



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

220 573 B1

(21) A bejelentés ügyszám: P 96 03179

(22) A bejelentés napja: 1996. 11. 18.

(51) Int. Cl.⁷

C 07 C 41/09

C 07 C 43/03

(40) A közzététel napja: 1998. 09. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2002. 03. 28.

(72) Feltalálók:

dr. Bertók Béla, 30%, Budapest (HU)
dr. Székely István, 23%, Dunakeszi (HU)
dr. Árvai Géza, 21%, Budapest (HU)
dr. Pap László, 15%, Érd (HU)
Kuruczné Ribai Zsuzsanna, 11%, Érd (HU)

(73) Szabadalmas:

AGRO-CHEMIE Növényvédőszer Gyártó,
Értékesítő és Forgalmazó Kft., Budapest (HU)

(54)

Eljárás benzil-éterek előállítására

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az I. általános képletű egyes éterek előállítására, ahol

Ar adott esetben egy vagy több C₁₋₄ alkoxi, metilén-dioxi-, C₁₋₄ alkil, halogén, C₁₋₄ haloalkil-, vagy nitrocsoporttal szubsztituált és/vagy benzolgyűrűvel kondenzált aliciklusos, aromás, vagy egy vagy több, heteroatomot tartalmazó heterociklusos csoport,

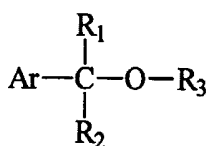
R¹ és R² jelentése egymástól függetlenül hidrogén, C₁₋₄ alkil, C₁₋₄ haloalkil, C₂₋₄ alkenil, fenil-, szubsztituált-fenil-, C₃₋₆ cikloalkil-csoport.

R³ adott esetben egy vagy több C₁₋₆ alkil, C₃₋₆ alkenil-, C₃₋₆ alkinil-, C₁₋₆ haloalkil-csoporttal

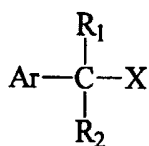
vagy halogénnel szubsztituált C₁₋₆ alkil-, C₃₋₆ alkenil- vagy C₃₋₆ alkinil-csoport; vagy C₁₋₄ alkil-oxi-C₁₋₄alkil-oxi-C₁₋₄ alkil-csoport.

oly módon, hogy II. általános képletű vegyületeket, ahol X hidroxil-, halogén vagy szulfoészter távozócsoport,

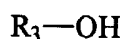
sav, Lewis-sav, fém-oxid vagy fém-karbonát jelenlétében 1-3 mólekvalens III. általános képletű alkohollal, ahol a szubsztituensek jelentése a tárgyi körben megadott, reagáltatják, a kapott I. általános képletű étert ismert módon izolálják, és adott esetben bázis és/vagy antioxidáns hozzáadásával stabilizálják, kívánt esetben az alkohol feleslegét regenerálják.



I.



II.



III.

HU 220 573 B1

Találmányunk tárgya eljárás az I. általános képletű vegyes éterek, ahol

Ar adott esetben egy vagy több C_{1-4} alkoxi, metilén-dioxi-, C_{1-4} alkil, halogén, C_{1-4} haloalkil-, vagy nitrocsoporttal szubsztituált és/vagy benzolgyűrűvel kondenzált aliciklusos, aromás, vagy egy vagy több, heteroatomot tartalmazó heterociklusos csoport,

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogén, C_{1-4} alkil, C_{1-4} haloalkil, C_{2-4} alkenil, fenil-, szubsztituált-fenil-, C_{3-6} cikloalkil-csoport.

R^3 adott esetben egy vagy több C_{1-6} alkil, C_{3-6} alkenil-, C_{3-6} alkinil-, C_{1-6} haloalkil-csoporttal vagy halogénnel szubsztituált C_{1-6} alkil-, C_{3-6} alkenil- vagy C_{3-6} alkinil-csoport; vagy C_{1-4} alkil-oxi- C_{1-4} alkil-oxi- C_{1-4} alkil-csoport.

előállítására savas körülmények között II. általános képletű vegyületek, ahol

X hidroxil, halogén vagy szulfoészter távozócsoport,

és III. általános képletű alkohol, ahol R^3 jelentése a fenti, reakciójával.

Az I általános képletű éterek számos vegyipari termék potenciális kiindulási anyagai, illetve hatóanyagai. Közülük több vegyület kiemelkedő hatású arthropodocid szinergens (3318/95 számú magyar szabadalmi bejelentés). Az ismert telített oldalláncot tartalmazó metiléndioxi (MDP) szinergensek (például PBO, azaz 5-[2-(2-butoxi-etoxi)-etoxi-metil]-6-propil-1,3-benzodioxol) kivételével a vegyületek egyszerű szerkezetük ellenére újak. Kiemelkedő jelentőségüknek köszönhetően előállításuk és gazdaságos szintézisük rendkívül fontos.

A fenti éterek az éterképzésekre ismert általános módszerekkel állíthatók elő [Gy. Matolcsy, M. Nádasdy, V. Andriška; *Pesticide Chemistry*, Akadémia (1988); 3318/95 számú magyar szabadalmi bejelentés]. Ezek lényege, hogy a nukleofil szubsztitúció szabályai szerint az alkoholkomponens alkáli sóját reagáltatják a partnerrel. Ez a partner könnyen távozó csoportot (leaving group) tartalmaz, ami általában valamilyen halogén-, előnyösen brómatom. A reakciót két módon is meg lehet valósítani aszerint, hogy a molekula melyik része a nukleofil partner. A benzil-halogenidek nagyobb reaktivitása miatt a gyakorlatban többnyire az oldallánc alkoholátját szokták benzil-bromiddal reagáltatni. Ennek csak az szokott gátat szabni, ha az alkoholt valamilyen oknál fogva nehezen állítható elő. Ekkor a fordított megoldás vezethet eredményre, de az esetek többségében rosszabb reakcióra lehet számítani. Az éterképzésnek ez a fajtája a klasszikus Williamson-szintézis néven ismert a szerves kémiában [B. P. Mundy, M. G. Eller, *Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis*, Wiley (1988)]. A reakciónak azonban számos hátránya van. Az alkoholt képzése iparilag drága reagenseket és kifinomult, vízmentes körülményeket garantáló vagy vízmentesítési lépést tartalmazó technológiát feltételez (180 500, 190 842 lajstromszámú magyar szabadalmi leírás). A halogenid vagy azzal ekvivalens leaving csoportot tartalmazó partner előállítására külön lépést és további drága reagenseket igényel.

Az alfa-atomon további szubsztituensek esetén (R^1 és/vagy R^2 nem hidrogén) az aktivált, például halogén-származék előállítása az anyag eliminációra és mellékreakciókra, például aromás elektrofil szubsztitúcióra való hajlama miatt problémát jelent. A kapcsolás hozama erősen függ a partnerek reaktivitásától, a termék minősége további tisztítást követel.

Éterek előállítására általánosságban további módszerek is ismertek. Közülük a legrégebbi és egyben a legismertebb az alkoholok savkatalízissel kiváltott dimerizációja. (Houben Weyl 6/3 11–19). Az itt leírtak szerint a reakciót általában magas hőmérsékleten kell végezni, és a terméket a bomlás elkerülésére a reakcióelegyből folyamatosan el kell távolítani. A sav hatására képződő oxoniumkation könnyen részt vehet egy átrendeződési reakcióban, vagy stabilizálódhat a szomszédos szénatom hidrogénatomjának úgynevezett β -eliminációjával a megfelelő olefint adva. Ez jelentős mennyiségű bomlástermék megjelenését okozza, amit tovább fokoz, hogy a reakcióban képződő víz lassítja lefutását. Emiatt a reakciónak a teljesítőképessége (kitermelés, tisztaság) kicsi. Érthető, hogy szintézisek tervezésénél nem kerül szóba. Elsősorban mint a savkatalizált reakciók mellékreakcióiként szerepel. [*Chem. Pharm. Bull.* 31, 3024, (1983)].

A hátrányok kiküszöbölésére dibenzil-éterek esetében kidolgozták a dimetil-szulfoxiddal kiváltott dimerizációs eljárást [*J. Org. Chem.*, 42, 2012, (1977)]. A módszer azonban az alkalmazott reagens és a magas hőmérséklet (175 °C) miatt iparilag nem kerülhet szóba.

Lényeges változást jelentett annak felismerése, hogy azon túl, hogy az éterképzés kiváltható Lewis-sav katalizátorokkal is, a cink(II)-kloriddal diklór-etánban végzett kapcsolás viszonylag enyhe körülmények között valósítható meg [*J. Org. Chem.* 52, 3917, (1987)]. A módszert azonban gyakorlatilag csak dimerizációra és intramolekuláris ciklizációra dolgozták ki. A reakció reprodukálhatósága és a termék minősége, illetve a kitermelés vegyes éterek előállításánál gyenge. Aromás szubsztituált benzil-(p-metoxi-benzil)-alkohol esetén polimeresedés miatt csak alacsony hozammal hajtható végre, és a telítetlen láncú vegyes éter (α -metil-benzil-allil-éter) – szemben a telített származékkal – a dimerizáció előtérbe kerülése miatt rosszul állítható elő. A reakciónak publikált egy olyan változata is, amikor a benzil-halogenidet cink-oxid jelenlétében reagáltatják nukleofil reagenssel [*Tetrahedron*, 38, 1843, (1982)], azonban alkalmazhatósága az I. képletnek megfelelő vegyületek előállításában nem ismert.

Sav katalizálta éterképzés a megfelelő kationintermediereken keresztül zajlik. Gyűrűszubsztituált 1-fenil-etil-karbo-kationok stabilitása és reakciója nukleofil reagensekkel trifluor-etanol/víz=1/1 modellrendszerben ismert [*J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1361, (1984); 106, 1373, (1984)]. A két irodalom azonban nem ad példát és nem tartalmaz utalást az I. általános képletnek megfelelő vegyületek előállítására, illetve a reakció megtervezésére tekintve, hogy a cikk tanúsága szerint a közeg (a polaritás és a szolvatálás) alapvető fontosságú, és kisebb módosítások is megzavarhatják a kényes egyensúlyt.

lyi állapotokat. Az előző két cikk szerzőinek újabb elméleti munkájában az is publikálásra került, hogy az I. általános képletű vegyületekhez hasonló jellegű éterek, az általában megszokottól eltérően savra meglepően érzékenyek [*J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1340, (1985)]. Az éterképzés során tehát reverzibilis reakció várható, fokozva a melléktermékek keletkezésének lehetőségét, jelentősen rontva a kapott anyag tisztaságát és a kitermelést. A publikált adatok szerint az alkoxi-alkoholok például etilén-glikol-monometil-éter reaktivitása gyenge, a telítetlen alkoholok például propargil-alkohol reaktivitása közepes, és lényegesen elmarad az egyszerű telítetlen alkoholok például metanol, etanol, butanol reakcióképességétől, melyek jól reagáltathatóak. Az aromás gyűrűn az elektronszívó szubsztituens növeli, az elektronküldő szubsztituens pedig csökkenti az éterképzés egyensúlyi állandóját. A víz/trifluor-etanol arányának növelése a direkt éterképzésre kedvezőtlenül hat.

Éterek előállítására ipari szempontból különösen nehéz. Nemcsak a drága reagensek, és a lehetséges mellékreakciók miatt, hanem azért is, mert a kiindulási alkoholok és a kapott éterek is könnyen peroxidálódnak és potenciálisan robbanásveszélyesek. Ezt az alkinilvegyületek hármaskötésből adódó hőérzékenysége tovább fokozza. Nagy volumenű, 1000t/év méretű gyártás biztonságosan csak úgy képzelhető el, ha a reakció enyhe körülmények között vezethető, és a végterméket, ami az esetek döntő részében folyékony, nem kell tovább tisztítani, desztillálni.

A fentiek ismeretében részletesen vizsgáltuk az I. általános képletű aszimmetrikus éterek előállításának lehetőségeit. Kísérleti eredményeink alapján kifejlesztett eljárásunk lényege, hogy az I. általános képletű egyes éterek, ahol a szubsztituensek jelentése a fenti, különösen kedvezően állíthatók elő a II. általános képletű vegyületek, ahol X hidroxil, halogén vagy szulfoészter távozócsoport, és 1–3 mólekvalens III. általános képletű alkohol, ahol a szubsztituensek jelentése a fenti, sav, Lewis-sav, fém-oxid vagy fém-karbonát jelenlétében történő reagáltatásával. Az így kapott I. általános képletű étert izoláljuk, az alkohol feleslegét regeneráljuk, és a kapott terméket adott esetben bázis és/vagy antioxidáns hozzáadásával stabilizáljuk. Az I., II. és III. általános képletekben Ar, R¹, R² és R³ jelentése a fent megadott.

Előnyösen oly módon járunk el, hogy savként 0,01–3 mólekvalens erős ásványi, illetve szerves savat, előnyösen sósavat, kénsavat, perklórsavat vagy aromás szulfonsavat alkalmazunk. A reakciót sók oldatában, előnyösen konyhasó, kalcium-klorid, magnézium-klorid, cink-klorid oldatában, előnyösen a sav vizes, előnyösen szervesen sóval telített 10 t%-os koncentrációjú oldatában (–20)–(+30) °C-on végezzük.

Lewis-savként előnyösen 0,01–3 mólekvalens cink(II)-kloridot, vagy aromás szulfonsavat, előnyösen benzolszulfonsavat vagy paratoluolszulfonsavat alkalmazunk, és a reakciót apoláros aprotikus oldószerben (–30)–(+40) °C-on végezzük.

Fém-oxidként előnyösen 0,01–3 mólekvalens cink-oxidot, fém-karbonátként cink-karbonátot alkalma-

zunk és a reakciót oldószer nélkül vagy apoláros aprotikus oldószerben végezzük.

Szerves oldószerként a halogénezett oldószerrel váltak be, az irodalommal összhangban közülük is legjobban a diklór-etán. Ebben az esetben Lewis-sav is alkalmazható. Azonban, amíg az irodalom a cink(II)-klorid alkalmazása az I. általános képletű vegyületekhez legközelebb eső struktúrák esetén rossz kitermelést és szennyezett terméket eredményez [*J. Org. Chem.* 52, 3917, (1987)], addig a találmányunk szerinti optimalizált rendszerben a reakció megfelelő kitermeléssel és tisztasággal hajtható végre. Ugyanígy a cink-oxiddal végzett reakció is jól kivitelezhető. A melléktermékként képződő cink-halogenid itt sem okoz polimerizációt. A reakcióhoz nem kell vízmentesített oldószert és abszolút körülményeket biztosítani. A folyamat során keletkező víz nem gátolja a reakció teljes lejátszódását. A felszabaduló vizet a katalizátor megköti, és a képződő emulzió, illetve szuszpenzió egyszerű ülepítéssel, illetve szűréssel leválasztható és átdolgozás után újra felhasználható.

Iparilag különösen kedvező az a megoldás, amikor eleve vizet használunk oldószerként. A reakció ilyen kivitelezése nemcsak azért egyedülálló, mert korábban még nem alkalmazták, de olyan szempontból is meglepő, hogy az éter képződése egyensúlyi folyamat lévén vizes közegben visszazsorul [*J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1340, (1985)]. Sőt az irodalom adataival ellentétben elektronküldő szubsztituenseket (hidroxil-, metoxil-, etoxil-, metilén-dioxil-csoportot) tartalmazó benzil-alkinil-éterekre is kiválóan alkalmazható. Fenolos hidroxilcsoportot tartalmazó benzil-éterek is közvetlenül és szelektíven előállíthatóak, annak ellenére, hogy ebben az esetben több nukleofil centrum van jelen. A közeg polaritásának emelése kedvező. Ezért előnyösen használhatunk adalékanyagokat, előnyösen különböző sókat. A paraméterek megválasztásával a reakció a termék képződésének irányába tolható. A savat elegendő katalitikus, 1–2 mol% koncentrációban alkalmazni. A reakció már alacsony hőmérsékleten is gyors, ezáltal a nemkívánatos mellékreakciók visszazsoríthatóak. Az alkoholt célszerű feleslegben alkalmazni, ezáltal a reakció ideje jelentősen csökkenthető. A termék a reakcióelegytől egyszerű ülepítéssel elválasztható és az elektrolit visszaforgatható. A termékről visszanyert kiindulási alkoholfelesleg pedig visszavezethető. Ezáltal a folyamat gyakorlatilag mindkét komponensre kvantitatív. A kapott nyerstelem rendkívül jó minőségű. Tisztasága 93–95%. Desztillációval vagy, amennyiben lehetséges, kristályosítással természetesen tovább tisztítható, de közvetlenül is felhasználható. Stabilitásának fokozására és a savas hidrolízis meggátolására célszerű semlegesre mosni és bázikus tartományban puffertolni. A biztonságos kezelés érdekében ajánlott különböző antioxidánsokat is hozzáadni.

Antioxidánsként előnyösen alkalmazhatók például TMQ, DHT, hidrokinon-monometil-éter-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol-N-oxid.

Eljárásunk demonstrálására a teljesség igénye nélkül az alábbi példákat adjuk.

Példák

1.

1-[1-(But-2-iniloxi)-etil]-3-hidroxi-4-metoxi-benzol A)

1,7 g (10,7 mmol) 1-(3-hidroxi-4-metoxi-fenil)-etil-alkoholt feloldunk 1,4 g 2-butanolban, majd 1,5 ml 1% HCl 50% CaCl₂-oldatot adunk hozzá kevertetés közben, szobahőfokon. Az elegyet tovább kevertetjük ezen a hőmérsékleten 1 éjszakán át. Követés VRK-val (eluens n-hexán-etilacetát 7:3; R_f=0,19). A reakcióelegyhez annyi étert adunk, hogy az olajos szerves fázis beoldódjon. Ezt követően 1M-os NaOH-dal semlegesítjük, a két fázist elválasztjuk, a vizes részt 2-szer extraháljuk éterrel, az egyesített szerves fázist mossuk vízzel, illetve telített nátrium-klorid-oldattal, MgSO₄-on szárítjuk, szűrjük és bepároljuk.

A termelés 2,08 g (94%) szintelen, viszkózus olaj.

GC (CP 9000, CP-SIL-5CB 60 m×0,53 mm, 5 ml/min. N₂ FID, 250 °C): t_R=4,44 min., >93%.

IR (CHCl₃, cm⁻¹) ν: 3601, 3541, 2972, 2924, 2857, 1728, 1615, 1596, 1507, 1457, 1443, 1372, 1308, 1288, 1271, 1235, 1164, 1132, 1110, 1084, 1043, 1030, 1004, 934, 877, 841, 808, 644, 611.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 1,44 (3H, d, J=6,4 Hz, CH-CH₃), 1,84 (3H, t, J=2,2 Hz, ≡C-CH₃), 3,81 és 4,01 (2H, ABX₃, J_{AB}=15,0 Hz, J_{AX}=J_{BX}=2,34 Hz, ≡C-CH₂O), 3,87 (3H, s, OCH₃), 4,52 (2H, q, J=6,4 Hz, Ar-CHO), 5,80 (1H, OH), 6,82 (2H, d, J=1,12 Hz aromás 5,6-CH), 6,91 (1H, t, aromás1-CH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 3,56 (≡C-CH₃), 23,65 (CH-CH₃), 55,84 (OCH₃), 55,89 (≡C-CH₂O), 75,35 (≡C-CH₂), 76,06 (Ar-CH-CH₃), 81,89 (≡C-CH₃), 110,47 (C-2), 112,66 (C-5), 118,08 (C-6), 135,93 (C-1), 145,65 (C-4), 146,08 (C-3).

B)

Az előző példa szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy kalcium-klorid-oldat helyett cink(II)-klorid oldatát használjuk. A kapott termék megegyezik az előzőekben kapott anyaggal.

2.

1-[1-(But-2-iniloxi)-etil]-3,4-dimetoxi-benzol (1-[3',4'-dimetoxi-fenil]-etil-but-2-inil éter)

A)

Az eljárás előkészítése

250 ml vízben keverés közben 125 g kalcium-klorid-dihidrátot oldunk. Az oldat sűrűsége (d=1,33 g/ml) alapján ez körülbelül 35 t%-os kalcium-klorid-oldatnak felel meg. Amennyiben szükséges, az oldatot leszűrjük. Mérőlombikban 7,6 ml, 9,0 g cc. sósavat az előzőleg elkészített oldattal 250 ml-re hígítunk.

Az eljárás kivitelezése

A fenti készülékbe 500,0 g α-metil-veratril-alkoholt és 192,3 g 2-butin-1-ol-t mérünk, majd az elegyhez intenzív keverés mellett 250 ml kalcium-kloridos sósavoldat és 192,3 g 2-butin-1-ol elegyét adagoljuk gyors ütemben. A reakció előrehaladását GC- és VRK-analízissel követjük. Hat óra után a termék relatív mennyisége GC-analízis szerint 92–93%, a kiindulási anyag mennyisége 2% alá csökken. Ezt követően a reakcióelegyet

500 ml éterrel hígítjuk és keverés mellett 1M-os nátrium-hidroxiid-oldattal semlegesítjük. Elválasztás után a vizes részt 2×100 ml éterrel extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat telített nátrium-klorid-oldattal mossuk (a vizes rész pH semlegességét ellenőrizzük), szárítjuk. Az oldatot légköri nyomáson bepároljuk. A butinolfelesleget vízvákuumban ledesztilláljuk. A visszanyert 182 g butinol tisztaságvizsgálat (GC, törésmutató) után újrafelhasználható. Termékként 650 g szintelen olajat kapunk.

10 Tisztaság: közvetlen integrálással 93%, octakozán belső standarddal 95%, kitermelés: 94%.n₂₀ 1.5280.

IR (CHCl₃, cm⁻¹) ν: 2976, 2855, 2837, 1605, 1595, 1514, 1465, 1419, 1371, 1353, 1311, 1260, 1164, 1141, 1086, 1027, 864

15 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 1,46 (3H, d, J=6,5 Hz, CH-CH₃), 1,85 (3h, t, J=2,3 Hz, ≡C-CH₃), 3,83 és 4,01 (2H, ABX₃, J_{AB}=15,0 Hz, J_{AX}=J_{BX}=2,3 Hz, ≡C-CH₂-O), 3,87 és 3,89 (6H összesen, s mind-egyik, O-CH₃), 4,55 (2H, q, J=6,5 Hz, Ar-CH-O), 6,80–6,89 (3H, m, aromás).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 3,61 (≡C-CH₃), 23,76 (CH-CH₃), 55,87 (O-CH₃), 55,96 (≡C-CH₂-O), 75,36 (≡C-CH₂), 76,40 (Ar-CH-O), 81,91 (≡C-CH₃), 109,06 (C-2), 110-86 (C-5), 118,94 (C-6), 135,30 (C-1), 148,52 (C-3), 149,19 (C-4).

B)

Mágneses keverővel, visszafolyó hűtővel, kalcium-kloridos csővel ellátott lombikba α-metil-veratril-alkoholt (8,72 g, 0,0478 mol) és 2-butin-1-olt (4,36 g, 0,0623 mol) mérünk, majd 100 ml diklór-étanban feloldjuk. Keverés mellett szobahőmérsékleten cink(II)-kloridot (1,97 g, 0,0145 mol) adunk az elegyhez. A reakció előrehaladását jellegzetes színváltozás kíséri. Két óra után a keletkező vizes részt leválasztjuk, a szerves fázist 3×30 ml telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A nyersterméket (12,1 g) motorvákuumban desztilláljuk. Termelés 9,2 g (0,0393 mol, 82,2%). GC (belső standard) 98,2%. Az anyag analitikailag megegyezik az előző módszerrel kapott vegyülettel.

3.

1-[1-(But-3-iniloxi)-etil]-3,4-dimetoxi-benzol

Keverővel ellátott gömblombikba 3,0 g (0,0164 mol) α-metil-veratril-alkoholt és 2,3 g (0,0329 mol) 3-butin-1-olt mérünk, majd az elegyhez intenzív keverés mellett 1,50 ml 50 v% kalcium-klorid – 1 t% sósavtartalmú oldatot adagolunk gyors ütemben. A reakciót egy éjszakán át kevertetjük szobahőmérsékleten. Ezt követően 10 ml éterrel hígítjuk, néhány csepp 1M-os nátrium-hidroxiid-dal semlegesítjük az elegyet. A két fázist elválasztjuk és a vizes részt éterrel alaposan extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

A termelés 3,5 g (93%). Tisztaság 92%.

55 IR (CHCl₃, cm⁻¹) ν: 3307, 3027, 2958, 2933, 2869, 2838, 2120, 1607, 1595, 1509, 1465, 1443, 1259, 1163, 1142, 1098, 1027, 861.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 1,45 (3H, d, J=6,5 Hz, CH-CH₃), 1,96 (1H, t, J=2,7 Hz, ≡CH), 2,44 (2H, td, J=7, 2,7 Hz, CH₂-C≡), 3,43 (2H, t,

J=7 Hz), 3,87 és 3,89 (6H összesen, s mindegyik, OCH₃), 4,38 (2H, q, J=6,5 Hz, Ar-CHO), 6,83 (2H, d, aromás), 6,90 (1H, s, aromás).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 19,95 (OCH₂-CH₂), 24,0 (CH-CH₃), 55,77 és 55,82 (OCH₃), 66,33 (OCH₂-CH₂), 69,09 (≡CH), 77,87 (Ar-CH-CH₃), 81,43 (≡C-CH₂), 108,87 (C-2), 110,81 (C-5), 118,49 (C-6), 136,12 (C-1), 148,34 (C-3), 149,12 (C-4).

4.

1-[1-(Z)-3-klór-but-2-eniloxi]-etil]-3,4-dimetoxi-benzol

Keverővel ellátott gömblombikba 4,27 g (0,02345 mol) α-metil-veratril-alkoholt és 5,0 g (0,0469 mol) 2-klórbut-2-en-1-olt mérünk (főként Z-izomert tartalmaz), majd az elegyhez intenzív keverés mellett 5,0 ml 50 v% kalcium-klorid – 1 t% sósavoldatot tartalmazó adagolunk gyors ütemben. A reakciót egy éjszakán át kevertetjük szobahőmérsékleten. Ezt követően 10 ml éterrel hígítjuk, néhány csepp 1M-os nátrium-hidroxiddal semlegesítjük az elegyet. A két fázist elválasztjuk és a vizes részt éterrel alaposan extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

5,7 g szintelen olajat kapunk. Kitermelés 90%. GC tartalom körülbelül 88,5%.

GC (CP 9000, CP-SIL-5CB, 60 m×0,53 mm, 5 ml/min. N₂, FID, 250 °C):

IR (CHCl₃, cm⁻¹) ν: 2973, 2931, 2862, 2839, 1659, 1606, 1595, 1511, 1465, 1443, 1261, 1164, 1141, 1093, 1028.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 1,43 (3H, d, J=6,5 Hz, CH-CH₃), 1,97 (3H, t, J=0,5 Hz, =CCl-CH₃), 3,80 (2H, m, OCH₂), 3,87 és 3,89 (6H összesen, s mindegyik, OCH₃), 4,38 (2H, q, J=6,5 Hz, Ar-CHO), 5,78 (1H, m, CH=CCl), 6,83 (2H, d, Ar), 6,87 (1H, d, Ar).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 21,23 (=CCl-CH₃), 24,08 (CH-CH₃), 55,84 (OCH₃), 64,10 (OCH₂), 77,05 (Ar-CHO), 108,92 (C-2), 110,91 (C-5), 118,74 (C-6), 124,43 (CH=CCl), 134,0 (CH=CCl), 135,89 (C-1), 148,49 és 149,23 (C-3 és C-4).

5.

1-[1-(But-2-eniloxi)-etil]-3-metoxi-4-hidroxi-benzol

4,0 g (23,6 mmol) 1-(3-metoxi-4-hidroxi-fenil)-etil-alkoholt feloldunk 4,0 g 2-butinolban, majd 8,0 ml 1% HCl-50% CaCl₂ oldatát adjuk hozzá kevertetés közben, szobahőfokon. Az elegyet tovább kevertetjük ezen a hőmérsékleten 1 éjszakán át. Követés VRK-val (eluens n-hexán-etil-acetát 7:3, R_f=0,55). A reakcióelegyhez annyi étert adunk, hogy az olajos szerves fázis beoldódjon. Ezt követően 1M-os NaOH-dal semlegesítjük, a két fázist elválasztjuk, a vizes részt 2-szer extraháljuk éterrel, az egyesített szerves fázist mossuk vízzel, illetve telített nátrium-klorid-oldattal, MgSO₄-on szárítjuk, szűrjük és bepároljuk.

A termelés 4,8 g (92,0%) viszkózus olaj.

GC (CP 9000, CP-SIL-5CB, 60 m×0,53 mm, 5 ml/min. N₂, FID, 250 °C): t_R=4,3 min., > 93%.

IR (CHCl₃, cm⁻¹) ν: 3668, 3540, 2973, 2923, 2858, 2424, 2376, 2233, 1729, 1610, 1512, 1465, 1453, 1433, 1372, 1344, 1320, 1268, 1235, 1186, 1162, 1128, 1111, 1082, 1036, 1005, 970, 913, 886, 859, 822, 698, 645, 598.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 1,45 (3H, d, J=6,5 Hz, CH-CH₃), 1,84 (3H, t, J=2,2 Hz, ≡C-CH₃), 3,82 és 4,01 (2H, ABX₃, J_{AB}=15,0 Hz, J_{AX}=J_{BX}=2,3 Hz, ≡C-CH₂O), 3,88 (3H, s, OCH₃), 4,53 (2H, q, J=6,5 Hz, Ar-CHO), 6,76-6,89 (3H, m, aromás).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 3,57 (≡C-CH₃), 23,76 (CH-CH₃), 55,83 (OCH₃), 55,89 (≡C-CH₂O), 75,35 (≡C-CH₂), 76,40 (Ar-CH-CH₃), 81,91 (≡C-CH₃), 108,39 (C-2), 114,03 (C-5), 119,73 (C-6), 134,60 (C-1), 145,15 (C-4), 146,75 (C-3).

6.

3,4-Dimetoxi-1-[1-(pent-3-eniloxi)-etil]-benzol

Keverővel ellátott gömblombikba 1,5 g (8,23 mmol) α-metil-veratril-alkoholt és 1,4 g (16,46 mmol) 3-pentin-1-olt mérünk, majd az elegyhez intenzív keverés mellett 3,0 ml 50 v% kalcium-klorid 1 t% sósavoldatot adagolunk gyors ütemben. A reakciót egy éjszakán át kevertetjük szobahőmérsékleten. Ezt követően 10 ml éterrel hígítjuk, néhány csepp 1M-os nátrium-hidroxiddal semlegesítjük az elegyet. A két fázist elválasztjuk és a vizes részt éterrel alaposan extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

A termelés 1,9 g (93%).

GC (CP 9000, CP-SIL-5CB, 60 m×0,53 mm, 5 ml/min. N₂, FID, 250 °C), t_R=5,0 min., körülbelül 93,2%.

IR (CHCl₃, cm⁻¹) ν: 2995, 2974, 2957, 2864, 2838, 1607, 1595, 1510, 1465, 1260, 1163, 1142, 1098, 1027.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 1,44 (3H, d, J=6,4 Hz, CH-CH₃), 1,75 (3H, t, J=2,5 Hz, CH₃-C≡), 2,37 (2H, m, CH₂-C≡), 3,38 (2H, t, J=7,2 Hz), 3,87 és 3,89 (6H összesen, s mindegyik, OCH₃), 4,38 (2H, q, J=6,4 Hz, Ar-CHO), 6,83 (2H, d, aromás), 6,90 (1H, s, aromás).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 3,42 (CH₃-C≡), 20,27 (OCH₂-CH₂), 24,07 (CH-CH₃), 55,78 és 55,85 (OCH₃), 67,04 (OCH₂-CH₂), 75,93 és 77,78 (Ar-CH-CH₃, C≡C két jel egybeesik), 108,92 (C-2), 110,83 (C-5), 118,52 (C-6), 136,34 (C-1), 148,33 (C-3), 149,13 (C-4).

7.

1-[1-(3-Butin-2-iloxi)-etil]-3,4-dimetoxi-benzol

Keverővel ellátott gömblombikba 3,0 g (0,0164 mol) α-metil-veratril-alkoholt és 3,46 g (0,0493 mol) 3-butin-2-olt mérünk, majd az elegyhez intenzív keverés mellett 1,50 ml 50 v% kalcium-klorid – 1 t% sósavoldatot adagolunk gyors ütemben. A reakciót egy éjszakán át kevertetjük szobahőmérsékleten. Ezt követően 10 ml éterrel hígítjuk, néhány csepp 1M-os nátrium-hidroxiddal semlegesítjük az elegyet. A két fázist elválasztjuk és a vizes részt éterrel alaposan extraháljuk. Az egyesített szerves

fázisokat telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográfiásan tisztítjuk (eluens hexán-EtAc 4:1, $R_f=0,41$ és $0,36$). A két (treo-eritro) diasztereomert részlegesen sikerült elválasztani. Apolárosabb (major) α -izomer 1,9 g, 60–40 keverék 0,76 g, polárosabb β -izomer 0,32 g. A két izomer aránya az izolált mennyiségek alapján körülbelül 3,7:1.

A termelés 2,98 g (0,0127 mol, 77,6%).

GC (CP 9000, CP-SIL-5CB, 60 m \times 0,53 mm, 10 5 ml/min. N_2 , FID, 250 °C):

α -izomer: $t_R=3,4$ min., körülbelül 97,27%, β -izomer: $t_R=3,58$ min., körülbelül 94,26%.

α -izomer:

IR ($CHCl_3$, cm^{-1}) ν : 3306, 2981, 2934, 2838, 1608, 1595, 1509, 1465, 1464, 1260, 1168, 1141, 1098, 1048, 963, 910, 860, 635. 15

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ : 1,39 (3H, d, $J=6,6$ Hz, $\equiv CCH-CH_3$), 1,46 (3H, d, $J=6,5$ Hz, Ar-CH- CH_3), 2,41 (1H, d, $J=2$ Hz, $\equiv CH$), 3,87 és 3,89 (6H összesen, s mindegyik, OCH_3), 3,89 (1H, qd, $J=2, 6,6$ Hz, $\equiv CCH$), 4,75 (2H, q, $J=6,5$ Hz, Ar-CH- CH_3), 6,80–6,89 (3H, m, aromás).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$) δ : 22,19 ($\equiv CCH-CH_3$), 24,15 (Ar-CH- CH_3), 55,82 (OCH_3), 61,78 ($\equiv C-CHO$), 72,44 és 75,17 ($\equiv CH$ és Ar-CHO), 84,11 ($\equiv C-CH$), 109,06 (C-2), 110,89 (C-5), 118,94 (C-6), 135,50 (C-1), 148,49 (C-3), 149,14 (C-4). 25

β -izomer:

IR ($CHCl_3$, cm^{-1}) ν : 3307, 2975, 2935, 2838, 1607, 1595, 1511, 1466, 1454, 1261, 1165, 1142, 1094, 1041, 961, 910, 862, 638.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ : 1,44 (6H, d, $J=6,5$ Hz, $\equiv CCH-CH_3$ és Ar-CH- CH_3), 2,355 (1H, d, $J=2$ Hz, $\equiv CH$), 3,87 és 3,89 (6H összesen, s mindegyik, OCH_3), 4,23 (1H, qd, $J=2, 6,5$ Hz, $\equiv CCH$), 4,66 (2H, q, $J=6,5$ Hz, Ar-CH- CH_3), 6,79–6,96 (3H, m, aromás). 35

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$) δ : 21,83 ($\equiv CCH-CH_3$), 22,64 (Ar-CH- CH_3), 55,79 és 55,86 (OCH_3), 62,53 ($\equiv C-CHO$), 72,26 és 75,10 ($\equiv CH$ és Ar-CHO), 84,40 ($\equiv C-CH$), 109,43 (C-2), 110,79 (C-5), 118,51 (C-6), 136,19 (C-1), 148,33 (C-3), 148,96 (C-4). 40

8.

1-[1-(Prop-2-eniloxi)-etil]-3,4-dimetoxi-benzol, (1-[3',4'-dimetoxi-fenil]-etil-allil éter)

Keverővel ellátott gömblombikba 3,0 g (0,0164 mol) α -metil-veratril-alkoholt és 1,9 g allil-alkoholt mérünk, majd az elegyhez intenzív keverés mellett 1,50 ml 50 v% kalcium-klorid – 1% sósavoldatot adagolunk gyors ütemben. A reakciót egy éjszakán át kevertetjük szobahőmérsékleten. Ezt követően 10 ml éterrel hígítjuk, néhány csepp 1M-os nátrium-hidroxiddal semlegesítjük az elegyet. A két fázist elválasztjuk és a vizes részt éterrel alaposan extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk.

A termelés 3,0 g (82,4%).

GC (CP 9000, CP-SIL-5CB, 60 m \times 0,53 mm, 5 ml/min. N_2 , FID, 250 °C), $t_R=3,4$ min., körülbelül 90,3%.

IR ($CHCl_3$, cm^{-1}) ν : 3079, 2996, 2973, 2933, 2860, 2838, 1607, 1595, 1510, 1465, 1443, 1419, 1311, 1260, 1164, 1141, 1089, 1027, 996, 928, 860.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ : 1,45 (3H, d, $J=6,4$ Hz, CH_3), 3,83 AB közepe (2H, ABdt, $J_{AB}=12,7$ Hz, $J=1,3, 6,0$ Hz, $OCH_2CH=$), 3,89 és 3,87 (6H összesen, s mindegyik, CH_3O), 4,41 (2H, q, $J=6,4$ Hz, CH-O), 5,11–5,29 (2H, m), 5,81–6,0 (1H, m), 6,83 (2H, s), 6,89 (1H, s).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$) δ : 24,0 (CH- CH_3), 55,77 (OCH_3), 69,17 ($OCH_2=$), 108,94 (C-2), 110,82 (C-5), 116,58 (CH= CH_2), 118,58 (C-6), 135,0 (C-1), 136,26 (CH= CH_2), 148,29 és 149,11 (C-3 és C-4). 45

9.

1-[1-(But-2-iniloxi)-etil]-naftalin (1-[1-naftil]-etil-but-2-inil-éter)

Mágneses keverővel, visszafolyó hűtővel, kalcium-kloridos csővel ellátott lombikba α -metil-1-naftil-metanol (0,86 g, 5 mmol) és 2-butil-1-olt (0,7 g, 10 mmol) mérünk, majd 15 ml diklór-etánban feloldjuk. Keverés mellett szobahőmérsékleten cink(II)-kloridot (0,68 g, 5 mmol) adunk az elegyhez. A reakció előrehaladását jellegzetes színváltozás kíséri. 24 óra után a szerves fázist 3 \times 5 ml telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A nyersterméket (1,2 g) oszlopkromatográfiásan tisztítjuk.

Termelés 0,8 g (3,57 mmol, 71%). GC 95%.

IR ($CHCl_3$, cm^{-1}) ν : 3052, 2977, 2921, 2856, 1596, 1509, 1444, 1371, 1095, 1078.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ : 1,67 (3H, d, $J=6,5$ Hz, CH_3-CH), 1,87 (3H, t, $J=2,3$ Hz, $\equiv C-CH_3$), 2,96 és 4,15 (2H összesen, ABX, $J_{AB}=15,0$ Hz, $J_{AX}=J_{BX}=2,3$ Hz, $OCH_2-C\equiv C$), 5,40 (1H, q, $J=6,5$ Hz, $C_{10}H_7-CH-O$), 7,51 (3H, m), 7,61 (1H, d, $J=6,8$ Hz), 7,79 (1H, d, $J=8,1$ Hz), 7,89 (1H, dd, $J=7,9, 1,8$ Hz), 8,22 (1H, d, $J=8,1$ Hz). 50

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$) δ : 3,64 ($C\equiv C-CH_3$), 22,96 (CH_3-CH), 56,37 ($O-CH_2-C\equiv C$), 74,29 (CH_3-CH), 75,36 és 82,14 ($C\equiv C$), 123,26 (C-8), 123,52, 125,50, 125,85, 127,92, 128,83, 130,78 (C-8a), 133,88 (C-4a), 138,42 (C-1). 55

10.

Általános eljárás But-2-inil-benzil-éterek előállítására

Keverővel ellátott gömblombikba 10 mmol az alábbi felsorolásnak megfelelő benzil-alkoholt és 1,2 g (20 mmol) 2-butin-1-olt mérünk, majd az elegyhez intenzív keverés mellett 1,50 ml 50 v% kalcium-klorid – 1% sósavoldatot adagolunk gyors ütemben. A reakciót egy éjszakán át kevertetjük szobahőmérsékleten. A reakció lejtésdését VRK-val ellenőrizzük. Ezt követően 10 ml éterrel hígítjuk, néhány csepp 1M-os nátrium-hidroxiddal semlegesítjük az elegyet. A két fázist elválasztjuk és a vizes részt éterrel alaposan extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, szárítjuk és be-

pároljuk. A kapott terméket kromatográfiával tisztítjuk.

- a)
 Kiindulási benzil-alkohol: 3,4-dimetoxi-benzil-alkohol 5
 Termék: 3,4-dimetoxi-benzil-but-2-inil-éter
 Kitermelés: 85%
 Tisztaság (GC): 94%
 IR (CHCl₃, cm⁻¹) ν: 3025, 3000, 2956, 2937, 2921, 2855, 2839, 1607, 1595, 1512, 1466, 1443, 1420, 1158, 1140, 1070, 1028. 10
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 1,84 (3H, t, J=2,3 Hz, C≡C-CH₃), 3,83 és 3,85 (6H összesen, CH₃O), 4,08 (2H, q, J=2,3 Hz, OCH₂C≡C-), 4,48 (2H, s, aril-CH₂), 6,77-6,88 (3H, m, aril). 15
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 3,45 (C≡C-CH₃), 55,67 és 55,71 (CH₃O), 57,31 (OCH₂C≡C-), 71,22 (aryl-CH₂), 75,0 (C≡C-CH₃), 82,42 (C≡C-CH₃), 110,76 (C-2), 111,23 (C-5), 120,54 (C-6), 130,05 (C-1), 148,58 (C-4), 148,88 (C-3). 20
- b)
 Kiindulási benzil-alkohol: (3,4-dimetoxi-fenil)-dimetil-carbinol
 Termék: 2-(3,4-dimetoxi-fenil)-propil-2-(but-2-inil)-éter 25
 Kitermelés: 85%
 Tisztaság (GC): 94%
- c)
 Kiindulási benzil-alkohol: 1-[1-hidroxi-propil]-3,4-dimetoxi-benzol
 Termék: 1-[1-(2-butinil-oxi)-propil]-3,4-dimetoxi-benzol
 Kitermelés: 87%
 Tisztaság (GC): CP 9000, CP-SIL-5CB, 60 m×0,53 μm, 5 ml/min. N₂, FID, 220 °C, t_R=13,0 min., >95%. 30
 IR (CHCl₃, cm⁻¹) ν: 2999, 2959, 2935, 2875, 2856, 2839, 2240, 1608, 1595, 1513, 1465, 1261, 1234, 1162, 1142, 1061, 1028. 40
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 0,84 (3H, t, J=7,4 Hz, CH₂CH₃), 1,65 és 1,83 (2H összesen, m mindegyik, CH₂CH₃), 1,82 (3H, t, J=2,3 Hz, C≡C-CH₃), 3,84 és 3,86 (6H összesen, s, CH₃O), 3,78 és 3,99 (2H összesen, ABX₃, J_{AB}=15,0 Hz, J_{AX}=J_{BX}=2,3 Hz, OCH₂), 4,22 (1H, t, J=6,8 Hz, CH-O), 6,80-6,83 (3H, m, aromás) (etilacetát jelei láthatók 1,22 (t), 2,01 (s) és 4,08 (q) ppm-nél). 45
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 3,55 (C≡C-CH₃), 10,23 (CH₂CH₃), 30,58 (CH₂CH₃), 55,77 (OCH₃), 56,03 (OCH₂), 75,41 (C≡C-CH₃), 81,71 (C≡C-CH₃), 82,24 (CH-O), 109,34, 110,64 (C-2, C-5), 119,63 (C-6), 133-95 (C-1), 148,44 és 149,09 (C-3, C-4). 50
- d)
 Kiindulási benzil-alkohol: 1-[1-hidroxi-2-metil-propil]-3,4-dimetoxi-benzol
 Termék: 1-[1-(2-butinil-oxi)-2-metil-propil]-3,4-dimetoxi-benzol 60

Kitermelés: 85%
 Tisztaság (GC): CP 9000, CP-SIL-5CB, 60 m×0,53 μm, 5 ml/min. N₂, FID, 220 °C, t_R=14,00 min., >91%.

IR (CHCl₃, cm⁻¹) ν: 3029, 2995, 2958, 2937, 2871, 2857, 2839, 2238, 1606, 1595, 1510, 1466, 1443, 1420, 1263, 1238, 1157, 1142, 1062, 1028.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0,65 és 0,97 (6H összesen, d mindegyik, J=6,8 Hz, CH(CH₃)₂), 1,77 (3H, t, J=2,3 Hz, C≡C-CH₃), 1,87 (1H, m, CH(CH₃)₂), 3,80 és 3,81 (6H összesen, s, OCH₃), 3,71 és 3,95 (2H összesen, ABX₃, J_{AB}=15,0 Hz, J_{AX}=J_{BX}=2,3 Hz, OCH₂), 3,90 (1H, d, J=8,1 Hz, CH-O), 6,68-6,78 (3H, m, aromás).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 3,39 (C≡C-CH₃), 18,87 és 19,16 ((CH(CH₃)₂), 34,32 (CH(CH₃)₂), 55,61 (OCH₃), 56,11 (OCH₂), 75,44 (C≡C-CH₃), 81,37 (C≡C-CH₃), 86,25 (CH-O), 109,76 (C-5), 110,32 (C-2), 120,19 (C-6), 132,91 (C-1), 148,24 (C-4) és 148,80 (C-3).

e)
 Kiindulási benzil-alkohol: 5-[1-hidroxi-etil]-1,3-benzodioxol

Termék: 5-[1-(2-butinil-oxi)-etil]-1,3-benzodioxol

Kitermelés: 84%
 Tisztaság (GC): 94%

IR (CHCl₃, cm⁻¹) ν: 2979, 2921, 2882, 1609, 1502, 1486, 1441, 1079, 1041, 941.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1,41 (3H, d, J=6,5 Hz, CHCH₃), 1,83 (3H, t, J=2,3 Hz, C≡C-CH₃), 3,80 és 3,99 (2H összesen, ABX₃, J_{AB}=15 Hz, J_{AX}=J_{BX}=2,3 Hz, OCH₂), 4,51 (1H, q, J=6,5 Hz, CHCH₃), 5,92 (2H, AB, OCH₂O), 6,74 (2H, AB, H-6, H-7), 6,83 (1H, s, H-4).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 3,50 (C≡C-CH₃), 23,67 (CHCH₃), 55,80 (OCH₂), 75,18 (C≡C-CH₃), 76,16 (CH-O), 81,93 (C≡C-CH₃), 100,84 (OCH₂O), 106,47, 107,88 (C-4, 7), 119,90 (C-6), 136,63 (C-5), 146,94 és 147,77 (C-3a, 7a)

f)
 Kiindulási benzil-alkohol: 1-[1-hidroxi-etil]-3,4-dietoxi-benzol

Termék: 1-[1-(2-butinil-oxi)-etil]-3,4-dietoxi-benzol

Kitermelés: 86%
 Tisztaság (GC): 93%

g)
 Kiindulási benzil-alkohol: 1-[1-hidroxi-etil]-3,4-dimetoxi-6-propil-benzol

Termék: 1-[1-(2-butinil-oxi)-etil]-3,4-dimetoxi-6-propil-benzol

Kitermelés: 73%
 Tisztaság (GC): CP 9000, CP-SIL-5CB, 60 m×0,53 mm, 5 ml/min. N₂, FID, 250 °C, t_R=6,7 min., körülbelül 95,4%.

IR (CHCl₃, cm⁻¹) ν: 2961, 2933, 2873, 2331, 1610, 1511, 1466, 1261, 1132, 1098, 1047.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0,96 (3H, t, $J=7,3$ Hz, CH_3), 1,41 (3H, d, $J=6,4$ Hz, CH_3CHO), 1,58 (2H, sextett, $J=7,4$ Hz, CH_2-CH_3), 1,81 (3H, t, $J=2,5$ Hz, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv$), 2,54 (2H, m, CH_2-Ar), 3,78 és 3,98 (2H, ABX_3 , $J_{\text{AB}}=15,0$ Hz, $J_{\text{AX}}=J_{\text{BX}}=2,3$ Hz, $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 3,83 (6H, s, OCH_3), 4,86 (H, q, $J=6,5$ Hz, $\text{Ar}-\text{CHO}$), 6,60 és 6,91 (2H, s, aril).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 3,46 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 14,05 (CH_3), 23,70 és 24,97 (CH_2-CH_3 és CH_3CHOH), 34,03 (aril- CH_2), 55,62, 55,69 és 55,80 (OH_3 és $\equiv\text{C}-\text{H}_2\text{O}$), 71,60 ($\text{Ar}-\text{CH}-\text{CH}_3$), 75,46 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2$), 81,84 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 108,45, 112,32 (C-2, C-5), 132,29, 132,33 (C-6, C-1), 147,60, 147,79 (C-4, C-3).

11.

5-[(2-butinil-oxi)-metil]-1,3-benzodioxol

Keverővel, visszafolyó hűtővel és kalcium-kloridos csővel ellátott lombikba bemérünk piperonil-bromidot (3,0 g, 13,95 mmol), 2-butin-1-olt (2,0 g, 27,9 mmol) és 50 ml diklór-etánt. Cink(II)-oxid (1,1 g, 13,5 mmol) hozzáadása után a szuszpenziót 1 órán át kevertetjük szobahőmérsékleten. A reakció előrehaladását jellegzetes színreakció kíséri. Az elegyet ezt követően szűrjük, a szűrletet bepároljuk. A maradék olajat 50 ml éterben oldjuk és 2×10 ml vízzel mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A termelés 2,3 g (11,2 mmol, 80,7%), GC 82%.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}) ν : 2997, 2946, 2921, 2888, 2376, 1609, 1503, 1491, 1445, 1251, 1099, 1070, 1042, 937, 865, 810

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1,87 (3H, t, $J=2,3$ Hz, Me), 4,10 (2H, q, $J=2,3$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$), 4,47 (2H, s, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 5,94 (2H, s, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 6,76 (1H, d, $J=8$ Hz, H-7), 6,81 (1H, dd, $J=8,15$ Hz, H-6), 6,86 (1H, $J=1,5$ Hz, H-4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 3,52 (Me), 57,29 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$), 71,15 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 82,54 ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv$), 100,9 (C-2), 107,95, 108,71 (C-4,7), 121,66 (C-6), 131,39 (C-5), 147,15, 147,66 (C3a, C-7a)

12.

1-[(2-butinil-oxi)-metil]-naftalin

Keverővel, visszafolyó hűtővel és kalcium-kloridos csővel ellátott lombikba bemérünk 1-bróm-metil-naftalint (1,0 g, 4,52 mmol), 2-butin-1-olt (0,63 g, 9 mmol) és 10 ml diklór-etánt. Cink(II)-oxid (0,4 g, 4,52 mmol) hozzáadása után a szuszpenziót 1 órán át kevertetjük szobahőmérsékleten, majd 10 percig forraljuk. A reakció előrehaladását jellegzetes színreakció kíséri. Az elegyet ezt követően szűrjük, a szűrletet bepároljuk. A maradék olajat 15 ml éterben oldjuk és 2×50 ml vízzel mossuk, szárítjuk és bepároljuk. Az anyagot oszlop-kromatográfiásan tisztítjuk. Tisztaság (GC) 95%.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}) ν : 3044, 3001, 2945, 2920, 2854, 1598, 1509, 1356, 1166, 1086, 1067

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1,93 (3H, t, $J=2,3$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 4,22 (2H, q, $J=2,1$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$), 5,06 (2H, s, $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_2-\text{O}$), 7,45 (1H, t, $J=8$ Hz), 7,53 (3H, m), 7,84 (1H, d, $J=8,1$ Hz), 7,88 (3H, m), 7,88 (1H, d, $J=7,7$ Hz), 8,19 (1H, d, $J=8,2$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 3,6 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 57,71 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$), 69,72 ($\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_2-\text{O}$), 75,10 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$), 82,76 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$), 124,03, 125,10, 125,72, 126,19, 126,85, 128,43, 128,72, 131,79 (C-8a), 133,06, 133,70

13.

5-[2-(2-butoxi-etoxi)-etoxi-metil]-6-propil-1,3-benzodioxol, PBO

a)

10 Keverővel, visszafolyó hűtővel és kalcium-kloridos csővel ellátott lombikba bemérünk 2,98 g 5-klór-metil-dihidro-szafrolt (14,02 mmol), 2,72 g dietilén-glikol-monobutil-étert (16,82 mmol) és 20 ml diklór-etánt. 1,22 g Cink(II)-oxid (15,00 mmol) hozzáadása után a szuszpenziót 24 órán át kevertetjük szobahőmérsékleten. A reakció előrehaladását VRK-val követjük és a kiindulási benzil-klorid eltűnése után az elegyet szűrjük, a szűrletet bepároljuk. A maradék olajat 25 ml éterben oldjuk és 2×50 ml vízzel mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A terméket vákuumban desztilláljuk. Fp.: 180 °C/1 Hgmm. Az anyag azonos a kereskedelmi PBO-val. Kitermelés 4,0 g (90%). Tisztaság (GC) 98%.

b)

25 Keverővel, visszafolyó hűtővel és kalcium-kloridos csővel ellátott lombikba bemérünk 2,12 g (10 mmol) 5-klór-metil-dihidro-szafrolt, 2,42 g (15 mmol) dietilén-glikol-monobutil-étert és 0,97 g (12 mmol) cink(II)-oxid hozzáadása után a szuszpenziót 12 órán át kevertetjük szobahőmérsékleten. A reakció előrehaladását VRK-val követjük és a kiindulási benzil-klorid eltűnése után az elegyet dietil-éterrel hígítjuk, szűrjük, a szűrletet 2×50 ml vízzel mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A terméket vákuumban desztilláljuk. Fp.: 180 °C/1 Hgmm. Az anyag azonos a kereskedelmi PBO-val. Kitermelés 35 2,8 g (91%). Tisztaság (GC) 98%.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

40 1. Eljárás az I. általános képletű vegyes éterek előállítására, ahol

Ar adott esetben egy vagy több C_{1-4} alkoxi, metilén-dioxi-, C_{1-4} alkil, halogén, C_{1-4} haloalkil-, vagy nitrocsoporttal szubsztituált és/vagy benzolgyűrűvel kondenzált aliciklusos, aromás, vagy egy vagy több, heteroatomot tartalmazó heterociklusos csoport,

45 R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogén, C_{1-4} alkil, C_{1-4} haloalkil, C_{2-4} alkenil, fenil-, szubsztituált-fenil-, C_{3-6} cikloalkil-csoport.

50 R^3 adott esetben egy vagy több C_{1-6} alkil, C_{3-6} alkenil-, C_{3-6} alkinil-, C_{1-6} haloalkil-csoporttal vagy halogénnel szubsztituált C_{1-6} alkil-, C_{3-6} alkenil- vagy C_{3-6} alkinil-csoport; vagy C_{1-4} alkiloxi- C_{1-4} alkil-oxi- C_{1-4} alkil-csoport.

55 azzal jellemezve, hogy II. általános képletű vegyületeket, ahol

60 X hidroxil, halogén vagy szulfoészter távozócsoport, sav, Lewis-sav, fém-oxid vagy fém-karbonát jelenlétében 1-3 mólekvalens III. általános képletű alkohol-

lal, ahol a szubsztituensek jelentése a tárgyi körben megadott, reagáltatunk, a kapott I. általános képletű étert ismert módon izoláljuk, és adott esetben bázis és/vagy antioxidáns hozzáadásával stabilizáljuk, kívánt esetben az alkohol feleslegét regeneráljuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy savként 0,01–3 mólekivalens erős ásványi, illetve szerves savat, előnyösen sósavat, kénsavat, perklórsavat vagy aromás szulfonsavat alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypontok szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót sók oldatában előnyösen konyhasó, kalcium-klorid, magnézium-klorid, cink-klorid oldatában végezzük.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót a sav vizes, előnyösen

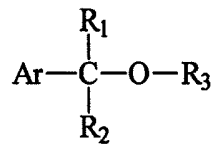
telített, 10t%-os koncentrációjú szervesetlen sóoldatában, (–20)–(+30) °C-on végezzük.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy Lewis-savként 0,01–3 mólekivalens cink(II)-kloridot, vagy aromás szulfonsavat, előnyösen benzolszulfonsavat vagy paratoluol-szulfonsavat alkalmazunk, és a reakciót apoláros aprotikus oldószerben végezzük.

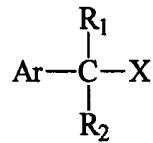
6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy apoláros aprotikus oldószerként diklór-etánt alkalmazunk és a reakciót (–30)–(+40) °C-on végezzük.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy fém-oxidként 0,01–3 mólekivalens cink-oxidot, fém-karbonátként cink-karbonátot alkalmazunk, és a reakciót oldószer nélkül vagy apoláros aprotikus oldószerben előnyösen diklór-etánban végezzük.

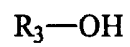
15



I.



II.



III.