produktes betrug 95,5 bis 96,5°C.

Beispiel 74

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Cyclohexyl-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-Cyclohexyl-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Cyclohexyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 174 bis 175°C.

Beispiel 75

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Isopropyl-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 5-Methyl-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-hexen-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Isopropyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Endproduktes betrug 98,5 bis 99,5°C.

Beispiel 76

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Hexyl-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-decen-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Hexyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Endproduktes betrug 89,5 bis 90,5°C.

Beispiel 77

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Benzyl-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-5-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-penten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Benzyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Endprodukt besass einen Schmelzpunkt von 99 bis 100°C.

Beispiel 78

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Butyl-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-Butyl-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Butyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Endproduktes betrug 82,5 bis 84°C.

Beispiel 79

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Cyclohexenyl)-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Cyclohexenyl)-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Cyclohexenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Dieses Produkt besass einen Schmelzpunkt von 194 bis 195°C.

Beispiel 80

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-propyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-propyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-propyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Das Endprodukt hatte einen Schmelzpunkt von 45 bis 47°C.

Beispiel 81

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Das Produkt besass einen Schmelzpunkt von 212 bis 214°C.

Beispiel 82

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2,4-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-1-methylamino-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3,5-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Das Produkt besass einen Schmelzpunkt von 182 bis 184°C.

Beispiel 83

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Äthoxy-carbonyl-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-Äthoxycarbonyl-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Äthoxycarbonyl-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt des Produktes betrug 107 bis 108°C.

Beispiel 84

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(2-Furyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(2-Furyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(2-Furyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt des Produktes betrug 191 bis 193°C.

Beispiel 85

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Cyano-1-methylamino-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und/oder das 4-Cyano-1-methylamino-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Cyano-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Produktes betrug 228 bis 229°C.

Beispiel 86

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt des Produktes war 154 bis 157°C.

Beispiel 86a

Das gemäss Beispiel 79 hergestellte 3-(3-Cyclohexenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon wurde zu dem 3-(3,4-Dibromcyclohexyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon-hydrobromid bromiert.

Der Schmelzpunkt dieses Produktes betrug 196 bis 198°C.

Beispiel 87

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Isopropenylphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Isopropenylphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Isopropenylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Das Produkt zeigte im NMR Maxima bei 125, 214, 302 und 327 CPS und aromatische Protonen bei 420 bis 470 CPS.

Beispiel 88

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Äthylphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Äthylphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Äthylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt des Produktes betrug 135 bis 137°C.

Beispiel 89

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Hexylphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Hexylphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Hexylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt des Produktes betrug 93 bis 95°C.

Beispiel 90

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(4-Äthylphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(4-Äthylphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(4-Äthylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Produktes betrug 143 bis 145°C.

Beispiel 91

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-(3-Cyclohexylmethylphenyl)-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-(3-Cyclohexylmethylphenyl)-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-(3-Cyclohexylmethylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Produktes betrug 147 bis 148°C.

Beispiel 92

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-phenyl-4-benzylthio-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-phenyl-2-benzylthio-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-phenyl-5-benzylthio-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt des Produktes betrug 155 bis 157°C.

Beispiel 93

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-phenyl-4-phenylthio-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-phenyl-2-phenylthio-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-phenyl-5-phenylthio-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Produktes betrug 164 bis 165°C.

Die so erhaltene Phenylthio-Verbindung wurde mit m-Chlorperbenzoesäure zu dem 1-Methyl-3-phenyl-5-phenyl-sulfonyl-4(1H)-pyridon oxydiert.

Der Schmelzpunkt der Sulfonylverbindung betrug 218 bis 220°C, und die Ausbeute war 50%.

Beispiel 94

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 1-Methylamino-2-phenoxy-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 1-Methylamino-4-phenoxy-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 1-Methyl-3-phenoxy-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Produktes betrug 176 bis 177°C.

Beispiel 95

A) Das hergestellte Ausgangsmaterial der Formel IV war das 2-Methoxy-1-methylamino-4-phenyl-1-buten-3-on und/oder das 4-Methoxy-1-methylamino-2-phenyl-1-buten-3-on.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Ausgangsmaterial wurde mit DMFDM-acetat zu dem 3-Methoxy-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon cyclisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Produktes betrug 153 bis 155°C.

Beispiel 96

1 g des nach dem Verfahren gemäss Beispiel 18 hergestellten 3-(3-Benzoyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridons werden in 250 ml Essigsäure gelöst, worauf man 1 g

an 5%igem Palladium auf Kohle zugibt. Das Gemisch wird etwa 45 Minuten hydriert und dann filtriert, worauf man das Filtrat zur Trockene eindampft. Durch Umkristallisieren des erhaltenen Produktes aus einer Mischung von Äthylacetat + 5 Hexan erhält man 0,45 g des 3-(3-Hydroxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridones, das einen Schmelzpunkt von 223 bis 225°C aufweist.

Anhand dieses Beispiels wird also die Überführung eines an den Phenylkern gebundenen Benzyloxyrestes durch 10 Hydrierung in den entsprechenden Hydroxyrest erläutert.

In der gleichen Weise kann durch eine hydrierende Spaltung die oben genannte 3-Hydroxyphenyl-Verbindung auch aus dem 3-(3-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon hergestellt werden.

15 Die Hydroxygruppe der oben genannten 3-Hydroxyphenyl-Verbindung kann dann anschliessend weiter veräthert werden, wobei man beispielsweise durch Umsetzen mit Äthyljodid das 3-(3-Äthoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon herstellt, das bei 133 bis 135°C schmilzt.
20 Nach dem gleichen Arbeitsverfahren wurden noch die folgenden Verbindungen hergestellt.:

3-(3-Isopropoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 81, 209 sowie 276 CPS, aromatische Pro- 25 tonen bei 401 bis 468 CPS.

3-(3-Cyanomethoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 207 und 275 CPS, aromatische Protonen bei 396 bis 456 CPS.

3-(3-Dodecyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)- 30 pyridon, NMR-Maxima bei 52, 207 und 234 CPS, ein breites Maximum bei 60 bis 122 CPS, aromatische Protonen bei 396 bis 461 CPS.

1-Methyl-3-[3-(4-nitrophenoxy)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 222 und 488,5 CPS, aromatische 35 Protonen bei 414 bis 463 CPS.

1-Methyl-3-(3-methylsulfonyloxyphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 185 und 213 CPS, aromatische Protonen bei 422 bis 472 CPS.

3-(3-Hexyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, 40 NMR-Maxima bei 53, 214 und 239 CPS, ein breites Maximum bei 60 bis 120 CPS, aromatische Protonen bei 402 bis 465 CPS.

3-(3-Decyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 53, 211 und 239 CPS, ein breites 45 Maximum bei 62 bis 123 CPS, aromatische Protonen bei 404 bis 467 CPS.

1-Methyl-3-phenyl-5-(3-propoxyphenyl)-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 54, 101,5, 208 und 232 CPS, aromatische Protonen bei 400 bis 463 CPS.

50 3-(3-Cyclohexylmethoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 214 und 226 CPS, ein breites Maximum bei 35 bis 124 CPS, aromatische Protonen bei 402 bis 466 CPS.

1-Methyl-3-(3-octyloxyphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, 55 NMR-Maxima bei 52, 218 und 239 CPS, ein breites Maximum bei 58 bis 122 CPS, aromatische Protonen bei 403 bis 467 CPS.

1-Methyl-3-(3-phenoxyphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 214 CPS, aromatische Protonen bei 140 60 bis 470 CPS.

Beispiel 97

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde das 1-Hydroxy-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon hergestellt. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag 65 bei 240 bis 243°C, und die Ausbeute betrug 10%.

Beispiel 98

Anhand dieses Beispiels wird zunächst durch Umsetzung

eines entsprechenden Ausgangsmaterials der Formel VIII mit einem Aminoformylierungsmittel, nämlich dem Tris(formylamino)methan, das benötigte Ausgangsmaterial der Formel IV herstellt, und dieses wird dann ohne Isolierung sofort mit weiteren Mengen an dem Aminoformylierungsmittel umgesetzt, wobei sich das gewünschte Endprodukt der Formel Ia bildet.

Im einzelnen wurde das Verfahren wie folgt durchgeführt:

1,4 g des 1,3-Diphenyl-2-propanones werden mit 1,0 g Tris(formylamino)methan in 20 ml Dimethylformamid vermischt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Gemisch wird anschliessend auf etwa Raumtemperatur abgekühlt und in Wasser gegossen. Die ausgefallenen Feststoffe werden durch Filtrieren abgetrennt, worauf man sie in Chloroform suspendiert. Das Chloroform wird dann filtriert, und die dabei zurückbleibenden Feststoffe werden zuerst mit Wasser und anschliessend mit Chloroform gewaschen. Man erhält etwa 100 mg an dem 3,5-Diphenyl-4(1H)-pyridon. Dieses Produkt besitzt einen Schmelzpunkt von 335°C.

Beispiel 99

Anhand dieses Beispiels wird die Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV durch Umsetzung eines Ketones der Formel VIII mit einem Formylierungsmittel beschrieben, wobei sich als Zwischenprodukt eine entsprechende Verbindung der Formel IX bildet. Dieses Zwischenprodukt wird dann anschliessend mit einem Amin der Formel RNH₂ umgesetzt, wobei sich das gewünschte Ausgangsmaterial der Formel XI bildet.

A) Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV

Die Formylierung des 1-Phenyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2-propanes wird nach dem in Beispiel 1, Schritt A) beschriebenen Verfahren durchgeführt.

5 g des erhaltenen Zwischenproduktes werden dann in 50 ml Äthanol gelöst und man gibt 20 ml 40%iges wässriges Methylamin zu. Das Gemisch lässt man über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Anschliessend wird das Gemisch unter Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei ein schweres viskoses Öl zurückbleibt.

B) Cyclisierung

Das gemäss A) hergestellte Öl wird mit 10 ml Dimethylformamid-dimethylacetat vermischt, und das Ganze erhitzt man dann über Nacht unter einer Falle auf dem Dampfbad, wodurch das entstandene Äthanol entfernt wird. Am nächsten Tag dampft man das Reaktionsgemisch unter Vakuum zur Trockne ein und behandelt den erhaltenen Rückstand mit Äther. Die Ätherlösung wird filtriert, und nach Umkristallisieren der Feststoffe aus Aceton-Äthyläther erhält man 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, das bei 153 bis 155°C schmilzt.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurden die folgenden weiteren Verbindungen der Formel Ia hergestellt:

1-Methyl-3(1-methylbutylthio)-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, im Massenspektrum: Molekülion = 355, Ausbeute = 10%;

3-(2-Hydroxypropyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt bei 99 bis 102°C, Ausbeute = 10%;

1-Methyl-3-(2-methyl-2-propenylthio)-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt bei 86 bis 88°C, Ausbeute = 10%;

3-Äthylthio-5-(2-chlor-5-trifluormethylphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt bei 127 bis 129°C, Ausbeute = 15%;

3-(2-Chlor-5-trifluormethylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-

4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt bei 150 bis 152°C, Ausbeute = 30%;

3-(2-Chlor-5-trifluormethylphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, im kernmagnetischen Resonanzspektrum ein Multiplett bei 8,0–7,2 ppm und ein Singulett bei 3,57 ppm, Ausbeute = 40%.

Beispiel 100

Nach dem in Beispiel 98 beschriebenen Verfahren wurde das 1-Methyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon hergestellt.

Typische Salzverbindungen, in welche die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Pyridone der Formel Ia, bzw. Pyridothione der Formel Ib, umgewandelt werden können, sind die Säureadditionssalze.

Aus dem erhaltenen Pyridon wurden die folgenden Salze hergestellt:

das 1-Methyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon-hydrojodid, Schmelzpunkt 110°C, Ausbeute 100%;

das 1-Methyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon-hydrochlorid, Schmelzpunkt 187 bis 194°C, Ausbeute 100%.

Beispiel 101

Anhand dieses Beispiels wird die Herstellung eines Pyridothiones der Formel Ib durch Umsetzung des entsprechenden Pyridones der Formel Ia mit Phosphorpentasulfid erläutert.

10 g des gemäss Beispiel 100 hergestellten 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridones werden mit 10 g Phosphorpentasulfid in 100 ml Pyridin vermischt, worauf man das erhaltene Gemisch 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt, anschliessend in eine grosse Menge Wasser giesst und eine Stunde rührt. Hierauf wird das Gemisch filtriert. Durch Umkristallisieren der erhaltenen Feststoffe gelangt man zu 9,8 g an 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridothion, das bei 168 bis 171°C schmilzt.

Beispiel 102

Nach dem in Beispiel 101 beschriebenen Verfahren wurden aus den entsprechenden Pyridonen die in der Folge angeführten Pyridothione hergestellt:

3-(3-Bromphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 185 bis 188°C, Ausbeute 59%;

1-Methyl-3-(4-chlorphenyl)-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 239 bis 242°C, Ausbeute beträgt 25%;

1-Methyl-3-(3-methylphenyl)-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 193 bis 196°C, Ausbeute beträgt 50%;

1-Methyl-3-(2-methylphenyl)-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 193 bis 195°C, Ausbeute beträgt 35%;

1-Methyl-3-propyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 145 bis 148°C, Ausbeute 40%;

1-Methyl-3-phenoxy-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 127 bis 131°C, Ausbeute 40%;

3-Äthylthio-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 136 bis 138°C, Ausbeute beträgt 55%;

3-Äthoxy-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 153 bis 155°C, Ausbeute 5%;

3,5-Bis(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 210 bis 212°C, Ausbeute 86%;

3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 190 bis 193°C, Ausbeute 71%;

1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 210°C, Ausbeute 70%.