



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

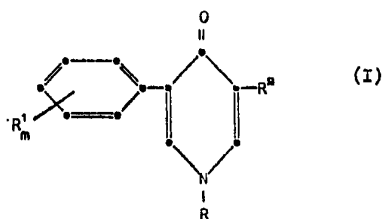
(11)

632 248

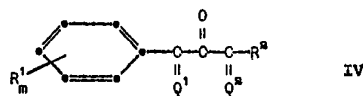
<p>(21) Gesuchsnummer: 9472/79</p> <p>(62) Teilgesuch von: 11048/75</p> <p>(22) Anmeldungsdatum: 26.08.1975</p> <p>(30) Priorität(en): 28.08.1974 US 501424 03.07.1975 US 591681</p> <p>(24) Patent erteilt: 30.09.1982</p> <p>(45) Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1982</p>	<p>(73) Inhaber: Eli Lilly and Company, Indianapolis/IN (US)</p> <p>(72) Erfinder: Harold Mellon Taylor, Indianapolis/IN (US)</p> <p>(74) Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
--	--

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

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



und deren Salze hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel IV



in welcher einer der Substituenten Q¹ und Q² die Gruppierung =CH-OH

und der andere der beiden Substituenten Q¹ und Q² die Gruppierung =CH-N(R⁹)₂ darstellt,

mit einer Verbindung der Formel RNH₂ oder mit deren Säureadditionssalzen cyclisiert.

Diejenigen Verbindungen, welche der Formel I entsprechen, wobei jedoch R eine Acetoxygruppe ist, werden hergestellt, indem man die Cyclisierung der Verbindungen der Formel IV mit Hydroxylamin oder dessen Säureadditionssalz durchführt, und anschließend die erhaltenen Verbindungen mit R in der Bedeutung einer Hydroxylgruppe acetyliert.

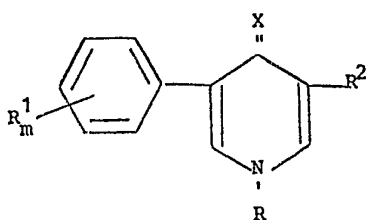
Durch Umsetzung mit Phosphorpentasulfid werden die Pyridone der Formel I in die entsprechenden Pyridothione umgewandelt.

In den Verbindungen der Formel I und IV haben die Substituenten die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung.

Die neuen 3-Phenyl-5-substituierten-4(1H)-pyridone, die entsprechenden Pyridothione und auch deren Salze besitzen eine herbizide Wirksamkeit gegen ein sehr breites Spektrum von Unkräutern, und sie werden daher als Wirkstoffkomponente von herbiziden Mitteln eingesetzt.

PATENTANSPRÜCHE

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



Ia

worin

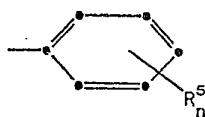
X Sauerstoff bedeutet,

R für Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, durch Halogen, Cyano, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituiertes C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₃-Alkenyl, C₂-C₃-Alkyl 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-Alkyl, halogensubstituiertes C₂-C₈-Alkyl, 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

R² 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-Alkyl oder halogensubstituiertes C₂-C₁₂-Alkyl steht, mit der Massgabe, dass der Substituent R³ höchstens 12 Kohlenstoffatome enthält,

R³ 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-Alkyl, 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



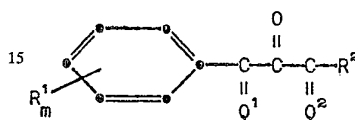
R⁴ für C₁-C₃-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₃-Alkenyl, halogensubstituiertes C₂-C₃-Alkenyl, Benzyl, Phenyl oder durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Phenyl steht, die Reste

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-Alkyl, halogensubstituiertes C₂-C₈-Alkyl, 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-Alkyl oder halogensubstituiertes C₂-C₁₂-Alkyl 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 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet und R² unsubstituiertes Phenyl darstellt, und Salzen der Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IV



IV

in welcher R¹, R² und m die in Formel I angegebene Bedeutung haben, einer der Substituenten Q¹ und Q²

die Gruppierung =CH-OH

und der andere der beiden Substituenten Q¹ und Q²

die Gruppierung =CH-N(R⁹)₂

in welcher die Reste R⁹ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1-3 Kohlenstoffatomen stehen, oder die Reste R⁹ zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Pyrrolidinorest, Piperidinorest, Morpholinorest oder N-Methylpiperazinorest bilden, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

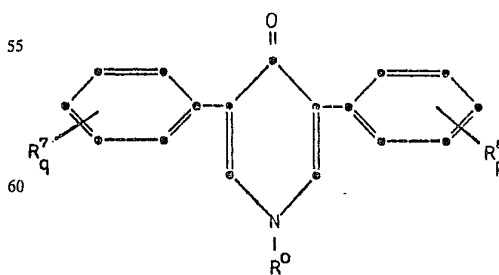


oder einem Säureadditionssalz derselben cyclisiert.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst Verbindungen der Formel Ia herstellt, in welchen R ein Wasserstoffatom ist und diese dann in Verbindungen der Formel Ia, in welchen R ein Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen, ein durch Halogen, Cyano, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituiertes Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen, ein Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, oder ein Alkylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist, überführt, indem man am Stickstoffatom den entsprechenden Rest nach der Methode der N-Alkylierung einführt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel Ia herstellt, in welchen der Substituent R¹ sich in der m-Stellung des Benzolkernes befindet, und dieser vorzugsweise die Bedeutung einer Trifluormethylgruppe aufweist.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Pyridon der Formel Ia herstellt, welches die folgende Formel II



II

aufweist, worin

R⁰ für einen Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen Hydroxy- oder Methoxyrest steht,

q und p 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

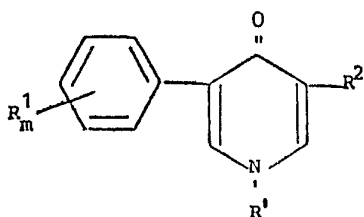
R⁸ gleich oder verschieden sind und Halogen, C₁-C₃-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₃-Alkoxy sind oder zwei Reste R⁸ in o- und m-Stellung zueinander benachbart sind und zusammen mit dem Phenylring, an dem sie gebunden sind, eine 1-Naphthylgruppe bilden.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die folgenden Verbindungen der Formel Ia

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-Cyclohexyl)-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)oxyphenyl]-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; oder
 1-Methyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon-hydrochlorid herstellt.
 6. Verfahren nach Patentanspruch 1 zur Herstellung von 3-Methoxy-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Diäthylamino-5-hydroxy-4-methoxy-2-phenyl-1,4-pentadien-3-on mit Methylamin cyclisiert.
 7. Verfahren nach Patentanspruch 1 zur Herstellung von 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Dimethylamino-5-hydroxy-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1,4-pentadien-3-on mit Methylamin cyclisiert.
 8. Verfahren nach Patentanspruch 1 zur Herstellung von 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Dimethylamino-5-hydroxy-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1,4-pentadien-3-on und 1-Dimethylamino-5-hydroxy-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1,4-pentadien-3-on mit Methylamin cyclisiert.
 9. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Salze der Verbindungen der Formel I herstellt, indem man eine Behandlung mit einer Säure oder mit einer Base durchführt.
 10. Verfahren zur Herstellung von 3-Phenyl-5-substituierten-4(1H)-pyridonen der Formel V



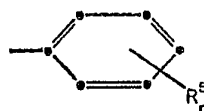
(V)

worin

R' ein Acetoxyrest ist, 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



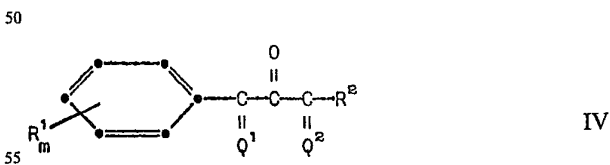
steht,

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-C₆-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, und die Indices

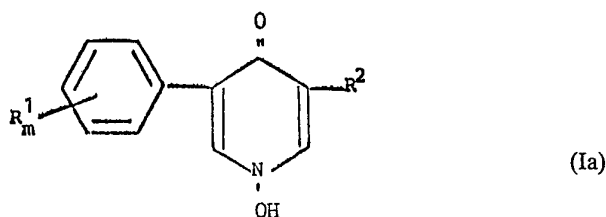
m und n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, und von Salzen der Verbindungen der Formel V, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IV



in welcher

R¹, R² und m die in Formel I angegebene Bedeutung haben, einer der Substituenten Q¹ und Q² die Gruppierung =CH-OH und der andere der beiden Substituenten Q¹ und Q² die Gruppierung =CH-N(R⁹)₂ in welcher die Reste R⁹ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1-3 Kohlenstoffatomen stehen, oder die Reste R⁹ zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Pyrrolidinorest, Piperidinorest, Morphinorest oder N-Methylpiperazinorest bilden, bedeutet, mit Hydroxylamin

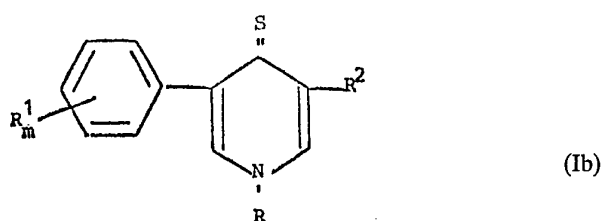
oder dessen Säureadditionssalzen zu einer Verbindung der Formel Ia



cyclisiert, und diese dann unter Bildung der Verbindung der Formel V acetyliert.

11. Verfahren nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Umsetzung mit dem Hydroxylamin als Produkt der Formel Ia das 3,5-Diphenyl-1-hydroxy-4(1H)-pyridon erhält und dieses dann mit Essigsäureanhydrid zu dem 1-Acetoxy-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon verestert.

12. Verfahren zur Herstellung von neuen 3-Phenyl-5-substituierten-4-(1H)-pyridothionen der Formel Ib



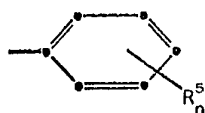
worin

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

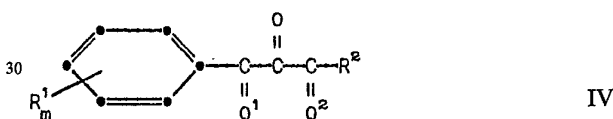


steht,

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, und Salzen der Verbindungen der Formel Ib, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IV



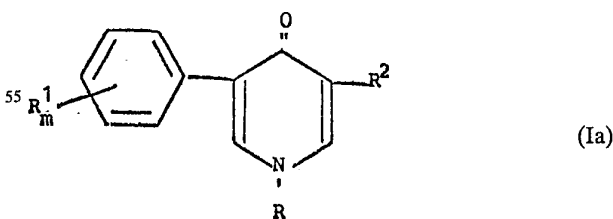
in welcher

R¹, R² und m die in Formel I angegebene Bedeutung haben, einer der Substituenten Q¹ und Q² die Gruppierung = CH-OH und der andere der beiden Substituenten Q¹ und Q² die Gruppierung = CH-N(R⁹)₂

in welcher die Reste R⁹ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1-3 Kohlenstoffatomen stehen, oder die Reste R⁹ zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Pyrrolidinorest, Piperidinorest, Morpholinorest oder N-Methylpiperazinorest bilden, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel



oder einem Säureadditionssalz derselben zu einer Verbindung der Formel Ia

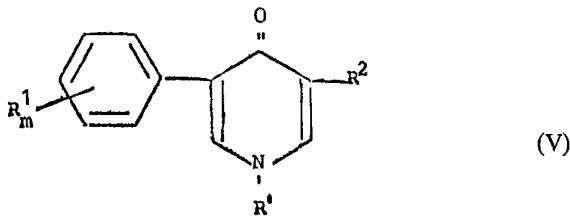


cyclisiert, und diese mit Phosphorpentasulfid zu den Verbindungen der Formel Ib umsetzt.

13. Verfahren nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die hergestellte Verbindung der Formel Ib das 3,5-Bis(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridinthion, das 3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion oder das 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridinthion ist.

14. Verfahren nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man das 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridinthion herstellt, indem man das 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridon mit Phosphorpentasulfid behandelt.

15. Verwendung der neuen 3-Phenyl-5-substituierten 4(1H)-pyridone der Formel V



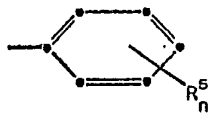
worin

R' ein Acetoxyrest ist, 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

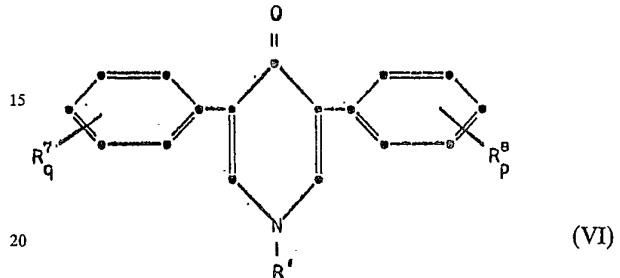
R⁶ für C₁-C₁₂-Alkyl, halogensubstituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, durch Phenyl, Cyano oder C₁-C₃-Alkoxy monosubstituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Nitro monosubstituiertes Phenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl,

6

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, und die Indices

m und n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, bzw. von Salzen der Verbindungen der Formel V, als Wirkstoffkomponente eines herbiziden Mittels.

16. Verwendung nach Patentanspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung der Formel V eine Verbindung der folgenden Formel VI



verwendet, in welcher

R' ein Acetoxyrest ist, q und p 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 dem sie gebunden sind, eine 1-Naphthylgruppe bilden.

17. Verwendung nach Patentanspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man solche Verbindungen der Formel V als Wirkstoffkomponente verwendet, in welchen der Rest R¹ sich in der m-Stellung des Phenylrestes befindet, wobei dieser vorzugsweise die Bedeutung einer Trifluormethylgruppe besitzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Phenyl-5-substituierten-4(1H)-pyridonen. Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger neuer Verbindungen als Wirkstoffkomponente von herbiziden Mitteln. Diese herbiziden Mittel können als Vorlaufherbizide oder Nachlaufherbizide zur Bekämpfung von Unkräutern eingesetzt werden.

Die Bekämpfung von Unkräutern ist ein lebenswichtiger Schritt bei der Maximierung von Ernteausbeuten, und Herbicide 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 Herbicide. 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 Herbicide. 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 herbicide 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 herbicid wirksam.

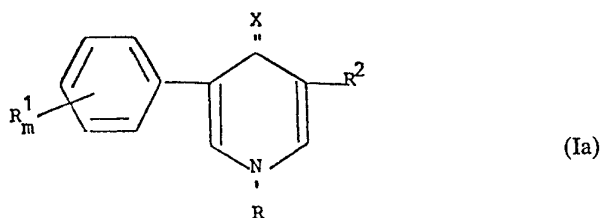
Aus J. Org. Chem. 25, 538–546 (1960) geht eine Reihe von 4-Pyridonverbindungen unter Einschluss von 2,6-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridon sowie verwandten Verbindungen, die am Phenylring substituiert sind, hervor, keine dieser Verbindungen verfügt jedoch über eine herbicide Wirksamkeit.

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)-pyridone 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 Alkylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen Alkylrest 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

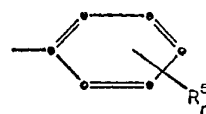
R¹ unabhängig voneinander Halogen, Alkylgruppen mit 1–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkylgruppen mit 1–8 Kohlenstoffatomen, mit Phenyl, Cyano oder Alkoxygruppen mit 1–3 Kohlenstoffatomen monosubstituierte Alkylreste mit 1–8 Kohlenstoffatomen, Alkenylreste mit 2–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkenylreste mit 2–8 Kohlenstoffatomen, Alkylreste mit 2–8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituierte Alkylreste mit 2–8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 3–6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenylreste mit 4–6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylalkylreste mit 4–8 Kohlenstoffatomen, Alkanoyloxyreste mit 1–3 Kohlenstoffatomen, Alkyl-

sulfonyloxyreste 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: $-O-R^3$, $-S-R^3$, $-SO-R^3$ oder SO_2-R^3 bedeuten, worin

R³ 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 Alkylrest mit 2–12 Kohlenstoffatomen oder einen halogensubstituierten Alkylrest mit 2–12 Kohlenstoffatomen steht, mit der Massgabe, dass der Rest R³ insgesamt höchstens 12 Kohlenstoffatome enthält,

R² für einen Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen, einen halogensubstituierten Alkylrest 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: $-O-R^4$, $-S-R^4$, $-SO-R^4$ oder $-SO_2-R^4$, worin

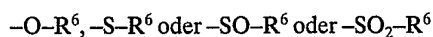
R⁴ für einen Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen, einen halogensubstituierten Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen halogensubstituierten Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, einen Benzyl- oder Phenylrest, oder einen durch Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen substituierten Phenylrest steht, oder der Rest R² ein Phenylrest der Formel:



ist, worin die Reste

R⁵ 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 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylgruppen mit 2 bis 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 bis 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 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Gruppierungen der Formeln:

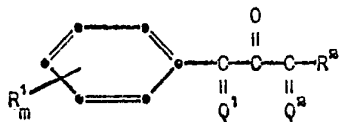


bedeuten, worin

R⁶ 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 R⁶ 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 R² ein unsubstituierter Phenylrest ist, bzw. von Salzen der Verbindungen der Formel Ia.

Die entsprechende Verbindung der Formel Ia, in welcher m = 0 ist, R² 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



IV

in welcher

R¹, R² und m die in Formel Ia angegebene Bedeutung haben, einer der Substituenten Q¹ und Q²

die Gruppierung =CH-OH

und der andere der beiden Substituenten Q¹ und Q²

die Gruppierung =CH-N(R⁹)₂

in welcher die Reste

R⁹ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1–3 Kohlenstoffatomen stehen, oder die Reste R⁹ zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Pyrrolidinrest, Piperidinrest, Morpholinrest oder N-Methylpiperazinrest bilden, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel:



worin

R die gleiche Bedeutung aufweist wie in Formel Ia, oder einem Säureadditionssalz derselben 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

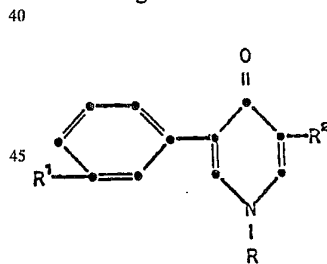
mit 1–3 Kohlenstoffatomen, ein Alkenylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist, indem man am Stickstoffatom den entsprechenden Rest nach der Methode der N-Alkylierung einführt.

Bei diesem Herstellungsverfahren werden also zunächst entsprechende Verbindungen der Formel Ia, in welchen R ein Wasserstoffatom ist, hergestellt indem man bei der Cyclisierung als Amin der Formel RNH₂ Ammoniak oder ein Säureadditionssalz desselben einsetzt. Beispielsweise kann man hierzu das in der Veröffentlichung von Benary und Bitter in Ber. 61, 1058, (1928) zur Durchführung einer ähnlich ablaufenden Cyclisierungsreaktion eingesetzte Ammoniumacetat verwenden.

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-Alkoxyverbindung 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.

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:

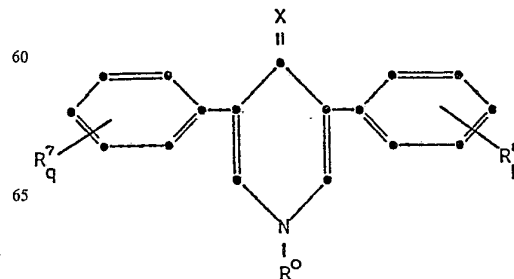


III

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:



II

worin

X Sauerstoff bedeutet,

R^0 für C_1 - C_3 -Alkyl, C_2 - C_3 -Alkenyl, Hydroxy oder Methoxy steht, q und p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, die Reste

R^7 unabhängig voneinander für Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, Trifluormethyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy stehen, die Reste

R^8 unabhängig voneinander Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, Trifluormethyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy sind oder sich zwei Reste R^8 in o- und m-Stellung zueinander benachbart befinden und zusammen mit dem Phenylring, an den sie gebunden sind, eine 1-Naphthylgruppe bilden.

In den obigen Formeln werden die allgemeinen chemischen Ausdrücke in ihren normalen Bedeutungen verwendet. Die Angaben C_1 - C_3 -Alkyl, C_2 - C_3 -Alkenyl, C_2 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl und C_2 - C_6 -Alkyl 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 C_3 - C_6 -Cycloalkyl und C_4 - C_6 -Cycloalkenyl werden beispielsweise Reste verstanden, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclohexyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl und Cyclohexadienyl.

Die Angabe C_4 - C_8 -Cycloalkylalkyl bezieht sich auf Reste, wie beispielsweise Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclohexylmethyl und Cyclohexyläthyl.

Mit C_1 - C_3 -Alkanoyloxy werden Reste verstanden, wie Formyloxy, Acetoxy und Propionyloxy.

Die Angabe C_1 - C_3 -Alkoxy-carbonyl bezieht sich beispielsweise auf Reste, wie Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl und Isopropoxycarbonyl.

Unter C_1 - C_3 -Alkylsulfonyloxy sind Reste gemeint, wie Methylsulfonyloxy und Propylsulfonyloxy.

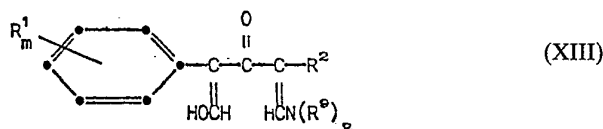
Der Ausdruck Halogen bedeutet vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Die oben beschriebenen Verbindungen können Salze, beispielsweise 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.

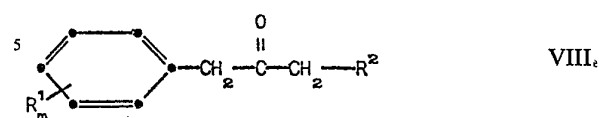
Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens können, wie bereits erwähnt wurde, die Ausgangsmaterialien der Formel RNH_2 in freier Form oder in Form von deren Säureadditionssalzen zur Durchführung der Cyclisierungsreaktion herangezogen werden. Dabei sind Beispiele für bevorzugte Säureadditionssalze die Hydrohalogenide, insbesondere die Hydrochloride und Hydrobromide. Häufig sind diese Salze zur Durchführung des Cyclisierungsverfahrens sogar besser geeignet als die entsprechenden freien Amine.

In den zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens verwendeten Ausgangsmaterialien der Formel IV muss, wie bereits erwähnt wurde, einer der Reste Q^1 oder Q^2 eine Gruppierung der Formel $=CH-OH$ sein, während der andere der beiden Substituenten Q^1 oder Q^2 eine Gruppierung der Formel $=CH-N(R^9)_2$ bedeuten muss.

Wenn also in den Ausgangsmaterialien der Formel IV der Substituent Q^1 die genannte stickstoff-freie Gruppe ist und der Substituent Q^2 die genannte amino-substituierte Gruppe ist, dann besitzen die Ausgangsmaterialien der Formel IV die folgende Struktur XIII:



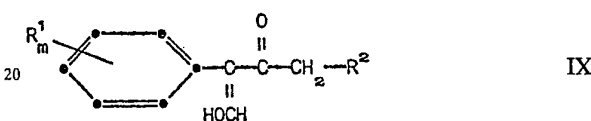
Die Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel IV erfolgt zweckmässigerweise, indem man eine Verbindung der Formel VIII



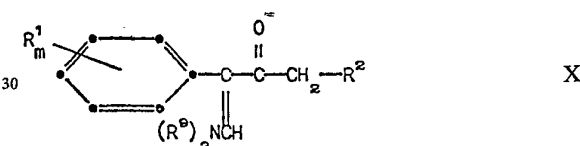
in welcher

R^1 , R^2 und m die in Formel Ia angegebene Bedeutung besitzen, zunächst mit einem Formylierungsmittel oder einem Aminofomylierungsmittel umgesetzt.

Bei Verwendung eines Formylierungsmittels erhält man aus dem Ausgangsmaterial der Formel VIII zunächst das Keton-Zwischenprodukt der Formel IX



Wenn man jedoch das Ausgangsmaterial der Formel VIII zunächst mit einem Aminofomylierungsmittel umsetzt, dann erhält man das entsprechende Enaminketon der Formel X:



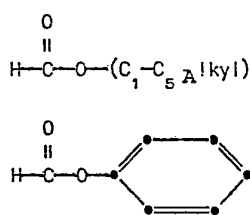
Wie man aus der Formel VIII des eingesetzten Ausgangsmaterials ersieht, wird bei der Durchführung der Formylierungsreaktion, bzw. der Aminofomylierungsreaktion eine der beiden CH_2 -Gruppen des Ausgangsmaterials der Formel VIII in die entsprechende Gruppierung $C=Q_1$, bzw. $C=Q_2$, umgewandelt. Die hier angeführten Zwischenprodukte der Formel IX, bzw. X, stellen jedoch nur eine der beiden möglichen Substitutionen dar, und je nach den aktivierenden Eigenschaften der Substituenten R^1 , bzw. R^2 des Ausgangsmaterials kann auch bei der Formylierung, bzw. der Aminofomylierung, die andere der beiden genannten CH_2 -Gruppen substituiert werden. Für die Weiterführung der Herstellung des Ausgangsmaterials ist dies jedoch ohne Bedeutung, weil in jedem Fall der noch freie Rest CH_2 entsprechend substituiert werden muss.

Wurde das Ausgangsmaterial der Formel VIII zunächst einer Formylierung unter Bildung des Zwischenproduktes der Formel IX, oder des entsprechenden in alternativer Weise substituierten Zwischenproduktes, unterworfen, dann erfolgt anschliessend eine Aminofomylierung zur Substitution der zweiten CH_2 -Gruppe, und man erhält so das gewünschte Ausgangsmaterial der Formel IV, beispielsweise dasjenige der oben angegebenen Formel XIII.

Wurde jedoch das Ausgangsmaterial der Formel VIII zunächst der Aminofomylierung unterworfen, und zwar unter Bildung des Enaminketones der Formel X oder des entsprechenden an der anderen CH_2 -Gruppe substituierten Enaminketones, dann erfolgt in der zweiten Reaktionsstufe eine Formylierung, wobei man dann das gewünschte Ausgangsmaterial der Formel IV erhält, beispielsweise das Produkt der oben angegebenen Formel XIII.

Als Formylierungsmittel, die zur Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel IV benötigt werden, können solche eingesetzt werden, die üblicherweise für derartige Formylierungsreaktionen verwendet werden. Die bevorzugten Mittel

sind Ester der Ameisensäure und zwar insbesondere diejenigen, welche die folgenden Formeln aufweisen:



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

Die Ester werden zweckmässigerweise 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 Diazabicyclononan und Diazabicycloundecan, sind ebenfalls geeignet.

Umsetzungen mit Formylierungsmitteln werden im allgemeinen in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt, 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 und ferner auch aromatische Lösungsmittel, wie Benzol oder Xylol, und Alkane, wie Hexan oder Octan.

Aufgrund der für die Formulierungsreaktionen verwendeten starken Basen erhält, man bei niedrigen Arbeitstemperaturen die besten Ergebnisse. 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 Umsetzungszeiten von etwa 1 bis etwa 24 Stunden aus.

Zur Durchführung der Aminoformylierung bei der Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel IV können für obige Synthesen alle Verbindungen verwendet werden, die zur Reaktion mit einer aktiven Methylgruppe unter Einführung einer $=\text{CHN}(\text{R}^9)_2$ -Gruppe oder eines Säureadditionssalzes hiervon befähigt sind. Die Auswahl geeigneter Aminoformylierungsmittel erfolgt beispielsweise aus folgenden Verbindungen:

den Orthoformamiden $\text{HC}[\text{N}(\text{R}^9)_2]_3$,



den Formiatesteraminalen $\text{HC}[\text{N}(\text{R}^9)_2]_2$,



den Formamidacetalen $\text{HCN}(\text{R}^9)_2$,



den Tris (formylamino)methanen $\text{HC}(\text{NHCH})_3$



und den Formiminiumhalogeniden $\text{HC}=\overset{+}{\text{N}}(\text{R}^9)_2$ Halogen
Halogen

Der Substituent Q^3 steht bei obigen Formeln für Sauerstoff oder Schwefel, und der Substituent R^{10} bedeutet C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl.

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 Bredereck 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).

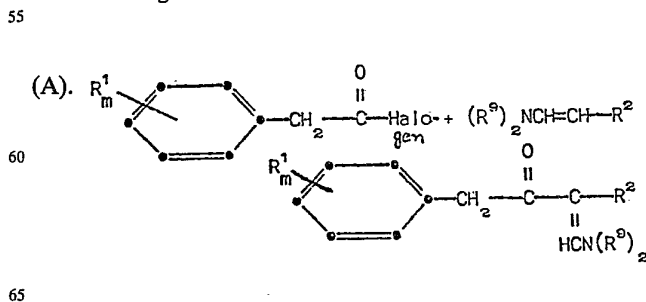
Die zur Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel IV durchzuführenden Aminoformylierungen werden normalerweise ohne Verwendung eines Lösungsmittels bei erhöhten Temperaturen von etwa 50 bis etwa 200°C durchgeführt. Gelegentlich werden auch Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, verwendet, und zwar insbesondere dann, wenn man den Siedepunkt des Reaktionsgemisches erhöhen möchte.

Wird die Aminoformylierung mit Formiminiumhalogeniden durchgeführt, dann werden jedoch zweckmässigerweise aprotische Lösungsmittel verwendet, wie sie oben als Lösungsmittel für eine Formylierung beschrieben wurden, wobei man bei Temperaturen von etwa 0 bis etwa 50°C , vorzugsweise bei Raumtemperatur, arbeitet. Gewünschtenfalls können bei solchen Aminoformylierungen auch halogenhaltige Lösungsmittel verwendet werden, wie Chloroform oder Methylenchlorid.

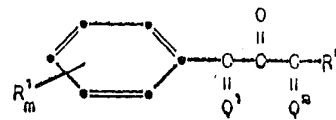
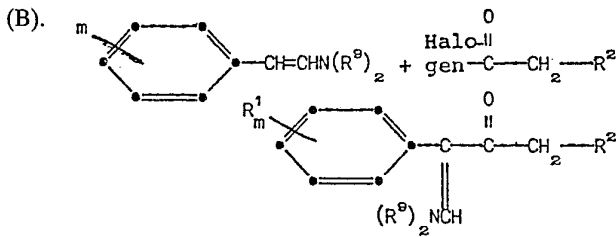
Wie bereits erwähnt wurde sind diejenigen Ausgangsmaterialien der Formel IV, die sich von denjenigen der oben angegebenen Formel XIII dadurch unterscheiden, dass die Formylgruppe bezüglich ihrer Stellung mit der Aminoformylgruppe vertauscht ist, bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens mit den Verbindungen der Formel XIII äquivalent.

Die zur Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel IV benötigten 2-Propanone der oben angegebenen Formel VIII 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).

Die Verbindungen der oben erwähnten Formel X lassen sich ferner wie folgt herstellen:



Die obige Umsetzung (A) kann selbstverständlich auch in folgender entgegengesetzter Weise durchgeführt werden:



IV

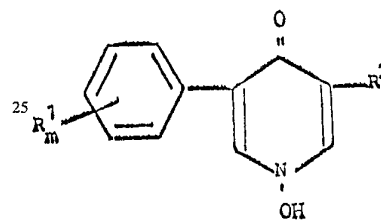
in welcher

R^1 , R^2 und m die in Formel Ia angegebene Bedeutung haben, einer der Substituenten Q^1 und Q^2 die Gruppierung:



und der andere der beiden Substituenten Q^1 und Q^2 die Gruppierung: $=CH-N(R^9)_2$ ist, in welcher die Reste

15 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 Pyrrolidinorest, Piperidinorest, Morpholinorest oder N-Methylpiperazinorest bilden mit Hydroxylamin oder dessen Säureadditionssalzen zu einer Verbindung der Formel Ia

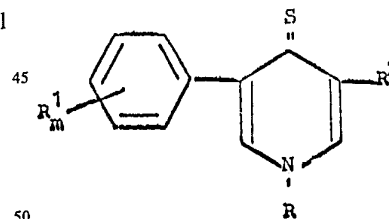


(Ia)

25 cyclisiert, und diese dann unter Bildung der Verbindung der Formel V acetyliert.

30 Nach diesem erfindungsgemässen Verfahren kann man bei der Umsetzung mit dem Hydroxylamin als Produkt der Formel Ia das 3,5-Diphenyl-1-hydroxy-4(1H)-pyridon herstellen und dieses dann mit Essigsäureanhydrid zu dem 1-Acetoxy-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon verestern.

35 Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung auch die Herstellung der den Pyridonen der Formel Ia analog aufgebauten Pyridothionen, die also der folgenden Formel Ib

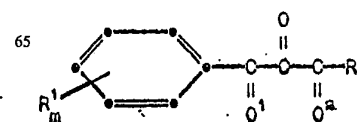


(Ib)

entsprechen.

45 In diesen Pyridothionen der Formel Ib haben die Reste R , R^1 und R^2 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 R^2 ein unsubstituierter Phenylrest ist, weil diese genannten Schwefelverbindungen ebenfalls neue Verbindungen sind.

50 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

Zwischenprodukte bei der Synthese werden im allgemeinen nicht gereinigt, sondern einfach nach Extraktion, Neutralisation oder Entfernung von überschüssigem Lösungsmittel oder Reaktanten für nachfolgende Verfahrensstufen eingesetzt.

Die Enaminacylierungsreaktionen A bis B werden in Gegenwart von Basen, wie tertiären Aminen, Alkalicarbonaten oder Magnesiumoxid, sowie in aprotischen Lösungsmitteln der oben beschriebenen Art durchgeführt.

Die Cyclisierung der Ausgangsmaterialien der Formel IV durch Umsetzung mit dem Amin der Formel RNH_2 wird vorzugsweise in einem protischen Lösungsmittel durchgeführt, wobei Alkanole bevorzugt sind, und insbesondere ist zu diesem Zwecke Äthanol geeignet. Man kann die Umsetzung beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von $-20^\circ C$ bis $100^\circ C$ durchführen, und im allgemeinen wird ein Arbeiten bei etwa Raumtemperatur bevorzugt.

Die in der Folge genannten Verbindungen der Formel Ia, in welchen R eine Methylgruppe ist, wurden hergestellt, indem man zur Cyclisierung Methylamin verwendete:

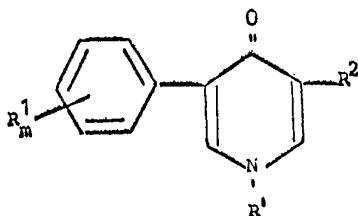
das 3-Methoxy-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon wurde durch Cyclisierung von 1-Diäthylamino-5-hydroxy-5-methoxy-2-phenyl-1,4-pentadien-3-on mit Methylamin erhalten;

das 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon wurde durch Cyclisierung von 1-Dimethylamino-5-hydroxy-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1,4-pentadien-3-on mit Methylamin erhalten;

das 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon wurde erhalten, indem man 1-Dimethylamino-5-hydroxy-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1,4-pentadien-3-on und 1-Dimethylamino-5-hydroxy-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1,4-pentadien-3-on mit Methylamin cyclisierte.

Wenn man bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens zur Cyclisierung des Ausgangsmaterials der Formel IV als Amin der Formel RNH_2 das Hydroxylamin verwendet, dann erhält man die entsprechenden 1-Hydroxypyridone, in welchen R eine Hydroxylgruppe ist. Diese können dann anschliessend durch Umsetzung mit einem Acetylierungsmittel, beispielsweise mit Essigsäureanhydrid, zu den entsprechenden 1-Acetoxyverbindungen verestert werden.

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



(V)

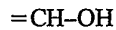
worin

R' ein Acetoxyrest ist, und die Reste

R^1 , R^2 und m die gleiche Bedeutung aufweisen wie in Formel Ia, bzw. von Salzen der Verbindungen der Formel V, das dadurch gekennzeichnet ist, 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 die Gruppierung:



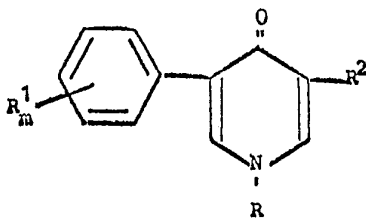
und der andere der beiden Substituenten Q^1 und Q^2

die Gruppierung: $=\text{CH-N}(R^9)_2$ bedeutet, in welcher 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 Pyrrolidinorest, Piperidinorest, Morpholinorest oder N-Methylpiperazinorest bilden, mit einer Verbindung der Formel



oder einem Säureadditionssalz derselben zu einer Verbindung der Formel Ia

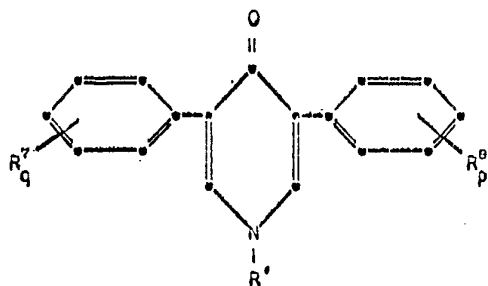


(Ia)

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

Nach diesem zweistufigen Verfahren kann man beispielsweise zunächst durch die Cyclisierung das 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridon herstellen, und dieses dann durch Behandlung mit Phosphorpentasulfid in das 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridin-thion überführen. Als Beispiele für weitere so herstellbare Thioverbindungen seien die folgenden genannt: das 3,5-Bis(3-chlorphenyl)-1-methyl-1-methyl-4(1H)-pyridin-thion, das 3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridin-thion, oder das 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridin-thion.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Pyridone der Formel V, in welchen also R' ein Acetoxyrest ist, bzw. der Salze der Verbindungen der Formel V, als Wirkstoffkomponente eines herbiziden Mittels. Bevorzugte derartige Wirkstoffe mit acetoxysubstituiertem Stickstoffatom sind wieder diejenigen, welche die folgende Formel VI



(VI)

aufweisen, wobei in dieser

R' ein Acetoxyrest ist, und die Substituenten R^7 , R^8 , q und p die gleiche Bedeutung aufweisen wie in der weiter vorne angegebenen Formel II.

Auch im Falle der in der 1-Stellung eine Acetoxygruppe aufweisenden Wirkstoffe sind diejenigen speziell bevorzugt, die der Formel V entsprechen, wobei sich der Rest R^1 in der m -Stellung des Phenylrestes befindet, die also eine Struktur aufweisen, die der weiter vorne angegebenen Formel III analog ist, wobei auch im Falle der Acetoxyverbindungen der Rest R^1 vorzugsweise für den Trifluormethylrest steht.

Als Beispiele für nach den erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Pyridone der Formel I, bzw. V, bzw. Salze der Verbindungen der Formel I, bzw. V, 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)-pyridon-hydrojodid,
- 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-(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-Benzyl-1-chlormethyl-5-(3-äthylphenyl)-4(1H)-pyridon
- 3-Benzylthio-1-(2-bromäthyl)-5(2,4-dimethylphenyl)-4(1H)-pyridon
- 3-Benzylsulfanyl-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-propoxy-carbonyl-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-Äthoxyphenyl)-5-(3-äthyl-5-jodphenyl)-1-(3-jodpropyl)-4(1H)-pyridon
- 3-[4-(8-Cyanoctyl)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-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-methyl-cyclobutyl)-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-dimethyl-amino-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-isopropylsulfonyl-oxyphenyl)-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-methoxy-carbonylmethyl-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
- 5 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-butinyloxy)phenyl]-1-äthoxy-5-(3-fluor-4-iso-10butoxyphenyl)-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
- 15 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-tri-18fluormethyl-4(1H)-pyridon
- 3-(2-Äthyl-4-propylsulfonyloxyphenyl)-1-äthyl-5-[2-(4-iso-propylphenoxy)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 1-Carboxymethyl-3-(2,4-dinonyloxyphenyl)-5-[3-(4-methoxyphenoxy)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 25 3-(3-Chlor-4-pentylthiophenyl)-5-[3-(4-caynopentyl)phenyl]-1-methyl-4(1H)-pyridon
- 1-Methyl-3-phenyl-5-[2-(3-äthylhexylthio)phenyl]-4(1H)-pyridon-hydrofluorid
- 3-(2-Chlor-4-äthylphenyl)-1-äthyl-5-(3-nonylthio-4-vinylphe-30nyl)-4(1H)-pyridon
- 1-Äthyl-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
- 35 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
- 40 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-45sulfonat
- 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-phenyl-50heptyl)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
- 55 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]-4(1H)-pyridon
- 3-[4-(5,5-Dibrom-3-heptenylthio)phenyl]-1-methyl-5-phenyl-604(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
- 65 1-Acetoxy-3-(3-äthylthiophenyl)-5-(3-äthyl-5-fluor-phenyl)-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-äthylphenyl)-thio]-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-Butylsulfanylphenyl)-5-phenyl-1-propargyl-4(1H)-pyridon
- 1-Äthyl-3-(3-heptylsulfanylphenyl)-5-(4-propoxycarbonylphenyl)-4(1H)-pyridon
- 1-Äthoxy-3-[3-(4-propylonylsulfanyl)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridon
- 3-(2-Äthoxyphenyl)-1-isopropyl-5-[4-(2-fluoräthylsulfanyl)-2-isopropylphenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-[3,5-Di(4-chlorphenyl)phenyl]-3-[4-(5,5-dibrompentylsulfanyl)-2-äthoxyphenyl]-1-äthyl-4(1H)-pyridon
- 3-[3-(12-Joddodecylsulfanyl)phenyl]-5-phenyl-1-propargyl-4(1H)-pyridon-hydrojodid
- 3-(4-Benzylsulfanylphenyl)-5-(3-biphenyl)-1-isopropenyl-4(1H)-pyridon
- 3-[3,5-Di(methylsulfonyloxy)phenyl]-5-[3-(5-phenylpentylsulfanyl)phenyl]-1-vinyl-4(1H)-pyridon
- 3-(3-Acetoxyphenyl)-5-[2-(7-cyanoheptylsulfanyl)phenyl]-1-methoxycarbonylmethyl-4(1H)-pyridon
- 1-(2-Carboxyäthyl)-3-[3-(3-cyclohexenyl)-5-(3-cyanooundecylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 1-(2-Chloräthyl)-3-[4-(6-methoxyhexylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-(4-Cyclopropylphenyl)-1-jodmethyl-5-[3-(6-propoxynonylsulfanyl)-phenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-[3,5-Di(allylsulfanyl)phenyl]-5-phenyl-1-propyl-4(1H)-pyridon-hydrofluorid
- 1-Dimethylamino-3-[2-(5-dodecylsulfanyl)phenyl]-5-(3-isobutylphenyl)-4(1H)-pyridon
- 1-Äthoxy-3-(3-jod-4-pentylphenyl)-5-[3-(3,3,4,4-tetrafluor-1-butenylsulfanyl)-5-hexylphenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-[2,4-Di(chlordifluormethyl)phenyl]-1-propargyl-5-[3-(1,2,3-trijod-6-dodecylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-[3-(4-Brom-2-butinylsulfanyl)-5-methylphenyl]-5-[2-jod-3-(1,2,3-trichlorpentyl)phenyl]-1-vinyl-4(1H)-pyridon
- 1-Allyl-3-(2-(2,2-dibrom-4-hexinylsulfanyl)phenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon
- 3-(4-Benzyl-2-bromphenyl)-1-(2-carboxyäthyl)-5-[3-(1-chlorbutyl)-5-(6-dodecylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 1-Cyanomethyl-3-[4-(3-fluorphenylsulfanyl)phenyl]-5-[3-(4-octenyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 1-Chlormethyl-3-[3-(1,1-dichlor-4-octenyl)-4-nitrophenyl]-5-[3-(2-jodphenylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-[3-(2-Chlorvinyl)-5-(4-methylphenylsulfanyl)phenyl]-1-äthoxy-5-[3-(8-jod-4-octenyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-[4-(3-Isopropylphenylsulfanyl)phenyl]-5-phenyl-1-propyl-4(1H)-pyridon
- 3-[3-(2-Äthoxyphenylsulfanyl)phenyl]-1-methyl-5-[4-(2-propoxyphenoxy)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 1-Äthyl-3-(3-hexylsulfanylphenyl)-5-(4-hydroxyphenyl)-4(1H)-pyridon
- 3-(2-Carboxy-4-äthylphenyl)-1-dimethylamino-5-[4-(3-äthylheptylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 1-Acetoxy-3-(2-hexyl-5-fluorphenyl)-5-(3-nitro-5-nonylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-Phenyl-1-propoxy-5-[2-(3-propylonylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 1-Äthoxy-3-phenyl-5-(3-trifluormethyl-5-trifluormethylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-(3-Brom-5-nitrophenyl)-1-äthyl-5-[4-cyano-2-(6,6-dibromhexylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-[3-(4,4-Dijoddodecylsulfanyl)phenyl]-5-(2-naphthyl)-1-(1-propinyl)-4(1H)-pyridon
- 5-3-[5-Chlormethyl-4-(2-propylphenyl)phenyl]-1-vinyl-5-[4-(3-phenylbutylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-[3-(3-Cyanopropylsulfanyl)phenyl]-1-methoxycarbonylmethyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon
- 1-(2-Carboxyäthyl)-3-[4-(7-cyanoheptylsulfanyl)phenyl]-5-[3-(4-chlorphenyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 1-Cyanomethyl-3-[3-(11-cyanooundecylsulfanyl)-5-fluorphenyl]-5-(4-propylsulfonyloxyphenyl)-4(1H)-pyridon
- 3-(2-Acetoxy-4-äthoxyäthylsulfanylphenyl)-1-chlormethyl-5-(5-cyclopropyl-2-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
- 15-3-[4-(3-Cyclohexenyl)phenyl]-1-propyl-5-[3-(9-propoxynonylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 1-Acetoxy-3-[4-(2,3-hexadienylsulfanyl)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridon
- 3,5-Bis[3-(4-decylsulfanyl)phenyl]-1-methoxy-4(1H)-pyridon
- 20-3-[4-(2-Bromallylsulfanyl)-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-butenylsulfanyl)-5-chlorphenyl]-4(1H)-pyridon
- 25-3-[2-(5,5-Dibrom-2-pentyl)phenyl]-1-dimethylamino-5-[3-(5-fluor-2-nonenylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 1-Acetoxy-3-[2-äthyl-4-(5-methoxypentyl)phenyl]-5-[3-(12,12,12-trichlor-6-dodecylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-[2-(3-Chlor-5-hexinylsulfanyl)-4-nitrophenyl]-5-[3-brom-5-(6-cyanoheptyl)phenyl]-1-methoxy-4(1H)-pyridon
- 30-3-[4-(6,6-Dibrom-3-hexinylsulfanyl)phenyl]-5-phenyl-1-propoxy-4(1H)-pyridon
- 3-[3-(2-Cyanoäthyl)phenyl]-1-äthyl-5-[1,1,2,2-tetrafluor-6-decylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 35-1-Cyanomethyl-3-[3-(6-dodecylsulfanyl)-5-methylphenyl]-5-[2-methyl-4-(1,1,2,2-tetrafluoräthyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 1-(2-Carboxyäthyl)-3-phenyl-5-(3-phenylsulfanylphenyl)-4(1H)-pyridon
- 3-[3-(4,4-Dijodbutyl)phenyl]-5-[4-(4-fluorphenylsulfanyl)-40 phenyl]-1-trifluormethyl-4(1H)-pyridon
- 3-[2-Chlormethyl-3-(6,6-dibromhexyl)phenyl]-5-[3-jodphenylsulfanyl)phenyl]-1-methyl-4(1H)-pyridon
- 3-[4-(2-Cyclobutyläthylthio)phenyl]-1-dimethylamino-5-(3,5-dimethylphenyl)-4(1H)-pyridon
- 45-3-(3-Cyclopentylmethylsulfanylphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
- 3-[4-(2-Cyclohexyläthylsulfanyl)phenyl]-1-äthyl-5-(3-propylphenyl)-4(1H)-pyridon
- 3-Cyclopropylmethyl-5-(3-fluorphenyl)-1-methoxy-4(1H)-pyridon-methansulfonat
- 50-3-(4-Chlorphenyl)-3-(2-cyclohexyläthyl)-1-äthoxy-4(1H)-pyridon
- 3-(3-Fluorphenyl)-1-methyl-5-phenylthio-4(1H)-pyridon
- 3-(3-Chlor-5-methylphenyl)-1-äthoxy-5-phenylsulfanyl-4(1H)-pyridon
- 55-3-(2-Butylphenyl)-5-(3,5-dichlorphenylthio)-1-(1-propenyl)-4(1H)-pyridon
- 3-(2,4-Dibromphenyl)-1-dimethylamino-5-(4-äthylphenylsulfanyl)-4(1H)-pyridon
- 60-3-Methylthio-5-phenyl-1-(1-propinyl)-4(1H)-pyridon
- 3-Äthylsulfanyl-1-isopropyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
- 3-(3-Isopropyl-4-trifluormethylphenyl)-1-methyl-5-[3-(2-propoxyphenylsulfanyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 65-3-[2-Chlor-4-(4-nitrophenylsulfanyl)phenyl]-1-äthyl-5-[3-fluor-5-(4-heptyl)phenyl]-4(1H)-pyridon
- 3-(3-Cyclopropylmethylphenyl)-1-methyl-5-(2-trifluormethylphenyl)-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-(2-Cyclopentylsulfinylphenyl)-5-(3-hexylphenyl)-1-propoxy-4(1H)-pyridon-hydrochlorid
 3-(3-Cyclohexylsulfonylphenyl)-5-(3,5-difluorphenyl)-1-trifluormethyl-4(1H)-pyridon
 1-Cyanomethyl-3-(2-cyclopropylmethoxyphenyl)-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 1-Acetoxy-3-[3-(2-cyclohexyläthoxy)phenyl]-5-phenyl-4(1H)-pyridon-hydrobromid
 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-difluorallylsulfinyl)-4(1H)-pyridon
 1-Dimethylamino-3-(4-methoxy-2-butenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon
 1-Äthyl-3-(2-propoxyvinyl)-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon und

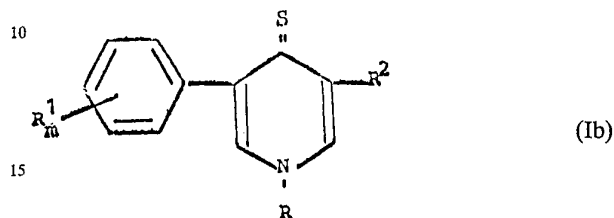
Im folgenden werden bevorzugte Verbindungen der Formel I angegeben.

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
 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
 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
 3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(4-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon
 3-(2-Fluormethyl)-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-(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
 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
 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 welchen R eine Hydroxygruppe ist, anschliessend zu den entsprechenden

1-Acetoxyverbindungen zu acetylieren, und es ist ferner auch möglich die eine 1-Acetoxygruppe aufweisenden, nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Pyridone der Formel V durch eine anschliessende Behandlung mit Phosphorpentasulfid in die entsprechenden Pyridothione überzuführen.

In der Folge werden nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbare Pyridothione der Formel Ib



genannt, die sämtliche eine herbizide Wirksamkeit besitzen, und auch solche Verbindungen die aus den Thioverbindungen 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-(3-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-äthynyl-1-methyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-Cyclopropyl-5-(2-(2-fluor-1-pentenyl)phenyl)-1-methoxy-4(1H)-pyridinthion,
 3-Cyclohexyl-5-(3-äthynylphenyl)-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-Benzoyloxyphenyl)-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-diacetoxyphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(2,4-Di(2-pentynyl)phenyl)-1-isopropyl-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,
 5-(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-äthynylphenyl)-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-pentynylthio)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-(12,12,12,12-trichlor-2,6-dodecadienylthio)phenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-(2-Chlorpropyl)-3-(2-cyclopropyl-4-(1,1,2,2-tetrafluor-5-decinyloxy)phenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridinthion,
 3-(4-(4-Decinyloxy)-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-methoxyphenyl)thio)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-undecinyloxy)phenyl)-1-(2,2-dibrom-äthyl)-5-(2-äthyl-5-vinylsulfinylphenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 3-(3-(2,4-Hexadienyloxy)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-heptenyloxy)phenyl)-4(1H)-pyridinthion,
 1-Methoxycarbonylmethyl-3-(3-äthyl-5-(9,9,10,10-tetrafluor-3-decinyloxy)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-äthynylsulfonylphenyl)-5-(2-(7-phenylheptylphenyl)-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-carboxy-äthyl)-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-propoxyphenylsulfinyl)-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 wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Die darin angegebenen Temperaturen beziehen sich auf Celsiusgrade (°C). Die magnetischen Kernresonanzspektren (NMR) werden 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 der Formel IV

Aus 3,5 g N,N-Diäthylstyrylamin und 2,16 g Methoxyacetylchlorid wird in Gegenwart von 2 g Triäthylamin ein Enaminoketon hergestellt. Die Ausbeute an dem gewünschten Enaminoketon, nämlich dem 1-Diäthylamino-4-methoxy-2-phenyl-1-buten-3-on, beträgt etwa 5%.

Das obige Enaminoketon wird bei einer Temperatur von 0 °C mit 3,2 g Natriummethoxid in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran vermischt, und dann werden tropfenweise 4,4 g Äthylformiat zugegeben.

B) Cyclisierung

Nach 3stündigem Rühren des Gemisches werden zuerst 25 ml 40prozentiges wässriges Methylamin und dann 5 g Methylamin-hydrochlorid zugesetzt. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, worauf man die Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, worauf man das Ganze mit Wasser sowie gesättigter Natriumchloridlösung wäscht und dann trocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum erhaltene Rückstand wird mit Äthyläther behandelt. Durch Umkristallisieren der dabei erhaltenen Feststoffe aus Isopropyläther-Me-

thylenchlorid erhält man 1 g 3-Methoxy-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, das bei 153–155 °C schmilzt.

Beispiel 2

5 A) Herstellung des Ausgangsmateriales der Formel IV

12 g Natriummethoxid werden in 150 ml Äthyläther 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.

11 g des obigen Zwischenproduktes werden auf einem Dampfbad 16 Stunden mit 20 ml Dimethylformamidmethylacetal erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Vakuum zur Trockne eingedampft, worauf man den Rückstand in 150 ml Äthanol aufnimmt.

B) Cyclisierung

Es werden 10 g Methylamin-hydrochlorid und 20 ml 40prozentiges wässriges Methylamin zugesetzt, und das Gemisch wird dann über Nacht bei Rückflusstemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend unter Vakuum eingedampft, wodurch man ein Öl erhält. Das Öl wird in Chloroform aufgenommen, und die erhaltene Lösung wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum zurückbleibende Rückstand wird mit Äthyläther behandelt. Durch Filtrieren des Äthyläthers erhält man 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, das bei 153 bis 155 °C schmilzt.

Beispiel 3

A) Herstellung des Ausgangsmateriales

45 28 g 1-(3-Trifluormethylphenyl)-3-phenyl-2-propanon, werden mit 12 Dimethylformamidmethylacetal vermischt, und das Ganze wird dann unter einer Falle auf dem Dampfbad erhitzt, wobei das während der Umsetzung entstehende Äthanol gleichzeitig entfernt wird. Es wird über Nacht weiter erhitzt, worauf man das Reaktionsgemisch zu einem Öl eindampft, das vorwiegend aus einem Gemisch aus 1-Dimethylamino-4-phenyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on und 1-Dimethylamino-2-phenyl-4-(3-trifluormethylphenyl)-1-buten-3-on besteht.

55 5 g des obigen Zwischenproduktes werden mit Äthylformiat in Gegenwart von Natriummethoxid nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren formyliert. Man erhielt dabei das entsprechende Ausgangsmaterial der Formel IV.

B) Cyclisierung:

Das so erhaltene Ausgangsprodukt wurde unter Verwendung von Methylamin nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren cyclisiert, wobei man dann das 1-Methyl-3,5-bis-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon erhielt, das einen Schmelzpunkt von 152 bis 154 °C aufwies.

Nach dem in den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Cyclisierungsverfahren wurden die in den folgenden Beispielen genannten Pyridone hergestellt:

Beispiel 4

3-Phenyl-1-(2,2,2-trifluoräthyl)-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, NMR: bei 256 CPS zentriertes Quartett, bei 420 bis 468 CPS aromatische Protonen.

Beispiel 5

3-(3-Bromphenyl)-5-(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 192 °C.

Beispiel 6

3-(3-Chlorphenyl)-5-(4-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 170 bis 172 °C.

Beispiel 7

3-(2-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 152 bis 154 °C.

Beispiel 8

3-(2-Chlorphenyl)-5-(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 160 bis 161 °C.

Beispiel 9

3-(3-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 113 bis 115 °C.

Beispiel 10

3-(4-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 153 bis 155 °C.

Beispiel 11

1-Allyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 107 bis 109 °C.

Beispiel 12

3-(4-Isopropylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 159 °C.

Beispiel 13

3-(2-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 191 bis 193 °C.

Beispiel 14

3-(3-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 94 bis 96 °C.

Beispiel 15

3-(4-Fluorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 133 bis 134 °C.

Beispiel 16

3-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 162 bis 165 °C.

Beispiel 17

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.

Nach dem ähnlichen Verfahren wie oben werden auch die im folgenden angeführten Verbindungen hergestellt. Die Herstellung der Verbindungen der Beispiele 17 und 18 erfolgt durch Oxydation der Verbindung von Beispiel 16 mit m-Chlorperbenzoesäure.

Beispiel 18

1-Methyl-3-phenyl-5-(4-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 164 bis 166 °C.

Beispiel 19

3-(3-Benzyloxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, das bei 158 bis 160 °C schmilzt.

Beispiel 20

1-Methyl-3-phenyl-5-(2-thienyl)-4-(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 147 bis 148 °C.

Beispiel 21

3-(3-Isobutylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Dubletts bei 54 und 117 CPS, ein Septett bei 113 CPS, aromatische Protonen bei 420 bis 460 CPS.

Beispiel 22

1-Methyl-3-(3-nitrophenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 135 bis 136,5 °C.

Beispiel 23

3-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon erhält, das durch Infrarotanalyse sowie magnetische Kernresonanzmessung identifiziert wird.

Beispiel 24

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 wird. Bei der Mikroelementaranalyse erhält man folgende Daten:

	berechnet	gefunden
³⁰ C	66,68%	66,84%
H	3,83	4,05
N	4,09	4,01

Beispiel 25

3,5-Diphenyl-1-äthyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 171 °C.

Beispiel 26

1-Allyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 174 °C.

Beispiel 27

3,5-Diphenyl-1-isopropyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 152 °C.

Beispiel 28

1-Cyanomethyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 221 bis 224 °C.

Beispiel 29

3,5-Diphenyl-1-propyl-4(1H)-pyridon, das bei 172 bis 174 °C schmilzt.

Beispiel 30

3,5-Diphenyl-1-methoxy-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 165 °C.

Beispiel 31

3-(3-Fluorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 133,5 °C.

Beispiel 32

3-(4-Bromphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 172 °C.

Beispiel 33

3-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 165 °C.

Beispiel 34

3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 172,5 °C.

Beispiel 35

3-(4-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 141,5 °C.

Beispiel 36

1-Methyl-3-(1-naphthyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Maxima im NMR bei 204 und 483 CPS, aromatische Protonen bei 430 bis 470 CPS.

Beispiel 37

3,5-Bis(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 164 bis 167 °C.

Beispiel 38

1-Methyl-3-(3-methylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon (Komplex mit 0,5 Mol Benzol), Schmelzpunkt 79,5 °C.

Beispiel 39

1-Methyl-3-(4-methylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 144,5 °C.

Beispiel 40

1-Methyl-3-(2-methylphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 133 und 201 CPS, aromatische Protonen bei 420 bis 440 sowie 442 bis 460 CPS.

Beispiel 41

3-(4-Fluorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 166 °C.

Beispiel 42

1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 152 bis 156 °C.

Beispiel 43

3-(3-Methoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 200 und 220 CPS, aromatische Protonen bei 420 bis 440 sowie 442 bis 460 CPS.

Beispiel 44

3-(3,4-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 166,5 °C.

Beispiel 45

3-(2,5-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 155,5 °C.

Beispiel 46

3-(2-Chlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 145 °C.

Beispiel 47

3,5-Bis(3-fluorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 149 bis 151 °C.

Beispiel 48

3-(3-Chlorphenyl)-5-(3-fluorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 145 bis 146 °C.

Beispiel 49

3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 131 bis 135 °C.

Beispiel 50

3,5-Bis(3-bromphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 216,5 °C.

5

Beispiel 51

3-(3-Bromphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 172 °C.

Beispiel 52

3-(2-Fluorphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 165 °C

10

Beispiel 53

3-(3-Bromphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 151 bis 153 °C.

15

Beispiel 54

1-(1-Carboxyäthyl)-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 236 bis 237 °C.

20

Beispiel 55

1-Dimethylamino-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 143 °C.

25

Beispiel 56

1-Methyl-3-(2-naphthyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 101 bis 105 °C.

Beispiel 57

1-Äthyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 98 bis 100 °C.

30

Beispiel 58

3-Phenyl-1-propyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Triplettmaxima im NMR bei 60 und 230 CPS und ein Sextuplett bei 114 CPS.

35

Beispiel 59

1-Methoxy-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, NMR-Maximum bei 248 CPS.

40

Beispiel 60

3-(3-Chlorphenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 133 bis 135 °C.

45

Beispiel 61

3-(4-Biphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 186 bis 190 °C.

Beispiel 62

3-(3-Biphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 186 bis 190 °C.

50

Beispiel 63

1-Methyl-3-phenyl-4(1H)-pyridon, das bei 123 bis 125 °C schmilzt.

55

Beispiel 64

3-Brom-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, das bei 195 bis 197 °C schmilzt.

60

Beispiel 65

1-Methyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 122 bis 123 °C.

65

Beispiel 66

3-(3-Carboxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon-hydrochlorid, Schmelzpunkt 266 bis 268 °C.

Beispiel 67

3-(3-Cyanophenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 164 bis 166 °C.

Beispiel 68

3-(3-Äthoxycarbonylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 167 bis 168 °C.

Beispiel 69

3,5-Bis(3-cyanophenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 322 bis 327 °C.

Beispiel 70

1-Methyl-3-phenyl-5-(3-thienyl)-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 204 und 495 CPS, aromatische Protonen bei 430 bis 460 CPS.

Beispiel 71

3-Cyano-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, das bei 209 bis 210 °C schmilzt.

Beispiel 72

1,3-Dimethyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 130 bis 131 °C.

Beispiel 73

1,3-Dimethyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 111 bis 113 °C.

Beispiel 74

3-(3-Chlorphenyl)-1,5-dimethyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 143 bis 143,5 °C.

Beispiel 75

3-Äthyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 95,5 bis 96,5 °C.

Beispiel 76

3-Cyclohexyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 174 bis 175 °C.

Beispiel 77

3-Isopropyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 98,5 bis 99,5 °C.

Beispiel 78

3-Hexyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 89,5 bis 90,5 °C.

Beispiel 79

3-Benzyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 98 bis 100 °C.

Beispiel 80

3-Butyl-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 82,5 bis 84 °C.

Beispiel 81

3-(3-Cyclohexenyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 194 bis 195 °C.

Beispiel 82

1-Methyl-3-propyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 45 bis 47 °C.

Beispiel 83

1-Methyl-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 212 bis 214 °C.

Beispiel 84

3,5-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 182 bis 184 °C.

Beispiel 85

3-Äthoxycarbonyl-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 107 bis 108 °C.

Beispiel 86

3-(2-Furyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 191 bis 192 °C.

Beispiel 87

3-Cyano-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 228 bis 229 °C.

Beispiel 88

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 154 bis 157 °C.

Beispiel 89

3-(3,4-Dibromcyclohexyl)-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon-hydrobromid, Schmelzpunkt 196 bis 198 °C.

Beispiel 90

3-(3-Isopropenylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Maxima bei 125, 214, 302 und 327 CPS, aromatische Protonen bei 420 bis 470 CPS

Beispiel 91

3-(3-Äthylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 135 bis 137 °C.

Beispiel 92

3-(3-Hexylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 93 bis 95 °C

Beispiel 93

3-(4-Äthylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 143 bis 145 °C.

Beispiel 94

3-(3-Cyclohexylmethylphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 147 bis 148 °C.

Beispiel 95

1-Methyl-3-phenyl-5-benzylthio-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 155 bis 157 °C.

Beispiel 96

1-Methyl-3-phenyl-5-phenylthio-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 164 bis 165 °C.

Beispiel 97

1-Methyl-3-phenoxy-5-phenyl-4(1H)-pyridon, Schmelzpunkt 176 bis 177 °C.

Beispiel 98

3-(3-Äthoxyphenyl)-1-methyl-5-phenyl-4(1H)-pyridon, das bei 133 bis 135 °C schmilzt.

Beispiel 99

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

Beispiel 100

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

Beispiel 101

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

Beispiel 102

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

Beispiel 103

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

Beispiel 104

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

Beispiel 105

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

Beispiel 106

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

Beispiel 107

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.

Beispiel 108

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

Beispiel 109

1-Methyl-3-(3-phenoxyphenyl)-5-phenyl-4(1H)-pyridon, NMR-Maximum bei 214 CPS, aromatische Protonen bei 410 bis 470 CPS

*Beispiel 110**A) Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV:*

Es wird ein Ameisensäure-ester-material als Aminoformylierungsmittel zur Herstellung des Ausgangsproduktes der Formel IV verwendet.

15 g 1-Phenyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2-propanon werden bei Eisbadtemperatur zu einer Äthylätherlösung von 70 g (tert.-Butoxy)-di(dimethylamino)methan gegeben. Das Gemisch wird zum Verdampfen des Äthers erwärmt und dann zwei Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden anschliessend unter Vakuum abgedampft, wobei man als Rückstand das entsprechende Ausgangsmaterial der Formel IV erhält.

B) Cyclisierung:

Die Cyclisierung wird durchgeführt, indem man den unter A) gewonnenen Rückstand mit 15 g Methylamin-hydrochlorid, 40 ml an 40%igem wässrigem Methylamin und 200 ml Äthanol 5 vermischt. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend 6 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt und dann zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und mit Methylchlorid extrahiert. Die organische Schicht wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und über eine Silicagelsäule mit Äthylacetat: Benzol chromatographiert. Durch Auffangen und Eindampfen der produktthaltigen Fraktionen erhält man 0,9 g 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon, das bei 152 bis 156 °C schmilzt.

15

*Beispiel 111**A) Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV:*

In diesem Falle wird ein Formiminiumhalogenid als Aminoformylierungsmittel zur Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel IV verwendet.

20

Zu diesem Zweck wird das zur Aminoformylierung benötigte Reagens hergestellt durch tropfenweise Zugabe von 30 g Dimethylformamid zu 20 g. Phosgen in 150 ml Chloroform bei einer Temperatur von 0 °C. Anschliessend werden 10 g 1,3-Bis(3-chlorphenyl)-2-propanon in 50 ml Chloroform zuge- 25 setzt. Das Gemisch wird 3 Stunden gerührt und dann mit 50 ml 40-prozentigem wässrigem Methylamin versetzt.

B) Cyclisierung:

30

Nach Verdampfen des Chloroforms aus dem Gemisch das gemäss A) erhalten wurde, werden 200 ml Äthanol und 50 ml weiteres 40-prozentiges wässriges Methylamin zuge- 35 setzt. Hierauf wird das Gemisch über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Am Morgen extrahiert man das Produkt in der im obigen Beispiel beschriebenen Weise und chromatographiert das Ganze über eine Silicagelsäule mit Äthylacetat, das zunehmend grösser werdende Mengen Methanol enthält. Hierbei erhält man als Produkt 0,85 g 3,5-Bis-(3-chlorphenyl)-1-methyl-4(1H)-pyridon, das bei 164 bis 167 °C schmilzt.

40

Beispiel 112

1-Methyl-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon-hydrojodid, Schmelzpunkt 110 °C.

45

Beispiel 113

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

Beispiel 114

50

Herstellung des 3,5-Diphenyl-1-hydroxy-4(1H)-pyridones.

Das im Titel genannte Produkt, welches der Formel Ia entspricht, wobei R eine Hydroxygruppe ist, wurde nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt, indem man Hydroxylamin als Cyclisierungsmittel verwendete.

55

Beispiel 115

Anhand dieses Beispiels wird die Herstellung von Verbindungen der Formel V erläutert, in welchen der Rest R' ein Acetoxyrest ist.

60

2,4 g des gemäss Beispiel 114 hergestellten 3,5-Diphenyl-1-hydroxy-4(1H)-pyridones werden mit 25 ml Essigsäureanhydrid vermischt und das Gemisch etwa 1 Stunde auf dem Dampfbad erhitzt. Anschliessend werden die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum verdampft, worauf man den Rückstand mit Benzol wäscht, und dann zuerst aus Benzol und anschliessend aus Chloroform-Hexan umkristallisiert. Hierbei erhält man 2,1 g 1-Acetoxy-3,5-diphenyl-4(1H)-pyridon, das bei 197 bis 199 °C schmilzt.

Beispiel 116

Durch Acetylierung der entsprechenden 1-Hydroxyverbindung nach dem in Beispiel 115 beschriebenen Verfahren wurde das 1-Acetoxy-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyridon hergestellt. Die Ausbeute betrug 5% und der Schmelzpunkt dieses Produktes war 232 bis 235 °C.

Beispiel 117

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

Das gemäss Beispiel 112 hergestellte Hydrojodid oder das gemäss Beispiel 113 hergestellte Hydrochlorid wurde in die freie Base, nämlich das 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridon umgewandelt.

10 g dieses 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 3,5-Diphenyl-1-methyl-4(1H)-pyridothion, das bei 168 bis 171 °C schmilzt.

Beispiel 118

Nach dem in Beispiel 117 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 5 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)-10 4(1H)-pyridothion, Schmelzpunkt 193–195 °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)-pyri-15 dothion, Schmelzpunkt 127 bis 131 °C, Ausbeute 40%,
- 3-Äthylthio-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyri- dothion, Schmelzpunkt 136 bis 138 °C, Ausbeute beträgt 55%,
- 3-Äthoxy-1-methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyrido- thion, Schmelzpunkt 153 bis 155 °C, Ausbeute 5%,
- 20 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%,
- 25 1-Methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4(1H)-pyrido- thion, Schmelzpunkt 210 °C, Ausbeute 70%.