

(19)



(10) **LT 3672 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3672**

(21) Paraiškos numeris: **IP1426**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 10 28**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 05 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 01 25**

(60) SU duomenys: **SU 5001538, 1991 09 16**

(31,32,33) Prioritetas: **8724252, 1987 10 15, GB**

(72) Išradėjas:

John Martin Clough, GB

Christopher Richard Ayles Godfrey, GB

Stephen Paul Heaney, GB

Kenneth Anderton, GB

(73) Patent savininkas:

**IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, Imperial Chemical House, Millbank, London
SW1P 3JF, GB**

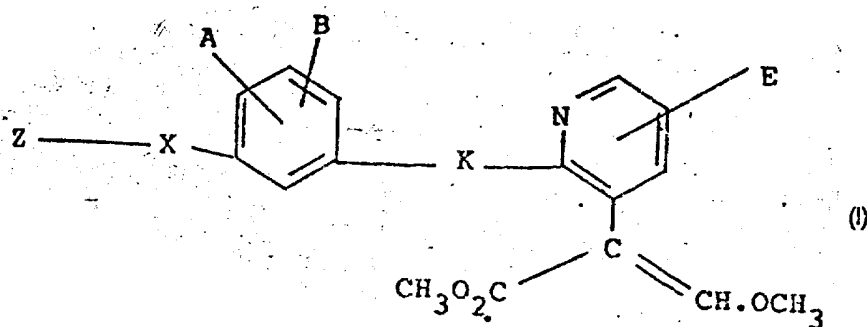
(74) Patentinis patikėtinis:

**Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT**

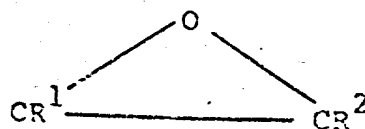
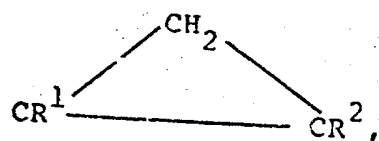
(54) Pavadinimas:
Fungicidai

(57) Referatas:

Fungicidiniai junginiai, kurių formulė (I)



ir jų stereoizomerai, kur
 K yra deguonis arba siera;
 Z yra galimai pakeistas arilas arba galimai pakeistas heteroarilas;
 X yra O, S(O)_n, NR⁴, CR¹R², CHR⁵, CO, CR¹(OR²), C=CR¹R², CHR¹CH², CR¹=CR², CHR¹CR²=CH, C=C,
 OCHR¹, CHR¹O, OCHR¹O, S(O)_nCHR¹, S(O)_nCHR¹O, CHR¹S(O)_n, CHR¹OSO₂, NR¹CHR¹, CHR¹NH⁴, CO₂, O₂C,
 SO₂O, OSO₂, CO.CO, COCHR¹, COCHR¹O, CHR¹CO, CHOH.CHR¹, CHR¹.CHOH,



CONR⁴, OCONR⁴, NR⁴CO, CSNR⁴, OCS.NR⁴, SCO.NR⁴, NR⁴CO₂, NR⁴CS, NR⁴CSO, NR⁴COS, NR⁴CONR⁴,
 S(O)_nNR⁴, NR⁴S(O)_n, CS₂, S₂C, CO.S, SCO, N=N, N=CR¹, CR¹=N, CHR¹CHR²CH(OH), CHR¹OCO, CHR¹SCO,
 CHR¹NR⁴CO, CHR¹NR⁴COR⁴, CHR¹CHR²CO, O.N=CR¹, CHR¹O.N=CR², COOCR¹R², CHR¹CHR²CHR³,
 OCHR¹CHR², (CH₂)_mO, CHR¹OCHR², CHR¹CHR²O, OCHR¹CHR²O, S(O)_nCHR¹CHR², CHR¹S(O)_nCHR²,
 CHR¹CHR²3(O)_n, CR¹=NNR⁴, NR⁴N=CR¹, CHR¹CONR², CHR¹OCO, NR², CH=CHCH₂O, COCHR¹CHR²O arba
 (R⁵)₂P⁺CHR²Q⁻;

A, B ir E, kurie gali būti tokie patys arba skirtingi, yra H halogenas, oksis, C₁₋₄ alkilas, C₁₋₄ alkoksi, C₁₋₄
 halogenalkilas, C₁₋₄ halogenalkoksi, C₁₋₄ lakilkarbonilas, C₁₋₄ alkoksikarbonilas, fenoksi, nitro arba ciano;
 R¹, R² ir R³, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra H,
 C₁₋₄ alkilas arba fenilas;

R⁴ yra H, C₁₋₄ alkilas arba COR¹;

R⁵ yra galimai pakeistas fenilas;

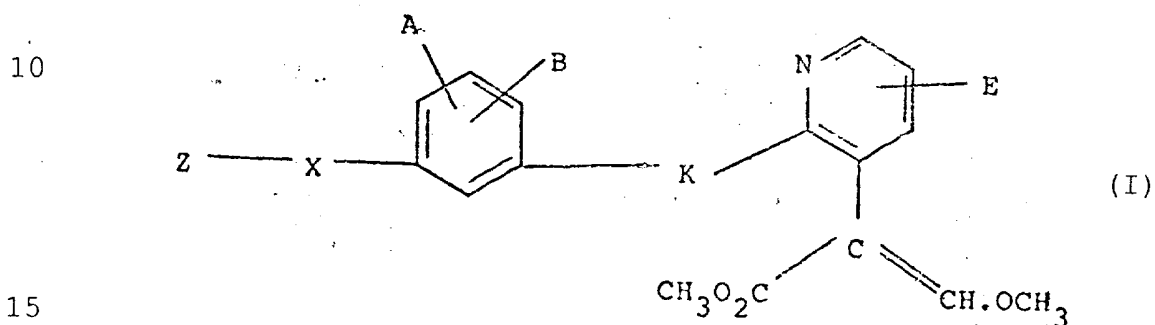
Q⁻ yra halogeno anijonas;

n yra 0, 1 arba 2, o

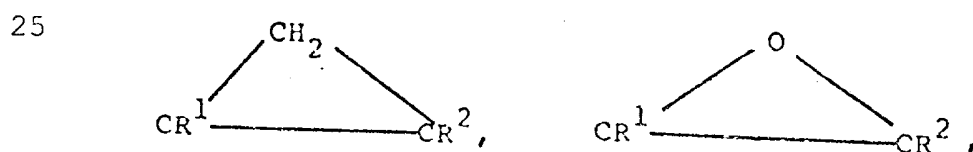
m yra 3, 4 arba 5.

Šis išradimas skirtas akrilo rūgšties dariniams, kaip fungicidams, jų gavimo būdams ir fungicidinėms kompozicijoms jų pagrindu, o taip pat minėtų darinių pritaikymu kovai prieš grybelius, ypač prieš grybelines augalų ligas.

Šiame išradime pateikiamas (I) formulės junginys:



ir jo stereoizomerai, kur K - deguonis arba siera; Z - galimai pakeistas arilas arba galimai pakeistas heteroarilas; X yra $O, S(O)_n, NR^4, CR^1R^2, CHR^5, CO, CR^1(OR^2), C=CR^1R^2, CHR^1CHR^2, CR^1=CR^2, CHR^1CR^2=CH, C\equiv C, OCHR^1, CHR^1O, OCHR^1O, S(O)_nCHR^1, S(O)_nCHR^1O, CHR^1S(O)_n, CHR^1OSO_2, NR^4CHR^1, CHR^1NR^4, CO_2, O_2C, SO_2O, OSO_2, CO.CO, COCHR^1, COCHR^1O, CHR^1CO, CHOH.CHR^1, CHR^1.CHOH,$



30 $CONR^4, OCONR^4, NR^4CO, CSNR^4, OGS.NR^4, SCO.NR^4, NR^4CO_2, NR^4CS, NR^4CSO, NR^4COS, NR^4CONR^4, S(O)_nNR^4, NR^4S(O)_n, CS_2, S_2C, CO.S, SCO, N=N, N=CR^1, CR^1=N, CHR^1CHR^2CH(OH), CHR^1OCO, CHR^1SCO, CHR^1NR^4CO, CHR^1NR^4COR^4, CHR^1CHR^2CO, O.N=CR^1, CHR^1O.N=CR^2, CO.OCR^1R^2, CHR^1CHR^2CHR^3, OCHR^1CHR^2,$

35 $(CH_2)_mO, CHR^1OCHR^2, CHR^1CHR^2O, OCHR^1CHR^2O, S(O)_nCHR^1CHR^2, CHR^1S(O)_nCHR^2, CHR^1CHR^2S(O)_n, CR^1=NNR^4, NR^4N=CR^1, CHR^1CONR^2, CHR^1OCO.NR^2, CH=CHCH_2O, COCHR^1CHR^2O,$ arba

- (R^5), $P^+CHR^2Q^-$, A, B ir E, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra H, oksis, halogenas, C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} halogenalkilas, C_{1-4} halogenalkoksi, C_{1-4} alkilkarbonilas, C_{1-4} alkoksikarbonilas, fenoksis, nitro arba ciano; R^1 , R^2 ir R^3 , kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra H, C_{1-4} alkilas arba fenilas; R^4 yra H, C_{1-4} alkilas arba COR^1 ; R^5 galimai pakeistas fenilas; Q – halogeno anijonas; $N=O$, 1 arba 2 ir $m=3, 4$ arba 5.
- Ypač geri yra tie junginiai, kuriuose $X=O$, OCH_2 , CH_2O ir SO_2O .
- Išradimo junginiai, turintys bent vieną dvigubą jungtį tarp anglies atomų, kartais gali būti gauti kaip geometrinių izomerų mišinys. Tačiau tokius mišinius galima išskirti į atskirus izomerus. Šis išradimas apima tokius izomerus ir jų mišinius visais santykiais, įskaitant tuos, kurie susideda iš esmės iš (Z)-izomero ir tuos, kuriuose daugiausia (E)-izomero.
- Individualūs izomerai, gaunami dėl nesimetriškai pakeistos propenoato grupės dvigubos jungties yra apibūdinami įprastais terminais "E" ir "Z". Šie terminai nustatyti pagal Kano-Ingoldo-Prelogo (Cahn-Ingold-Prelog) sistemą, pilnai aprašytą literatūroje (žiūrėti, pavyzdžiui, J. March, "Advanced Organic Chemistry" ("Organinės chemijos pasiekimai"), 3 leidimas, leidykla Wiley-Interscience, psl. 109 ir toliau).
- Fungicidinių požiūriu vienas izomeras paprastai yra aktyvesnis, negu kitas, aktyvesnio izomero $-CO_2CH_3$ ir $-OCH_3$ grupės paprastai yra skirtingose propenoato grupės alefininės jungties pusėse ((E)-izomeras). Šie izomerai sudaro šio išradimo pagrindą.
- (I) formulės junginio Z pakaitas yra galimai pakeistas arilu arba galimai pakeistas heteroarilu. Jei valen-

tingumas leidžia, kiekviena iš galimai pakeistų grupių - arilo arba heteroarilo - gali turėti iki 5 pakaitų. Terminas "arilas" apima ypač fenilą ir naftilą. Terminas "heteroarilas" apima 5- arba 6-nares heterociklines grupes, turinčias vieną arba daugiau kiekvieno iš O, S ir N (geriau S arba N) heteroatomų, sujungtas į benzoinio arba heteroaromatinio žiedo sistemas, ir, kiekvienu atveju, atitinkamus N-oksirus. Tokių 2 heteroarilo grupių pavyzdžiai apima: piridinilą, pirimidinilą, pirazinilą, piridazinilą; 1, 2, 3-, 1, 2, 4- ir 1, 3, 5-triazinilą; 1, 2, 4, 5-tetrazinilą, 1, 2, 3- ir 1, 2, 4-triazolilą, tienilą, furilą, pirolilą, tiazolilą, oksdiazolilą, chinolinilą, benztienilą, benzok-sazolilą, izochinolinilą, chinoksalinilą, benzotiazolilą ir, kur galima, atitinkamus N-oksirus. Pakaitai, kurie gali būti galimai pakeistose arilo ir heteroarilo dalyse, apima vieną arba daugiau iš šių: halogeno, oksimerkapto, C₁₋₄alkilo (ypač metilo ir etilo), C₂₋₄alkenilo (ypač alilo), C₂₋₄alkinilo (ypač propargilo), C₁₋₄alkoksi (ypač metoksi), C₂₋₄alkeniloksi (ypač alkoksi), C₂₋₄alkiniloksi (ypač propargiloksi), halogen (C₁₋₄)alkilo (ypač trifluormetilo), halogen (C₁₋₄)alkoksi (ypač trifluormetoksi), C₁₋₄alkiltio (ypač metiltio), oksis C₁₋₄alkilo, C₁₋₄alkoksi (C₁₋₄)alkilo, C₃₋₆cikloalkilo, C₃₋₆cikloalkil (C₁₋₄)alkilo, galimai pakeisto arilo (ypač galimai pakeisto fenilo), galimai pakeisto heteroarilo (ypač galimai pakeisto piridinilo arba pirimidinilo), galimai pakeisto ariloksi (ypač galimai pakeisto fenoksi), galimai pakeisto heteroariloksi (ypač galimai pakeisto piridiniloksi arba pirimidiniloksi), galimai pakeisto aril(C₁₋₄)alkilo (ypač galimai pakeisto benzilo), galimai pakeisto fenetilo ir galimai pakeisto fenil-n-propilo, kurioalkilo dalis galimai pakeista oksis, galimai pakeisto heteroaril(C₁₋₄)alkilo (ypač galimai pakeisto piridinil- arba pirimidinil (C₁₋₄)alkilo, galimai pakeisto aril(C₂₋₄)alkenilo (ypač galimai pakeisto feniletlenilo), galimai pakeisto heteroaril(C₁₋₄)alkenilo

(ypač galimai pakeisto piridiniletlenilo arba pirimidi-
 niletlenilo), galimai pakeisto aril(C₁₋₄)alkoksi (ypač
 galimai pakeisto benziloksi), galimai pakeisto hetero-
 aril(C₁₋₄)alkoksi (ypač galimai pakeisto piridinil- arba
 5 pirimidinil (C₁₋₄)alkoksi, galimai pakeisto ariloksi
 (C₁₋₄)alkilo (ypač fenoksimetilo), galimai pakeisto he-
 teroariloksi (C₁₋₄)alkilo (ypač galimai pakeisto piri-
 diniloksi- arba pirimidiniloksi (C₁₋₄)alkilo, aciloksi,
 10 įskaitant C₁₋₄alkanoiloksi (ypač acetiloksi) ir ben-
 zoiloksi, ciano, tiociano, nitro, -NR'R'', -NHCOR',
 -NHCONR'R'', CONR'R'', -OSO₂ R', -COOR', -COR', -CR'=NR'',
 arba -N=CR'R'', kur R' ir R'' yra nepriklausomai van-
 denilis, C₁₋₄alkilas, C₁₋₄alkoksi, C₁₋₄alkiltio, C₃₋₆ciklo-
 alkilas, C₃₋₆cikloalkil (C₁₋₄)alkilas, fenilas arba ben-
 15 zilas, fenilo ir benzilo grupės, galimai pakeistas
 halogenu, C₁₋₄alkilu arba C₁₋₄alkoksi.

Pakaitai, kurių gali būti bet kurių iš aukščiau nu-
 rodytų pakaitų arilo arba heteroarilo žieduose, o taip
 20 pat R⁵ fenilo žiede apima vieną ar daugiau iš šių
 grupių: halo, oksi, merkaptio, C₁₋₄alkilo, C₂₋₄alkenilo,
 C₂₋₄alkinilo, C₁₋₄alkoksi, C₂₋₄alkeniloksi, C₂₋₄alkinilok-
 si, halogen(C₁₋₄)alkilo, halogen(C₁₋₄)alkoksi, C₁₋₄al-
 kiltio, oksi(C₁₋₄)alkilo, C₁₋₄alkoksi(C₁₋₄)alkilo, C₃₋₆cik-
 25 loalkilo, C₃₋₆cikloalkil(C₁₋₄)alkilo, alkanoiloksi, benzi-
 loksi, ciano, tiocianato, nitro, -NR'R'', -NHCOR',
 -NHCONR'R'', -CONR'R'', -COOR', OSO₂ R', -SO₂ R', -COR',
 -CR'=NR'' arba -N=CR'R'', kur R' ir R'' yra pažymėti
 aukščiau.

30

Jeigu bet kuris iš A, B ir E pakaitų yra C₁₋₄alkilas
 arba C₁₋₄alkoksi, alkilo dalis gali būti tiesios ar
 šakotos grandinės, tai yra, ta dalis gali būti metilas,
 etilas, n- arba izo-propilas arba n-, sek-, izo- arba
 35 tret-butilas. Kitos C₁₋₄alkilo ir C₁₋₄alkoksi nuorodos
 yra tos pačios. C₂₋₄alkenilo grupės gali būti tiesios
 arba šakotos grandinės ir ten, kur tinka, gali būti

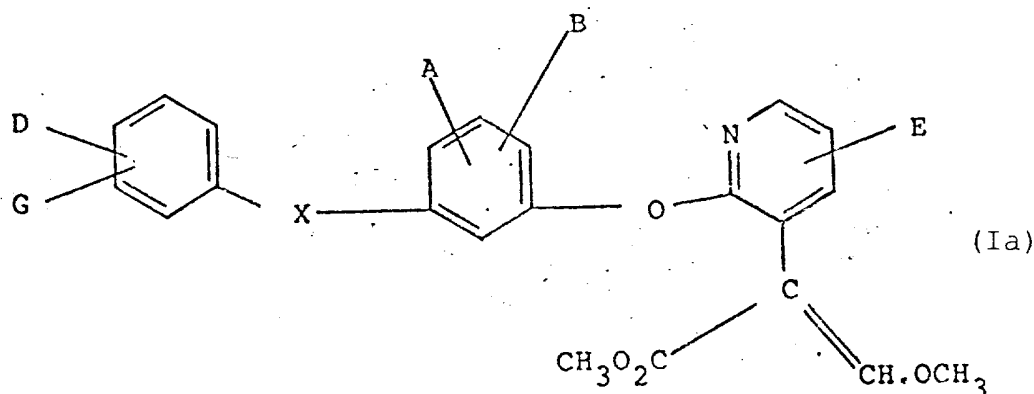
(E)- arba (Z)- konfigūracijos. Tokių grupių pavyzdžiai apima: vinilą, alilą, $-C(CH_3) : CH_2$, ir (E)- ir (Z)-krotilą.

5 Geriau, kai A ir B pakaitai yra 4- ir 5- fenilo žiedo pozicijose, o E pakaitas geriau yra maža grupė arba vienas atomas kaip vandenilis arba halogenas. Paprasčiau, E ir vienas arba abu iš A ir B turi būti vandenilis.

10

Pagal vieną iš išradimo aspektų, pateikiamas (Ia) formulės junginys:

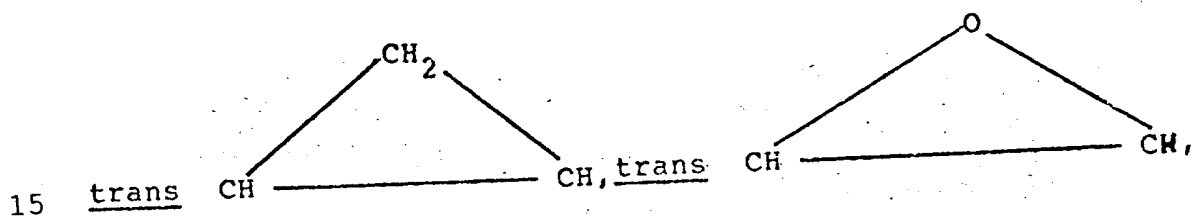
15



20

kur X yra O, $S(O)_n$, kuriuose N yra O, 1 arba 2, NH, NCH₃, NCH₂CH₃, NCOCH₃NCH(CH₃)₂, CH₂, CH(CH₃), C(CH₃)₂, CO, C=CH₂, C=C(CH₃)₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH₂CH(CH₃), (E)-CH=CH, (Z)-CH=CH, (E)-C(CH₃)=C(CH₃), C≡C, OCH₂, OCH(CH₃), (CH₂)_pO, kur p yra nuo 1 iki 5, CH(CH₃)O, SCH₂, SCH(CH₃), S(O)CH₂, S(O)CH(CH₃), S(O)₂CH₂, S(O)₂CH(CH₃), CH₂ S, CH(CH₃)S, CH₂S(O), CH(CH₃)S(O), CH₂S(O)₂, CH(CH₃)S(O)₂, NHCH₂, N(CH₃)CH₂, N(COCH₃)CH₂, NHCH(CH₃), N(CH₃)CH(CH₃), N(COCH₃)CH(CH₃), CH₂NH, CH₂N(CH₃), CH₂N(COCH₃), CH(CH₃)NH, CH(CH₃)N(CH₃), CH(CH₃)N(COCH₃), CO₂, O₂C, SO₂O, OSO₂, CO.CO, COCH₂, COCH(CH₃), CH₂CO, CH(CH₃)CO, CH(OH)CH₂, CH(OH)CH(CH₃), CH₂CH(OH), CH(CH₃)CH(OH), CONH, CON(CH₃), CON(CH₂CH₂CH₃), CON(CHO), CON(COCH₃), NHCO, N(CH₃)CO, N(CH₂CH₃)CO, N(CHO)CO,

- 5 N(COCH₃)CO, CSN(CH₃), CSNH, NHCS, N(CH₃)CS, SO₂NH,
SO₂N(CH₃), NHSO₂, N(CH₃)SO₂, N(CH₂CH₃)SO₂, CS₂, S₂C, COS,
SCO, (E)-N=N, (E)-N=CH, (E)-N=C(CH₃), (E)-CH₂=N, (E)-
C(CH₃)=N, CH₂CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃)CH₂,
10 CH₂CH₂CH(CH₃), OCH₂CH₂, CH₂OCH₂, SCH₂CH₂, S(O)CH₂CH₂,
S(O)₂CH₂CH₂, CH₂SCH₂, CH₂S(O)CH₂, CH₂S(O)₂CH₂, CH₂CH₂S,
CH₂CH₂S(O), CH₂CH₂S(O)₂, (E)-CH=NNH, (E)-C(CH₃)=NNH,
(E)-CH=NN(CH₃), (E)-NHN=CH, (E)-NHN=C(CH₃), (E)-N(CH₃)N=CH,
CH₂CONH, CH(CH₃)CON(CH₃), CH(CH₃)CON(CH₃), (E)-CH=CHCH₂O,
15 COCH₂CH₂O.



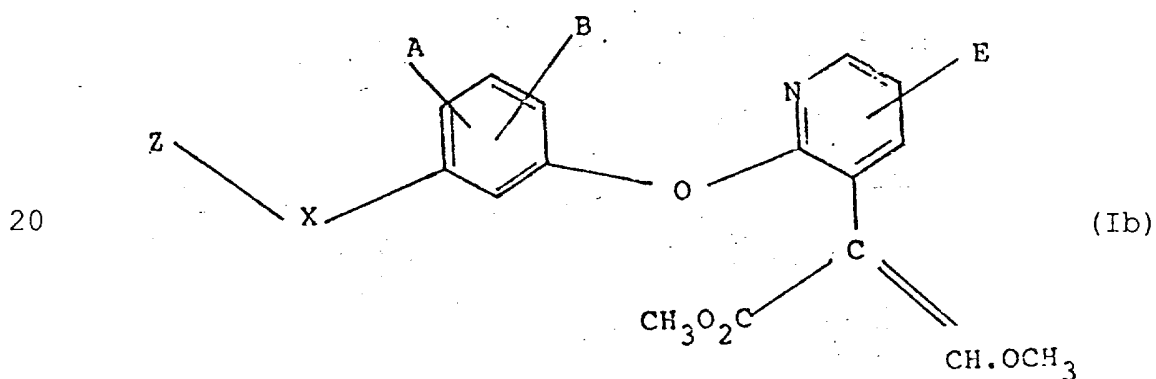
- 20 CH(C₆H₅), COCH₂O, CH(OH), CH₂CH₂, (C₆H₅)₂ P⁺CH₂BR⁻, CH₂OCO,
CH₂NHCO, CH₂SCO, OCH₂O, OCH₂CH₂O, S(O)CH₂O, COCH(CH₃)O,
(E)-CH₂ON=CH, (Z)-CH₂ON=CH, CH₂CH₂CH(OH), (E)-CH₂CH=CH,
C(CH₃)(OH), CH₂OSO₂, CH₂NHCO.NH, OCO.NH, NHCO.NH arba
CH₂OCO.NH; A yra H, oksis, halogenas, C₁₋₄alkilas, C₁₋₄al-
koksis, trifluormetilas, nitro, ciano, acetilas arba fe-
noksis; B ir E yra H arba halogenas; D yra H, oksis,
25 halogenas, C₁₋₄alkilas, C₁₋₄alkoksis, nitro, ciano, halo-
gen (C₁₋₄)alkilas (ypač trifluormetilas), halogen (C₁₋₄)al-
koksis (ypač trifluormetoksis), fenilas, fenoksis, NHCOR⁶,
NHCO₂R⁶, NR⁷R⁸, CO₂R⁷, kur R⁶ yra C₁₋₄alkas (ypač metilas)
arba fenilas, o R⁷ ir R⁸ yra nepriklausomai H arba
30 C₁₋₄alkilas, arba CH₃O₂C.C=CH.OCH₃; ir G yra H, haloge-
nas, C₁₋₄alkilas, C₁₋₄alkoksis arba nitro, arba D ir G,
kai jie gretimi, sudaro benzolo arba piridino žiedą.

- 35 Konkrečiau, pateikiamas (Ia) formulės junginys, kur X
yra O, OCH₂, CH₂O, CH(OH), arba SO₂O; A yra H, oksis,
halogenas, C₁₋₄alkilas, C₁₋₄alkoksis, trifluormetilas,
nitro, ciano, acetilas arba fenoksis; B ir E yra H arba

halogenas; D yra H, oksis, halogenas, C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi, nitro, ciano, halogen (C_{1-4})alkoksi (ypač trifluormetilas), halogen (C_{1-4})alkoksi (ypač trifluormetoksi), fenilas, fenoksi, $NHCO_2R^6$, $NHSO_2R^6$, NR^7R^8 arba CO_2R^7 , kur R^6 yra C_{1-4} alkilas (ypač metilas) arba fenilas, o R^7 ir R^8 yra nepriklausomai H arba C_{1-4} alkilas; ir G yra H, halogenas, C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi arba nitro. Ypač geri yra tie (Ia) formulės junginiai, kur X yra O, OCH_2 , CH_2O arba SO_2O ; D yra H, halogenas, C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi, nitro, ciano arba amino; o A, B, E ir G visi yra H.

Pagal kitą išradimo aspektą pateikiami (Ib) formulės junginiai:

15



25

kur Z yra piridinilas, pirimidinilas, triazinilas, pirazinilas, piridazinilas, chinolinilas, benzoksazolilas, benztiazolilas, tienilas, chinoksalinilas, tiazolilas, izochinolinilas, chnazolinilas, purinilas, oksazolilas, tiadiazolilas, furilas, pirolilas arba tienopirimidinilas, kiekvienas galimai pakeistas halogenu, C_{1-4} alkilu, C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} alkiltio, halogen (C_{1-4})alkilu (ypač trifluormetilu), ciano, nitro, SO_2R^6 , $COOR^7$, fenilu, fenoksi, C_{1-4} alkanoilu ir $CONR^7R^8$, kur R^6 yra C_{1-4} alkilas, o R^7 ir R^8 yra nepriklausomai H arba C_{1-4} alkilas, ir jo N-oksida; X yra O, S, NH, $N(CH_3)$, SO_2O , CH_2 , CH_2CH_2 , OCH_2 , CH_2O , $CH(OH)$, CONH arba CO; A ir B

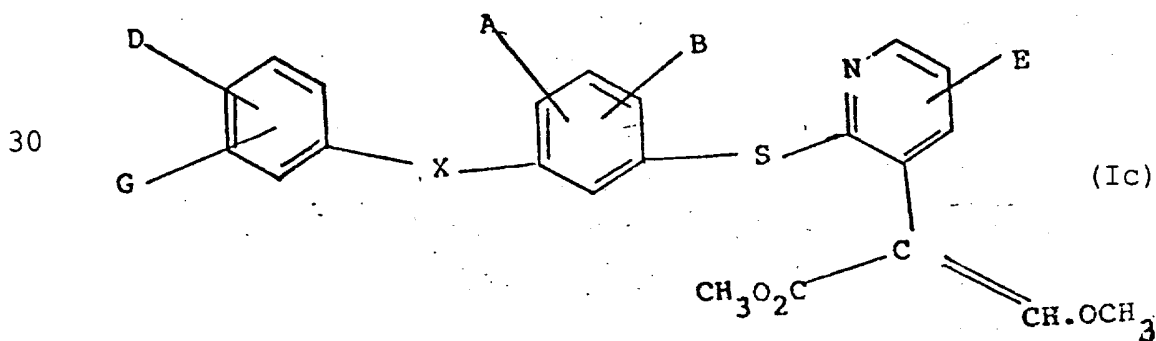
nepriklausomai yra H, halogenas, C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi, ciano, nitro, halogen (C_{1-4})alkilas (ypač trifluormetilas) arba halogen (C_{1-4})alkoksi (ypač trifluormetoksi); o E yra H arba halogenas.

5

Konkrečiau, pateikiami (Ib) formulės junginiai, kur X yra O, OCH_2 , CH_2O , $CH(OH)$ arba SO_2O ; Z yra piridinilas, pirimidinilas arba tiazolilas, kiekvienas galimai pakeistas halogenu, C_{1-4} alkilu, C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} alkiltio, halogen (C_{1-4})alkilu (ypač trifluormetilu), ciano, nitro, SO_2R^6 , $COOR^7$, fenilu, fenoksi, C_{1-4} alkanoilu ir $CONR^7R^8$, kur R^6 yra C_{1-4} alkilas, o R^7 ir R^8 nepriklausomai yra H, halogenas, C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi, ciano, nitro, halogen (C_{1-4})alkilas (ypač trifluormetilas) arba halogen (C_{1-4})alkoksi (ypač trifluormetoksi); ir E yra H arba halogenas.

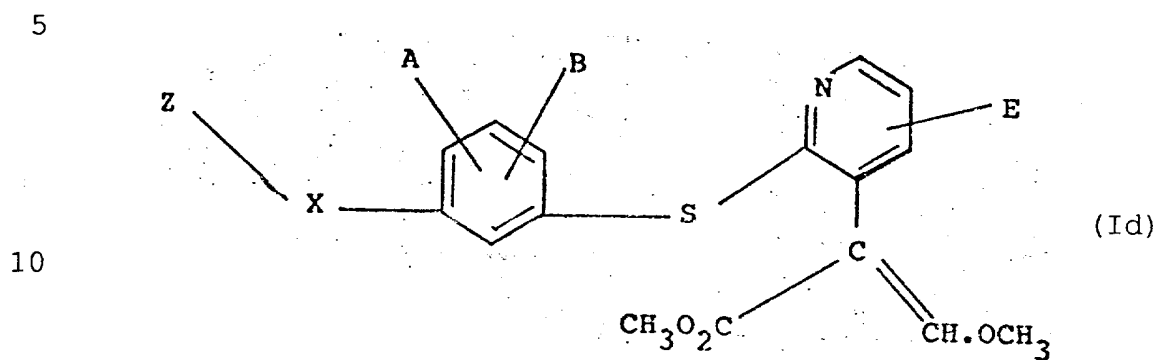
Ypatingai idomūs yra tie (Ib) formulės junginiai, kur X yra O arba OCH_2 ; Z yra piridin-2-ilas, pirimidin-2-ilas, pirimidin-4-ilas arba tiazol-2-ilas, kiekvienas nepriklausomai pakeistas halogenu, ciano, nitro arba SO_2R^6 , kur R^6 yra C_{1-4} alkilas; o A, B ir E visi yra H.

Pagal dar vieną iš išradimo aspektų pateikiami (Ic) formulės junginiai:



kur X, A, B, D, E ir G yra pažymėti (Ia) formulėje.

Pagal dar vieną iš išradimo aspektų pateikiami (Id) formulės junginiai:



15

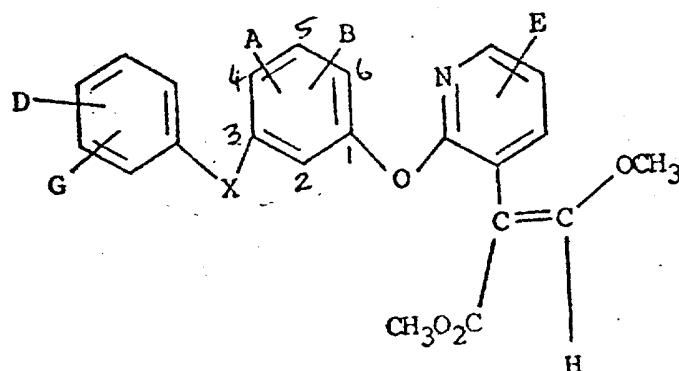
kur Z, X, A, B ir E yra pažymėti (Ib) formulėje.

Išradimas paaiškinamas junginiais, užrašytais 1, 2, 3 ir 4 lentelėse. Visose 1, 2, 3 ir 4 lentelėse metil-3-metoksipropenoato grupė yra (E)-konfigūracijos.

20

1 lentelė

5



10

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp. (°C)
1.	S	H	H	H	H	H		
2.	SO	H	H	H	H	H		
3.	SO ₂	H	H	H	H	H		
4.	NH	H	H	H	H	H		
5.	NCH ₃	H	H	H	H	H		
6.	NCH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H		
7.	NCOCH ₃	H	H	H	H	H		
8.	NCH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
9.	CH ₂	H	H	H	H	H		
10.	CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
11.	C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
12.	CO	H	H	H	H	H		
13.	C:CH ₂	H	H	H	H	H		
14.	C:C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
15.	CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
16.	CH(CH ₃)CH ₂	H	H	H	H	H		
17.	CH ₂ CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp. (°C)
18.	(E)-CH:CH	H	H	H	H	H		
19.	(E)-C(CH ₃):C(CH ₃)	H	H	H	H	H		
20.	C:C	H	H	H	H	H		
21.	OCH ₂	H	H	H	H	H	7.58	Derva
22.	OCH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
23.	CH ₂ O	H	H	H	H	H	7.58	119-122
24.	CH(CH ₃)O	H	H	H	H	H		
25.	SCH ₂	H	H	H	H	H		
26.	SCH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
27.	S(O)CH ₂	H	H	H	H	H		
28.	S(O)CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
29.	S(O) ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
30.	S(O) ₂ CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
31.	CH ₂ S	H	H	H	H	H		
32.	CH(CH ₃)S	H	H	H	H	H		
33.	CH ₂ S(O)	H	H	H	H	H		
34.	CH(CH ₃)S(O)	H	H	H	H	H		
35.	CH ₂ S(O) ₂	H	H	H	H	H		
36.	CH(CH ₃)S(O) ₂	H	H	H	H	H		
37.	NHCH ₂	H	H	H	H	H		
38.	N(CH ₃)CH ₂	H	H	H	H	H		
39.	N(COCH ₃)CH ₂	H	H	H	H	H		
40.	NHCH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
41.	N(CH ₃)CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
42.	$N(COCH_3)CH(CH_3)$	H	H	H	H	H		
43.	CH_2NH	H	H	H	H	H		
44.	$CH_2N(CH_3)$	H	H	H	H	H		
45.	$CH_2N(COCH_3)$	H	H	H	H	H		
46.	$CH(CH_3)NH$	H	H	H	H	H		
47.	$CH(CH_3)N(CH_3)$	H	H	H	H	H		
48.	$CH(CH_3)N(COCH_3)$	H	H	H	H	H		
49.	CO_2	H	H	H	H	H		
50.	O_2C	H	H	H	H	H		
51.	SO_2O	H	H	H	H	H		
52.	OSO_2	H	H	H	H	H		
53.	$CO.CO$	H	H	H	H	H		
54.	$COCH_2$	H	H	H	H	H		
55.	$COCH(CH_3)$	H	H	H	H	H		
56.	CH_2CO	H	H	H	H	H		
57.	$CH(CH_3)CO$	H	H	H	H	H		
58.	$CH(OH)CH_2$	H	H	H	H	H		
59.	$CH(OH)CH(CH_3)$	H	H	H	H	H		
60.	$CH_2OH(OH)$	H	H	H	H	H		
61.	$CH(CH_3)CH(OH)$	H	H	H	H	H		
62.	$CONH$	H	H	H	H	H		
63.	$CON(CH_3)$	H	H	H	H	H		
64.	$CON(CH_2CH_2CH_3)$	H	H	H	H	H		
65.	$CON(CHO)$	H	H	H	H	H		

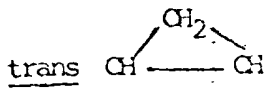
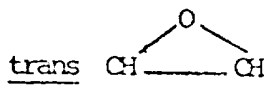
1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp. (°C)
66.	CON (COCH ₃)	H	H	H	H	H		
67.	NHCO	H	H	H	H	H		
68.	N (CH ₃) CO	H	H	H	H	H		
69.	N (CH ₂ CH ₃) CO	H	H	H	H	H		
70.	N (CHO) CO	H	H	H	H	H		
71.	N (COCH ₃) CO	H	H	H	H	H		
72.	CSN (CH ₃)	H	H	H	H	H		
73.	CSNH	H	H	H	H	H		
74.	NHCS	H	H	H	H	H		
75.	N (CH ₃) CS	H	H	H	H	H		
76.	SO ₂ NH	H	H	H	H	H		
77.	SO ₂ N (CH ₃)	H	H	H	H	H		
78.	NHSO ₂	H	H	H	H	H		
79.	N (CH ₃) SO ₂	H	H	H	H	H		
80.	N (CH ₂ CH ₃) SO ₂	H	H	H	H	H		
81.	CS ₂	H	H	H	H	H		
82.	S ₂ C	H	H	H	H	H		
83.	COS	H	H	H	H	H		
84.	SCO	H	H	H	H	H		
85.	(<u>E</u>)-N:N	H	H	H	H	H		
86.	(<u>E</u>)-N:CH	H	H	H	H	H		
87.	(<u>E</u>)-N:C (CH ₃)	H	H	H	H	H		
88.	(<u>E</u>)-CH:N	H	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
89.	(<u>E</u>) -C(CH ₃):N	H	H	H	H	H		
90.	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
91.	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
92.	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂	H	H	H	H	H		
93.	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
94.	OCH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
95.	CH ₂ OCH ₂	H	H	H	H	H		
96.	CH ₂ CH ₂ O	H	H	H	H	H		
97.	SCH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
98.	S(O)CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
99.	S(O) ₂ CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
100.	CH ₂ SCH ₂	H	H	H	H	H		
101.	CH ₂ S(O)CH ₂	H	H	H	H	H		
102.	CH ₂ S(O) ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
103.	CH ₂ CH ₂ S	H	H	H	H	H		
104.	CH ₂ CH ₂ S(O)	H	H	H	H	H		
105.	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂	H	H	H	H	H		
106.	(<u>E</u>) -CH:NNH	H	H	H	H	H		
107.	(<u>E</u>) -C(CH ₃):NNH	H	H	H	H	H		
108.	(<u>E</u>) -CH:NN(CH ₃)	H	H	H	H	H		
109.	(<u>E</u>) -NHN:CH	H	H	H	H	H		
110.	(<u>E</u>) -NHN:C(CH ₃)	H	H	H	H	H		
111.	(<u>E</u>) -N(CH ₃)N:CH	H	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
112.	CH ₂ CONH	H	H	H	H	H		
113.	CH(CH ₃)CON(CH ₃)	H	H	H	H	H		
114.	CH(CH ₃)CON(CH ₃)	H	H	H	H	H		
115.	(E)-CH:CHCH ₂ O	H	H	H	H	H		
116.	COCH ₂ CH ₂ O	H	H	H	H	H		
117.		H	H	H	H	H		
118.		H	H	H	H	H		
119.	O	2-Cl	H	H	H	H	7.57	88-90
120.	O	3-Cl	H	H	H	H		
121.	O	4-Cl	H	H	H	H		
122.	O	2-F	H	H	H	H		
123.	O	3-F	H	H	H	H		
124.	O	4-F	H	H	H	H		
125.	O	2-CH ₃	H	H	H	H		
126.	O	3-CH ₃	H	H	H	H		
127.	O	4-CH ₃	H	H	H	H		
128.	O	2-CH ₃ O	H	H	H	H	7.57	Derva
129.	O	3-CH ₃ O	H	H	H	H		
130.	O	4-CH ₃ O	H	H	H	H		
131.	O	2-NO ₂	H	H	H	H	7.58	99-100
132.	O	3-NO ₂	H	H	H	H		
133.	O	4-NO ₂	H	H	H	H	7.59	102-103

1 lentelė (tesinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
134.	O	2-CN	H	H	H	H	7.58	Derva
135.	O	3-CN	H	H	H	H		
136.	O	4-CN	H	H	H	H		
137.	O	2-Br	H	H	H	H		
138.	O	3-Br	H	H	H	H		
139.	O	4-Br	H	H	H	H		
140.	O	2-CF ₃	H	H	H	H		
141.	O	3-CF ₃	H	H	H	H		
142.	O	4-CF ₃	H	H	H	H		
143.	O	2-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
144.	O	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
145.	O	4-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
146.	O	2-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
147.	O	3-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
148.	O	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
149.	O	2-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
150.	O	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
151.	O	4-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
152.	O	2-Cl	3-Cl	H	H	H		
153.	O	2-Cl	4-Cl	H	H	H		
154.	O	2-Cl	5-Cl	H	H	H		
155.	O	2-Cl	6-Cl	H	H	H		
156.	O	3-Cl	4-Cl	H	H	H		
157.	O	3-Cl	5-Cl	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp. (°C)
158.	O	2-Cl	3-CH ₃ O	H	H	H		
159.	O	2-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		
160.	O	2-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		
161.	O	2-Cl	6-CH ₃ O	H	H	H		
162.	O	3-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		
163.	O	3-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		
164.	O	2-CH ₃ O	3-Cl	H	H	H		
165.	O	2-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
166.	O	2-CH ₃ O	5-Cl	H	H	H		
167.	O	3-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
168.	O	⊙	⊙	H	H	H		
169.	O	⊙	⊙	H	H	H		
170.	O	H	H	2-F	H	H		
171.	O	H	H	4-F	H	H		
172.	O	H	H	5-F	H	H		
173.	O	H	H	6-F	H	H		
174.	O	H	H	4-Cl	H	H		
175.	O	H	H	5-Cl	H	H		
176.	O	H	H	4-CH ₃	H	H		
177.	O	H	H	5-CH ₃	H	H		
178.	O	H	H	4-CH ₃ O	H	H		
179.	O	H	H	5-CH ₃ O	H	H		
180*.	O	H	H	4-Br	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp. (°C)
181.	O	H	H	5-Br	H	H		
182.	O	H	H	4-CF ₃	H	H		
183.	O	H	H	5-CF ₃	H	H		
184.	O	H	H	4-NO ₂	H	H		
185.	O	H	H	5-NO ₂	H	H		
186.	O	H	H	4-CN	H	H		
187.	O	H	H	5-CN	H	H		
188.	O	H	H	4-F	5-F	H		
189.	O	H	H	4-Cl	5-Cl	H		
190.	O	H	H	4-F	5-Cl	H		
191.	O	H	H	4-Cl	5-F	H		
192.	O	H	H	4-CH ₃ O	5-Cl	H		
193.	O	H	H	4-CH ₃ O	5-F	H		
194.	O	H	H	H	H	5-F		
195.	O	H	H	H	H	6-Cl		
196.	(E)-N:N	H	H	4-CH ₃ O	H	H		
197.	(E)-N:N	H	H	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H		
198.	CH ₂ O	2-Cl	H	H	H	H		
199.	CH ₂ O	3-Cl	H	H	H	H		
200.	CH ₂ O	4-Cl	H	H	H	H		
201.	CH ₂ O	2-F	H	H	H	H		
202.	CH ₂ O	3-F	H	H	H	H		
203.	CH ₂ O	4-F	H	H	H	H		
204.	CH ₂ O	2-CH ₃	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp. (°C)
205.	CH ₂ O	3-CH ₃	H	H	H	H	7.58	125-127
206.	CH ₂ O	4-CH ₃	H	H	H	H		
207.	CH ₂ O	2-CH ₃ O	H	H	H	H		
208.	CH ₂ O	3-CH ₃ O	H	H	H	H		
209.	CH ₂ O	4-CH ₃ O	H	H	H	H		
210.	CH ₂ O	2-NO ₂	H	H	H	H		
211.	CH ₂ O	3-NO ₂	H	H	H	H		
212.	CH ₂ O	4-NO ₂	H	H	H	H		
213.	CH ₂ O	2-CN	H	H	H	H		
214.	CH ₂ O	3-CN	H	H	H	H		
215.	CH ₂ O	4-CN	H	H	H	H		
216.	CH ₂ O	2-Br	H	H	H	H		
217.	CH ₂ O	3-Br	H	H	H	H		
218.	CH ₂ O	4-Br	H	H	H	H		
219.	CH ₂ O	2-CF ₃	H	H	H	H		
220.	CH ₂ O	3-CF ₃	H	H	H	H		
221.	CH ₂ O	4-CF ₃	H	H	H	H		
222.	CH ₂ O	2-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
223.	CH ₂ O	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
224.	CH ₂ O	4-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
225.	CH ₂ O	2-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
226.	CH ₂ O	3-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
227.	CH ₂ O	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
228.	CH ₂ O	2-C ₆ H ₅	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp. (°C)
229.	CH ₂ O	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
230.	CH ₂ O	4-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
231.	CH ₂ O	2-Cl	3-Cl	H	H	H		
232.	CH ₂ O	2-Cl	4-Cl	H	H	H		
233.	CH ₂ O	2-Cl	5-Cl	H	H	H		
234.	CH ₂ O	2-Cl	6-Cl	H	H	H		
235.	CH ₂ O	3-Cl	4-Cl	H	H	H		
236.	CH ₂ O	3-Cl	5-Cl	H	H	H		
237.	CH ₂ O	2-Cl	3-CH ₃ O	H	H	H		
238.	CH ₂ O	2-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		
239.	CH ₂ O	2-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		
240.	CH ₂ O	2-Cl	6-CH ₃ O	H	H	H		
241.	CH ₂ O	3-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		
242.	CH ₂ O	3-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		
243.	CH ₂ O	2-CH ₃ O	3-Cl	H	H	H		
244.	CH ₂ O	2-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
245.	CH ₂ O	2-CH ₃ O	5-Cl	H	H	H		
246.	CH ₂ O	3-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
247.	CH ₂ O	⊕	⊕	H	H	H		
248.	CH ₂ O	⊕	⊕	H	H	H		
249.	CH ₂ O	H	H	2-F	H	H		
250.	CH ₂ O	H	H	4-F	H	H		
251.	CH ₂ O	H	H	5-F	H	H		
252.	CH ₂ O	H	H	6-F	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp. (°C)
253.	CH ₂ O	H	H	4-Cl	H	H		
254.	CH ₂ O	H	H	5-Cl	H	H		
255.	CH ₂ O	H	H	4-CH ₃	H	H		
256.	CH ₂ O	H	H	5-CH ₃	H	H		
257.	CH ₂ O	H	H	4-CH ₃ O	H	H		
258.	CH ₂ O	H	H	5-CH ₃ O	H	H		
259.	CH ₂ O	H	H	4-Br	H	H		
260.	CH ₂ O	H	H	5-Br	H	H		
261.	CH ₂ O	H	H	4-CF ₃	H	H		
262.	CH ₂ O	H	H	5-CF ₃	H	H		
263.	CH ₂ O	H	H	4-NO ₂	H	H		
264.	CH ₂ O	H	H	5-NO ₂	H	H		
265.	CH ₂ O	H	H	4-CN	H	H		
266.	CH ₂ O	H	H	5-CN	H	H		
267.	CH ₂ O	H	H	4-F	5-F	H		
268.	CH ₂ O	H	H	4-Cl	5-Cl	H		
269.	CH ₂ O	H	H	4-F	5-Cl	H		
270.	CH ₂ O	H	H	4-Cl	5-F	H		
271.	CH ₂ O	H	H	4-CH ₃ O	5-Cl	H		
272.	CH ₂ O	H	H	4-CH ₃ O	5-F	H		
273.	CH ₂ O	H	H	H	H	5-F		
274.	CH ₂ O	H	H	H	H	6-Cl		
275.	O	4-NH.COCH ₃	H	H	H	H		
276.	O	4-NH.SO ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp. (°C)
277.	O	4-NH.COC ₆ H ₅	H	H	H	H		
278.	O	4-NH.SO ₂ CH ₃	H	H	H	H		
279.	O	4-N(CH ₃) ₂	H	H	H	H		
280.	SO ₂ O	4-NH.COCH ₃	H	H	H	H		
281.	SO ₂ O	3-NO ₂	4-Cl	H	H	H		
282.	(E)-N:N	4-Cl	H	4-HO	H	H		
283.	SO ₂ O	2-Cl	H	H	H	H		
284.	SO ₂ O	3-Cl	H	H	H	H		
285.	SO ₂ O	4-Cl	H	H	H	H		
286.	SO ₂ O	2-F	H	H	H	H		
287.	SO ₂ O	3-F	H	H	H	H		
288.	SO ₂ O	4-F	H	H	H	H		
289.	SO ₂ O	2-CH ₃	H	H	H	H		
290.	SO ₂ O	3-CH ₃	H	H	H	H		
291.	SO ₂ O	4-CH ₃	H	H	H	H		
292.	SO ₂ O	2-CH ₃ O	H	H	H	H		
293.	SO ₂ O	3-CH ₃ O	H	H	H	H		
294.	SO ₂ O	4-CH ₃ O	H	H	H	H		
295.	SO ₂ O	2-NO ₂	H	H	H	H		
296.	SO ₂ O	3-NO ₂	H	H	H	H	7.57	49-51
297.	SO ₂ O	4-NO ₂	H	H	H	H		
298.	SO ₂ O	2-CN	H	H	H	H		
299.	SO ₂ O	3-CN	H	H	H	H		
300.	SO ₂ O	4-CN	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp. (°C)
301.	SO ₂ O	2-Br	H	H	H	H		
302.	SO ₂ O	3-Br	H	H	H	H		
303.	SO ₂ O	4-Br	H	H	H	H		
304.	SO ₂ O	2-CF ₃	H	H	H	H		
305.	SO ₂ O	3-CF ₃	H	H	H	H		
306.	SO ₂ O	4-CF ₃	H	H	H	H		
307.	SO ₂ O	2-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
308.	SO ₂ O	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
309.	SO ₂ O	4-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
310.	SO ₂ O	2-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
311.	SO ₂ O	3-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
312.	SO ₂ O	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
313.	SO ₂ O	2-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
314.	SO ₂ O	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
315.	SO ₂ O	4-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
316.	SO ₂ O	2-Cl	3-Cl	H	H	H		
317.	SO ₂ O	2-Cl	4-Cl	H	H	H		
318.	SO ₂ O	2-Cl	5-Cl	H	H	H		
319.	SO ₂ O	2-Cl	6-Cl	H	H	H		
320.	SO ₂ O	3-Cl	4-Cl	H	H	H		
321.	SO ₂ O	3-Cl	5-Cl	H	H	H		
322.	SO ₂ O	2-Cl	3-CH ₃ O	H	H	H		
323.	SO ₂ O	2-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		
324.	SO ₂ O	2-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp. (°C)
325.	SO ₂ O	2-Cl	6-CH ₃ O	H	H	H		
326.	SO ₂ O	3-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		
327.	SO ₂ O	3-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		
328.	SO ₂ O	2-CH ₃ O	3-Cl	H	H	H		
329.	SO ₂ O	2-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
330.	SO ₂ O	2-CH ₃ O	5-Cl	H	H	H		
331.	SO ₂ O	3-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
332.	SO ₂ O	⊖	⊖	H	H	H		
333.	SO ₂ O	⊖	⊖	H	H	H		
334.	SO ₂ O	H	H	2-F	H	H		
335.	SO ₂ O	H	H	4-F	H	H		
336.	SO ₂ O	H	H	5-F	H	H		
337.	SO ₂ O	H	H	6-F	H	H		
338.	SO ₂ O	H	H	4-Cl	H	H		
339.	SO ₂ O	H	H	5-Cl	H	H		
340.	SO ₂ O	H	H	4-CH ₃	H	H		
341.	SO ₂ O	H	H	5-CH ₃	H	H		
342.	SO ₂ O	H	H	4-CH ₃	H	H		
343.	SO ₂ O	H	H	5-CH ₃	H	H		
344.	SO ₂ O	H	H	4-Br	H	H		
345.	SO ₂ O	H	H	5-Br	H	H		
346.	SO ₂ O	H	H	4-CF ₃	H	H		
347.	SO ₂ O	H	H	5-CF ₃	H	H		
348.	SO ₂ O	H	H	4-NO ₂	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp. (°C)
349.	SO ₂ O	H	H	5-NO ₂	H	H		
350.	SO ₂ O	H	H	4-CN	H	H		
351.	SO ₂ O	H	H	5-CN	H	H		
352.	SO ₂ O	H	H	4-F	5-F	H		
353.	SO ₂ O	H	H	4-Cl	5-Cl	H		
354.	SO ₂ O	H	H	4-F	5-Cl	H		
355.	SO ₂ O	H	H	4-Cl	5-F	H		
356.	SO ₂ O	H	H	4-CH ₃ O	5-Cl	H		
357.	SO ₂ O	H	H	3-CH ₃ O	5-F	H		
358.	SO ₂ O	H	H	H	H	5-F		
359.	SO ₂ O	H	H	H	H	6-Cl		
360.	CH(C ₆ H ₅)	H	H	H	H	H		
361.	O	3-Cl	H	4-Cl	H	H		
362.	O	3-CH ₃ O	4-Cl	5-F	H	H		
363.	CH ₂ O	4-F	H	5-CH ₃ O	H	H		
364.	SO ₂ O	3-CH ₃	H	4-F	H	H		
365+.	O	H	H	4-CH ₃ CO	H	H		
366+.	O	H	H	6-CH ₃ CO	H	H		
367*.	O	H	H	6-Br	H	H		
368.	O	H	H	5-C ₆ H ₅ O	H	H		
369.	SO ₂ O	3-NH ₂	H	H	H	H		
370.	COCH ₂ O	H	H	H	H	H		
371.	OCH ₂	4-CH ₃ O	H	H	H	H		
372.	OCH ₂	3-CH ₃ O	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp. (°C)
373.	OCH ₂	3-CN	H	H	H	H	7.58	120-122
374.	OCH ₂	4-CN	H	H	H	H		
375.	OCH ₂	4-NO ₂	H	H	H	H		
376.	OCH ₂	2-Cl	H	H	H	H		
377.	OCH ₂	2-CH ₃ O	H	H	H	H		
378.	OCH ₂	2-CN	H	H	H	H		
379.	(E)-N:N	4-Cl	H	4-CH ₃ O	H	H	7.55	Alyva
380.	CH(OH)	H	H	H	H	H		
381.	OCH ₂	2-NO ₂	H	H	H	H	7.58	142-143
382.	OCH ₂	3-NO ₂	H	H	H	H		
383.	OCH ₂	3-Br	H	H	H	H		
384.	OCH ₂	3-Cl	H	H	H	H		
385.	OCH ₂	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
386.	OCH ₂	4-Cl	H	H	H	H		
387.	S(O)CH ₂	4-Cl	H	H	H	H		
388.	S(O) ₂ CH ₂	4-Cl	H	H	H	H		
389.	OCH ₂	2-Br	H	H	H	H		
390.	O	2-NO ₂	4-NO ₂	H	H	H		
391.	O	2-Me	3-Me	H	H	H		
392.	O	2-Me	4-Me	H	H	H		
393.	O	2-Me	5-Me	H	H	H		
394.	O	2-Me	6-Me	H	H	H		
395.	O	3-Me	4-Me	H	H	H		
396.	O	3-Me	5-Me	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp. (°C)
397.	OCH ₂	4-Br	H	H	H	H		
398.	CO ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
399.	SCH ₂	2-Cl	H	H	H	H		
400.	SCH ₂	4-NO ₂	H	H	H	H		
401.	S(O)CH ₂	2-Cl	H	H	H	H		
402.	S(O) ₂ CH ₂	2-Cl	H	H	H	H		
403.	(<u>E</u> / <u>Z</u>)-CH=CH	4-NO ₂	H	H	H	H		
404.	Ph ₂ ⁺ PCH ₂ Br ⁻	H	H	H	H	H		
405.	CH ₂ O	4-tert-C ₄ H ₉	H	H	H	H		
406.	CH ₂ OCO	H	H	H	H	H		
407.	CH ₂ NHCO	H	H	H	H	H		
408.	CH ₂ SCO	H	H	H	H	H		
409.	O ₂ C	3-NO ₂	H	H	H	H		
410.	OCH ₂ O	4-Cl	H	H	H	H		
411.	S(O)CH ₂ O	H	H	H	H	H		
412.	COCH(CH ₃)O	H	H	H	H	H		
413.	(<u>E</u>)-CH ₂ CN:CH	H	H	H	H	H		
414.	(<u>Z</u>)-CH ₂ CN:CH	H	H	H	H	H		
415.	(CH ₂) ₃ O	H	H	H	H	H		
416.	(CH ₂) ₄ O	H	H	H	H	H		
417.	(CH ₂) ₅ O	H	H	H	H	H		
418.	(<u>E</u>)-N:N	4-OH	H	H	H	H		
419.	(<u>E</u>)-N:N	4-CH ₃ O	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp. (°C)
420.	CO.NH	2-Br	H	H	H	H		
421.	CO.NH	3-Br	H	H	H	H		
422.	CO.NH	3-CH ₃ O	H	H	H	H		
423.	OCH ₂ CH ₂ O	H	H	H	H	H		
424.	SO ₂ O	O	O	H	H	H		
425.	SCH ₂ O	H	H	H	H	H		
426.	CH ₂ O	2-(CH ₃ O ₂ C- C=CH.OCH ₃)	H	H	H	H		
427.	SO ₂ O	4-CF ₃ O	H	H	H	H		
428.	SO ₂ O	2-CH ₃ O ₂ C	H	H	H	H		
429.	CH ₂ CH ₂ CH(OH)	H	H	H	H	H		
430.	(E)-CH ₂ CH=CH	H	H	H	H	H		
431.	C(CH ₃)(OH)	H	H	H	H	H		
432.	CH(OH)	2-Cl	H	H	H	H		
433.	CH(OH)	4-Cl	H	H	H	H		
434.	CH(OH)	2-CH ₃ O	H	H	H	H		
435.	CH(OH)	3-CF ₃	H	H	H	H		
436.	CH(OH)	3-CN	H	H	H	H		
437.	CH(OH)	4-NO ₂	H	H	H	H		
438.	CH ₂ OSO ₂	H	H	H	H	H		
439.	CH ₂ NHCO.NH	H	H	H	H	H		
440.	CH ₂ NH	H	H	H	H	H		
441.	OCO.NH	H	H	H	H	H		
442.	NHCO.NH	H	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp. (°C)
443.	CH ₂ OCO.NH	H	H	H	H	H		
444.	SO ₂ NH	4-Br	H	H	H	H		
445.	CH ₂ NH	3-CH ₃	H	H	H	H		
446.	O	H	H	H	H	H	7.56	79-81
447.	O	2-NH ₂	H	H	H	H	7.57	Alyva

I lentelės nuorodos:

5

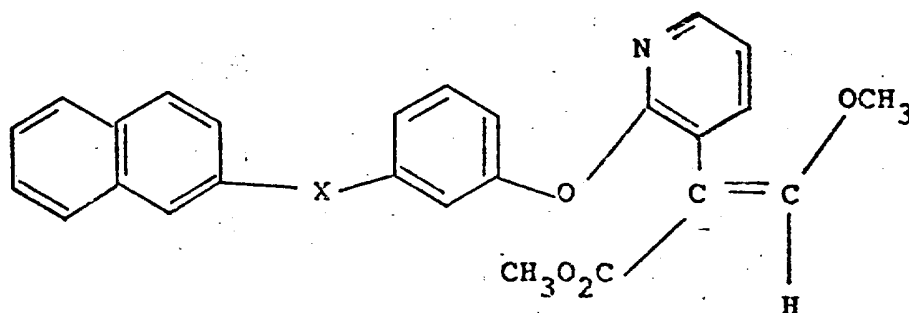
+Cheminis singleto poslinkis nuo Olefininio protono beta-metoksipropenoato grupėje (dalys milijonui nuo tetrametilsilano). Tirpiklis: COCl₃, nesant kitų nurodymų.

10

⊕ D ir E pakaitai susijungia, sudarydami sujungtą žiedą.

Tokiu būdu, junginiai 168, 169, 247, 248, 332 ir 333 yra tokie:

15

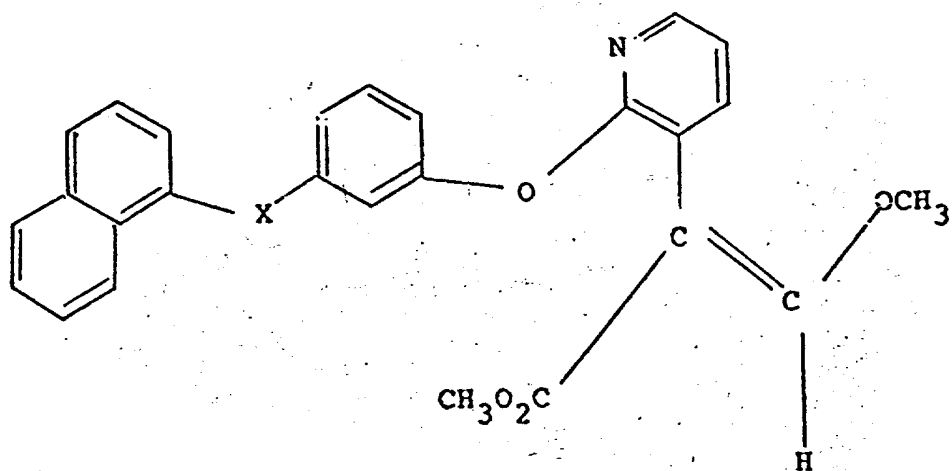


20

X	Junginio Nr.
O	168
CH ₂ O	247
SO ₂ O	332

5

10



x	Junginio Nr.
O	169
CH ₂ O	248
SO ₂ O	333

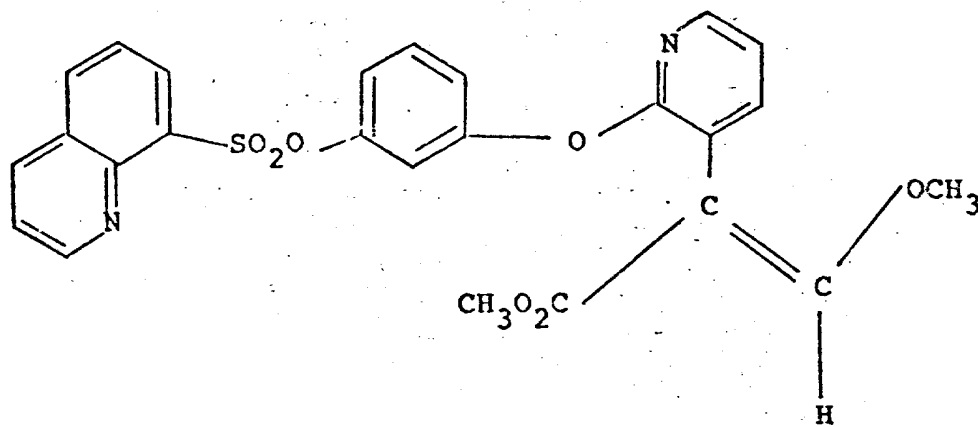
Ir junginys Nr. 424 yra:

15

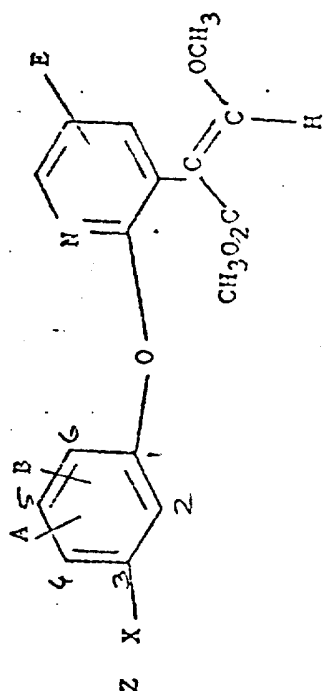
20

25

30



2 lentelė



Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
1.	Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.58	Alyva
2.	Piridin-2-ilas	S	H	H	H		
3.	Piridin-2-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
4.	Piridin-2-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
5.	Piridin-2-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
6.	Piridin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		
7.	Piridin-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
8.	Piridin-3-ilas	O	H	H	H		
9.	Piridin-3-ilas	S	H	H	H		
10.	Piridin-3-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
11.	Piridin-3-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
12.	Piridin-3-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
13.	Piridin-3-ilas	OCH ₂	H	H	H		
14.	Piridin-3-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
15.	Piridin-4-ilas	O	H	H	H		
16.	Piridin-4-ilas	S	H	H	H		
17.	Piridin-4-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
18.	Piridin-4-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
19.	Piridin-4-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
20.	Piridin-4-ilas	OCH ₂	H	H	H		
21.	Piridin-4-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
22.	Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.57	151-153
23.	Pirimidin-2-ilas	S	H	H	H		
24.	Pirimidin-4-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
25.	Pirimidin-4-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
26.	Pirimidin-5-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
27.	Pirimidin-5-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
28.	1,2,4-Triazin-3-ilas	OCH ₂	H	H	H		
29.	1,3,5-Triazin-2-ilas	O	H	H	H		
30.	Pirazin-2-ilas	O	H	H	H		
31.	Pirazin-2-ilas	S	H	H	H		
32.	Pirazin-2-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
33.	Pirazin-2-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
34.	Pirazin-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
35.	Piridazin-3-ilas	O	H	H	H		
36.	Piridazin-3-ilas	S	H	H	H		
37.	Piridazin-3-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
38.	Chinolin-2-ilas	O	H	H	H		
39.	Chinolin-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
40.	Chinolin-3-ilas	O	H	H	H		
41.	Chinolin-3-ilas	SO ₂ O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
42.	Benzoksazol-2-ilas	O	H	H	H		
43.	Benzoksazol-2-ilas	S	H	H	H		
44.	Benzoksazol-2-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
45.	Benzoksazol-2-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
46.	Benzthiazol-2-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
47.	Benzthiazol-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		
48.	Benzthiazol-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
49.	Thien-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
50.	Thien-2-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
51.	Thien-3-ilas	O	H	H	H		
52.	Thien-2-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
53.	5-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
54.	5-CF ₃ -Piridin-2-ilas	S	H	H	H		
55.	5-CF ₃ -Piridin-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
56.	3-F-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
57.	3-Cl-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
58.	4-Br-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
59.	5-CH ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
60.	6-CH ₃ O-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
61.	2-F-Piridin-3-ilas	O	H	H	H		
62.	3-CF ₃ -Piridin-4-ilas	O	H	H	H		
63.	4,6-di-F-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
64.	3-NO ₂ -5-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
65.	5-(CH ₃ O ₂ C)-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
66.	3-CH ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
67.	4-CH ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
68.	6-CH ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
69.	5-(CN)-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
70.	3-Cl-5-(C ₆ H ₅ O)-1, 3,5-triazin-2-ilas	O	H	H	H		
71.	Piridin-2-ilas	O	2-F	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
72.	Piridin-2-ilas	O	4-Cl	H	H		
73.	Piridin-4-ilas	O	5-CH ₃	H	H		
74.	Piridin-4-ilas	O	4-CH ₃ O	H	H		
75.	5-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	5-CN	H	H		
76.	5-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	4-F	5-CH ₃ O	H		
77.	Pirimidin-2-ilas	O	H	H	5-Cl		
78.	Pirimidin-2-ilas	O	H	H	6-F		
79.	Benzoksazol-2-ilas	O	4-CF ₃ O	H	5-F		
80.	Benzoksazol-2-ilas	O	5-NO ₂	H	H		
81.	1,2,4-Triazol-1-ilas	CH ₂	H	H	H		
82.	1,2,3-Triazol-1-ilas	CH ₂	H	H	H		
83.	Benzthiazol-2-ilas	O	H	H	H		
84.	3-Chlorochinoksalin-2-ilas	O	H	H	H		
85.	Pirimidin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		
86.	3,5-di-Cl-1,3,5-triazin-2-ilas	O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
87.	Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H		
88.	3-Cl, 5-(CH ₃ O)-1,3,5-triazin-2-ilas	O	H	H	H		
89.	6-Cl-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H	7.59	82-84
90.	5-Br-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
91.	5-Cl-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
92.	Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
93.	2,6-Di-CH ₃ O-ilas-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
94.	2-Cl-6-CH ₃ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
95.	2,6-Di-Cl-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
96.	2,5,6-Tri-Cl-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
97.	2-Cl-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H	7.60	115-118
98.	2-CH ₃ -Thiazol-4-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
99.	Benzoksazol-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		
100.	Pirazin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		
101.	6-Cl-Pirazin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		

2 lentelė (tesinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
102.	Chinolin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		
103.	6-Cl-Piridazin-3-ilas	OCH ₂	H	H	H		
104.	Piridin-4-ilas N-oksidas	OCH ₂	H	H	H		
105.	5-CF ₃ -Piridin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		
106.	3-Cianopiridin-2-ilas	O	H	H	H	7.58	109-112
107.	5-NO ₂ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
108.	Pirimidin-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
109.	Pirimidin-2-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
110.	Pirimidin-2-ilas	NH	H	H	H		
111.	Pirimidin-2-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
112.	Pirimidin-2-ilas	CH ₂	H	H	H		
113.	Pirimidin-2-ilas	CH(OH)	H	H	H		
114.	Pirimidin-2-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
115.	Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
116.	Pirimidin-4-ilas	CH ₂ O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
117.	Pirimidin-4-ilas	OCH ₂	H	H	H		
118.	Pirimidin-4-ilas	NH	H	H	H		
119.	Pirimidin-4-ilas	S	H	H	H		
120.	Pirimidin-4-ilas	CH ₂	H	H	H		
121.	Pirimidin-4-ilas	CH(OH)	H	H	H		
122.	Pirimidin-4-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
123.	Pirimidin-5-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
124.	Pirimidin-5-ilas	OCH ₂	H	H	H		
125.	Pirimidin-5-ilas	NH	H	H	H		
126.	Pirimidin-5-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
127.	Pirimidin-5-ilas	S	H	H	H		
128.	Pirimidin-5-ilas	CH ₂	H	H	H		
129.	Pirimidin-5-ilas	CH(OH)	H	H	H		
130.	6-Chloropiridazin-3-ilas	O	H	H	H		
131.	6-Chloropiridazin-3-ilas	CH ₂ O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydymosi temp. (°C)
132.	6-Chloropiridazin-3-ilas	NH	H	H	H		
133.	6-Chloropiridazin-3-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
134.	6-Chloropiridazin-3-ilas	CH(OH)	H	H	H		
135.	Piridazin-4-ilas	O	H	H	H		
136.	Piridazin-4-ilas	OCH ₂	H	H	H		
137.	Piridazin-4-ilas	NH	H	H	H		
138.	Piridazin-4-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
139.	1,3,5-Triazin-2-ilas	NH	H	H	H		
140.	1,3,5-Triazin-2-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
141.	1,2,4-Triazin-3-ilas	O	H	H	H		
142.	1,2,4-Triazin-3-ilas	NH	H	H	H		
143.	1,2,4-Triazin-3-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
144.	1,2,4-Triazin-5-ilas	O	H	H	H		
145.	1,2,4-Triazin-5-ilas	NH	H	H	H		
146.	1,2,4-Triazin-6-ilas	O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
147.	1,2,4-Triazin-6-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
148.	Pirimidin-2-ilas N-oksias	O	H	H	H		
149.	Pirimidin-4-ilas 1-N-oksidas	O	H	H	H		
150.	Pirimidin-4-ilas 3-N-oksidas	O	H	H	H		
151.	Piridin-2-ilas N-oksidas	O	H	H	H		
152.	Piridin-3-ilas N-oksidas	O	H	H	H		
153.	Pirazin-2-ilas 1-N-oksidas	O	H	H	H		
154.	Pirazin-2-ilas 4-N-oksidas	O	H	H	H		
155.	Piridazin-3-ilas 1-N-oksidas	O	H	H	H		
156.	Piridazin-3-ilas 2-N-oksidas	O	H	H	H		
157.	Izochinolin-1-ilas	O	H	H	H		
158.	Izochinolin-1-ilas	NH	H	H	H		
159.	Izochinolin-1-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
160.	Izochinolin-1-ilas	OCH ₂	H	H	H		
161.	Izochinolin-1-ilas	CH(OH)	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydymosi temp. (°C)
162.	Izochinolin-1-ilas	S	H	H	H		
163.	Izochinolin-1-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
164.	Chinolin-4-ilas	O	H	H	H		
165.	Chinolin-4-ilas	NH	H	H	H		
166.	Chinolin-4-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
167.	Chinolin-4-ilas	OCH ₂	H	H	H		
168.	Chinolin-4-ilas	CH(OH)	H	H	H		
169.	Chinolin-4-ilas	S	H	H	H		
170.	Chinolin-4-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
171.	Chinazolin-4-ilas	O	H	H	H		
172.	Chinazolin-4-ilas	NH	H	H	H		
173.	Chinazolin-4-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
174.	Chinazolin-4-ilas	OCH ₂	H	H	H		
175.	Chinazolin-4-ilas	CH(OH)	H	H	H		
176.	Chinazolin-4-ilas	S	H	H	H		

2 lentelė (tesinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydymosi temp. (°C)
177.	Chinazolin-4-ilas SO ₂ O	H	H	H			
178.	7-Chlorochinolin-4-ilas	O	H	H	H		
179.	7-Chlorochinolin-4-ilas	S	H	H	H		
180.	7-Chlorochinolin-4-ilas	NH	H	H	H		
181.	Purin-6-ilas	O	H	H	H		
182.	2-Chloropurin-6-ilas	S	H	H	H		
183.	2-Chloropurin-6-ilas	NH	H	H	H		
184.	5-NO ₂ -Thien-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		
185.	5-NO ₂ -Thien-2-ilas	O	H	H	H		
186.	Thiazol-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
187.	Thiazol-2-ilas	O	H	H	H		
188.	Thiazol-2-ilas	NH	H	H	H		
189.	Thiazol-4-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
190.	Thiazol-4-ilas	O	H	H	H		
191.	Thiazol-4-ilas	NH	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydymosi temp. (°C)
192.	Thiazol-5-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
193.	Thiazol-5-ilas	O	H	H	H		
194.	Thiazol-5-ilas	NH	H	H	H		
195.	Oksazol-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
196.	Oksazol-4-ilas	O	H	H	H		
197.	Oksazol-5-ilas	NH ₂	H	H	H		
198.	5-CF ₃ -1,3,4-Thiadiazol-2-ilas	O	H	H	H		
199.	5-CF ₃ -1,3,4-Thiadiazol-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		
200.	4-Cl-1,2,5-Thiadiazol-3-ilas	O	H	H	H		
201.	N N S	O	H	H	H		
202.	N N S	NH	H	H	H		
203.	N N S	N(CH ₃)	H	H	H		
204.	4-Cl-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.58	92-96
205.	4-Br-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
206.	4-F-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginių Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
207.	4-CH ₃ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
208.	4-CH ₃ O-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
209.	4-CH ₃ CH ₂ O-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
210.	4-NO ₂ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
211.	4-Ciano-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
212.	4-CF ₃ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
213.	4-C ₆ H ₅ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
214.	4-C ₆ H ₅ O-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
215.	5-F-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
216.	5-CH ₃ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
217.	5-CH ₃ O-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
218.	5-CH ₃ CH ₂ O-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
219.	5-NO ₂ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
220.	5-Ciano-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
221.	5-CF ₃ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		

2 lentelė (tesinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis [†]	Lydimosi temp. (°C)
222.	5-C ₆ H ₅ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
223.	5-C ₆ H ₅ O-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
224.	4,5-Di-Cl-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
225.	4,6-Di-Cl-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
226.	4-Cl-6-CH ₃ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
227.	4-Cl-5-CH ₃ O-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
228.	2-F-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
229.	2-Br-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
230.	2-CH ₃ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
231.	2-CH ₃ O-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
232.	2-CH ₃ CH ₂ O-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
233.	2-NO ₂ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
234.	2-CH ₃ S-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
235.	2-Ciano-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
236.	2-CF ₃ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydymosi temp. (°C)
237.	2-C ₆ H ₅ O-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
238.	2-C ₆ H ₅ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
239.	6-F-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
240.	6-Br-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
241.	6-CH ₃ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
242.	6-CH ₃ O-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
243.	6-CH ₃ CH ₂ O-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
244.	6-NO ₂ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
245.	6-Ciano-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
246.	6-CF ₃ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
247.	6-C ₆ H ₅ O-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
248.	6-C ₆ H ₅ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
249.	5-F-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
250.	5-Cl-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
251.	5-Br-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydymosi temp. (°C)
252.	5-CH ₃ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
253.	5-CH ₃ O-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
254.	5-CH ₃ CH ₂ O-Pirimidin-ilas-4-ilas	O	H	H	H		
255.	5-NO ₂ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
256.	5-Ciano-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
257.	5-CF ₃ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
258.	5-C ₆ H ₅ O-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
259.	5-C ₆ H ₅ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
260.	2-Cl-Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H		
261.	2-CH ₃ -Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H		
262.	2-F-Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H		
263.	2-CH ₃ O-Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H		
264.	2-Ciano-Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H		
265.	4-CH ₃ -Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H		
266.	4-CH ₃ O-Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydymosi temp. (°C)
267.	4-CF ₃ -Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H		
268.	2,4-di-CH ₃ -Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H		
269.	2-CH ₃ S-4-CH ₃ O-Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H		
270.	Pirrol-2-ilas	CONH	H	H	H		
271.	6-Cl-3-NO ₂ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
272.	6-Cl-5-NO ₂ -Piridin-2-ilas 1:1 mišinys						
273.	3,6-Di-CH ₃ -Pirazin-2-ilas	O	H	H	H		
274.	6-Cl-Pirazin-2-ilas	O	H	H	H		
275.	6-CH ₃ O-Piridazin-3-ilas	O	H	H	H		
276.	6-Cl-4-CH ₃ -Piridazin-3-ilas	O	H	H	H		
277.	6-Cl-5-CH ₃ -Piridazin-3-ilas	O	H	H	H		
278.	4-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
279.	6-Cianopiridin-2-ilas	O	H	H	H		
280.	4-Cianopiridin-2-ilas	O	H	H	H		
281.	4-Acetilpiridin-2-ilas	O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydymosi temp. (°C)
281.	6-C ₆ H ₅ -Piridazin-3-ilas	O	H	H	H		
282.	2-(CH ₃ O ₂ C)-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
283.	5-(CH ₃ O ₂ C)-Piridin-3-ilas	O	H	H	H		
284.	4-CF ₂ Cl-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
285.	3,5-Di-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
286.	6-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
287.	5-CF ₃ -Piridin-3-ilas	O	H	H	H		
288.	2-Cl-Piridin-3-ilas	O	H	H	H		
289.	2-CH ₃ O-Piridin-3-ilas	O	H	H	H		
290.	2-Cl-Piridin-4-ilas	O	H	H	H		
291.	2-CH ₃ O-Piridin-4-ilas	O	H	H	H		
292.	2-Cl-Piridin-5-ilas	O	H	H	H		
293.	2-CH ₃ O-Piridin-5-ilas	O	H	H	H		
294.	3-CH ₃ S-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
295.	4-CF ₃ O-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lydimosi temp. (°C)
296.	4-CON(CH ₃) ₂ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
297.	3-Cl-1,2,4-Oksadiazol-5-ilas	O	H	H	H		
298.	3-Cl-1,2,4-Oksadiazol-5-ilas	S	H	H	H		
299.	5-CH ₃ S-1,2,4-Oksadiazol-3-ilas	O	H	H	H		
300.	Piridin-2-ilas	CH(OH)	H	H	H		
301.	Piridin-3-ilas	CH(OH)	H	H	H		
302.	Piridin-4-ilas	CH(OH)	H	H	H		
303.	Piridin-2-ilas	CO	H	H	H		
304.	Piridin-3-ilas	CO	H	H	H		
305.	Piridin-4-ilas	CO	H	H	H		
306.	Thien-2-ilas	CH(OH)	H	H	H		
307.	Furan-2-ilas	CH(OH)	H	H	H		
308.	N-CH ₃ -Pirrol-2-ilas	CH(OH)	H	H	H		
309.	N-CH ₃ -Pirrol-2-ilas	CO	H	H	H		
310.	6-Br-Piridin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		

2 lentelė (tesinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lydymosi temp. (°C)
311.	2-Cl-Pirimidin-4-ilas	OCH ₂	H	H	H		
312.	2,6-Di-F-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
313.	2-CH ₃ S-6-CH ₃ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
314.	2-CH ₃ S-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H		
315.	N-CH ₃ -Pirrol-2-ilas	CON-(CH ₃)	H	H	H		
316.	5-CF ₃ -Piridin-2-ilas	NH	H	H	H		
317.	2-Cl-Pirimidin-4-ilas	NH	H	H	H		
318.	4-Cl-Pirimidin-2-ilas	NH	H	H	H		
319.	5-NO ₂ -6-(CH ₃) ₂ N-Piridin-2-ilas	O	H	H	H		
320.	3-NO ₂ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7,59	128-130
321.	5-NO ₂ -Thiazol-2-ilas	O	H	H	H	7,60	
322.	2-CH ₃ SO ₂ -Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H	7,59	

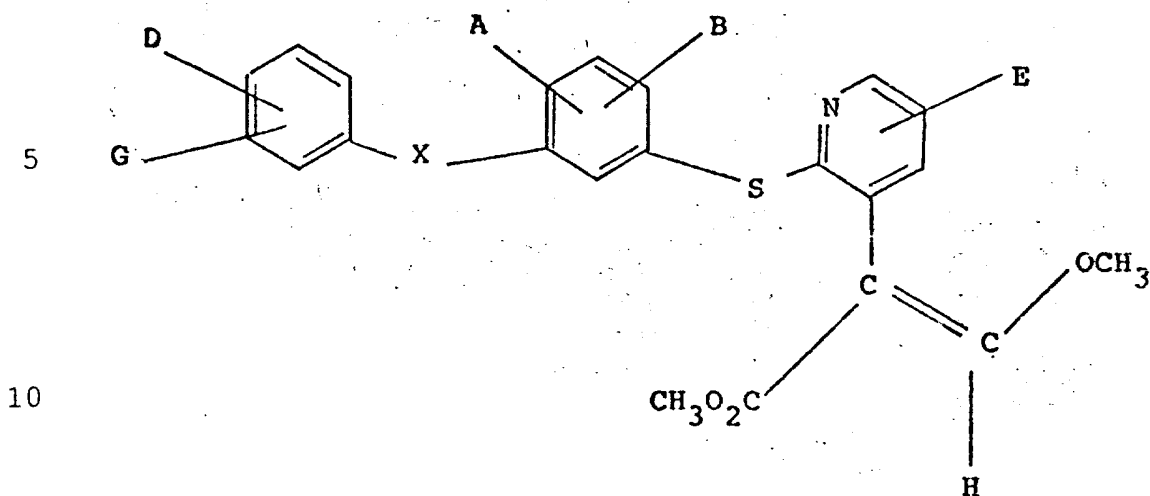
Nuorodos:

+Cheminis singlito poslinkis nuo Olefininio protono

beta-metoksipropenoato grupėje (daly 1 mln. nuo tetrametilsilano).

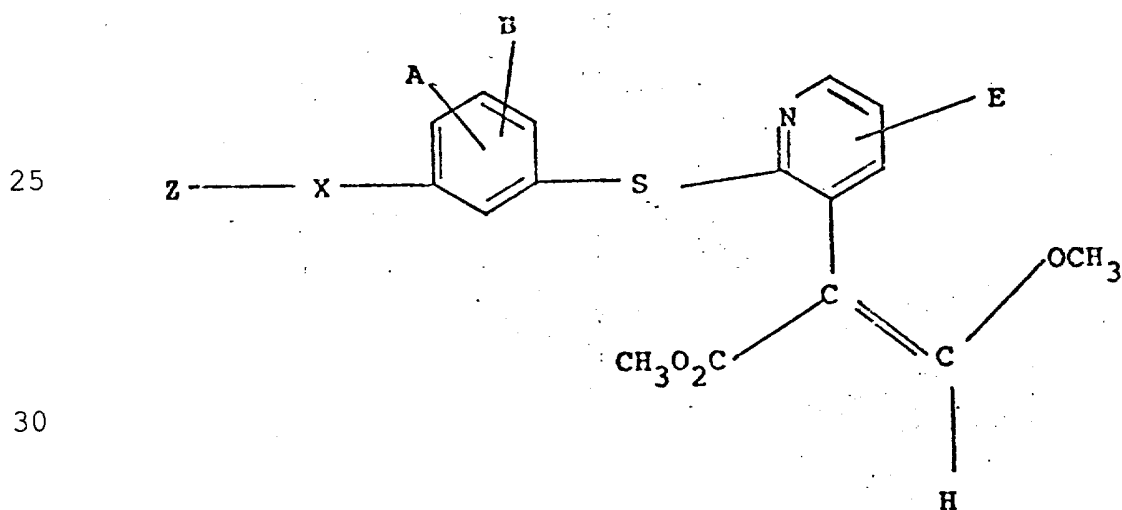
Tirpiklis: CDCl₃, nesant kitų nurodymų

3 lentelė



3 lentelėje pateikti 447 aukščiau užrašytos struktūros junginiai, be to, visos Z, X, A, B. ir E reikšmės nurodytos 1 lentelėje. Tai reiškia, kad visi 1-447 junginiai 3 lentelėje yra tokie patys, kaip ir 1 lentelėje, tik 1 lentelėje K yra deguonis, o 3 lentelėje - siera.

20 4 lentelė



4 lentelėje pateikti 322 aukščiau užrašytos struktūros junginiai, be to, visos Z, X, A, B ir E reikšmės nurodytos 2 lentelėje. Tai reiškia, kad visi 1-322 junginiai 4 lentelėje yra tokie patys, kaip ir 2 lentelėje.

lėje, tik 2 lentelėje K yra deguonis, o 4 lentelėje - siera.

5 lentelė

5

Išrinkti protonų rodikliai branduolinio magnetinio rezonanso (BMR) spektru.

10 5 lentelėje pateikiami išrinkti kai kurie 1, 2, 3 ir 4 lentelėje užrašytų junginių BMR protonų rodikliai.

15 Cheminiai poslinkiai matuojami milijoninėmis dalimis nuo tetrametilsilano. Visais atvejais naudojami deuteriochloroformo tirpikliai. Stulpelyje "dažnumas" pateiktas B. M. R. spektrometro dažnumas. Naudojami tokie sutrumpinimai:

20 br = platus
s = singletas
d = dubletas
t = tripletas
q = kvartetas
m = multiplotas

Lentelės	Junginys	Dažnumas	
Nr.	Nr.	(MHz)	
1.	21	270	3,68 (3H, s); 3,85 (3H, s); 5,08 (2H, s); 6,90-7,40 (m); 7,58 (1H, s); 7,63 (1H, m); 8,12 (1H, m) mln ⁻¹
1.	128		3,67 (3H, s); 3,82 (6H, s); 6,68-7,28 (9H, m) 7,57 (1H, s); 7,61 (1H, d); 8,23 (1H, d) mln ⁻¹

Lentelės Junginys Dažnumas			
Nr.	Nr.	(MHz)	
1.	134		3,69 (3H, s); 3,85 (3H, s); 6,83-7,17 (6H, m); 7,34-7,52 (2H, m); 7,58 (1H, s); 7,64 (2H, m); 8,14 (1H, m) mln ⁻¹
1.	447	270	3,66 (3H, s); 3,78 (2H, br s); 3,84 (3H, s); 6,67-7,30; (9H,); 7,57 (1H, s); 7,60 (1H, m); 8,13 (1H, m) mln ⁻¹
2.	6	270	3,68 (3H, s); 3,85 (3H, s); 5,38 (2H, s); 6,75-6,87 (1H, m); 6,98-7,06 (1H, m); 7,17-7,25 (4H, m); 7,32-7,40 (1H, m); 7,58 (1H, s); 7,55-7,64 (2H, m); 8,09-8,17 (2H, m) mln ⁻¹
2	321	270	3,70 (3H, s); 3,86 (3H, s); 7,05-7,15 (4H, m); 7,44-7,50 (1H, t); 7,60 (1H, s); 7,64- 7,68 (1H, m); 8,12-8,15 (2H, m) mln ⁻¹
2	322	270	3,21 (3H, s); 3,70 (3H, s); 3,84 (3H, s); 6,90-7,10 (5H, m); 7,39-7,47 (1H, t); 7,56-7,70 (1H, m); 7,59 (1H, s); 8,13 (1H, m); 8,74 (1H, d) mln ⁻¹

(I) formulės junginius galima gauti įvairiais metodais ir kai kurie iš jų pateikiami schemose I-VI. Visose schemose K, Z, X, A, B, E, R¹, R², R³, R⁴ ir R⁵ yra pažymėti aukščiau, o R⁶ yra vandenilis arba metalas (toks kaip natriis arba kalis), R yra alkilo grupė, o L yra išnykstanti grupė, tokia kaip halogenidas (chloridas, bromidas ir jodidas), o CH₃SO₄-anijonas, arba sulfoniloksianijonas. Visi šie pavertimai, aprašyti

schemose I-VI, atliekami tinkamoje temperatūroje ir esant tinkamam tirpikliui arba be jo.

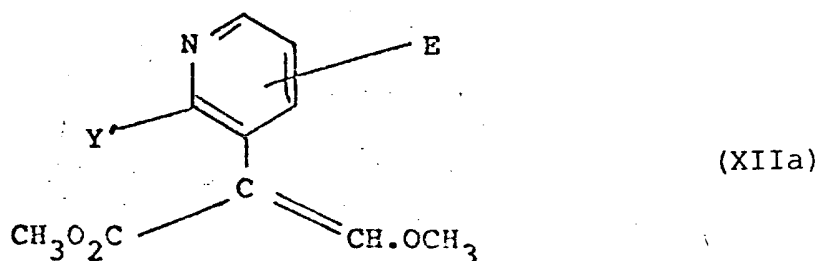
- 5 Schemoje I pateikiami keliai, pagal kuriuos metil-beta-metoksi-propenoato grupė gali būti sudaroma galutinėse išradimo junginių gavimo stadijose iš pirmtakų su iš anksto suformuota pagrindine 3 aromatinių žiedų struktūra. Alternatyviai, metil-beta-metoksi propenoato grupę galima sukonstruoti ankstesnėje gavimo stadijoje.
- 10 Tuo atveju galutinė stadija arba stadijos apima nuoseklų išvystymą kitų išradimo junginių dalių pagrindinei 3 aromatinių žiedų struktūrai sudaryti. Tokių procedūrų pavyzdžiai parodyti III-VI schemose.
- 15 Taikant bet kurią iš išradimo junginių gavimo pakopų tvarką, eterinę jungtį, kuri yra bendra visiems išradimo junginiams, galima gauti viena iš sukabinimo reakcijų, parodytų schemoje II. Eterio sintezės pagal Ulmaną (Ullman) apžvalgą žiūrėti A. A. Moroz ir M. S. Shrartsberg, Russian Chem. Reviews, 1974, 43, 679. Šie sukabinimai dažnai vykdomi esant katalizatoriui, kuris susideda iš tarpinio metalo arba tarpinio metalo druskos arba junginio, tokio kaip varis arba vario druska ar junginys, arba jų mišinio. Schemoje II W yra arba Z-X-
- 20 grupė, kur Z ir X yra pažymėti aukščiau, arba grupė, kurią standartinėmis procedūromis, aprašytais cheminėje literatūroje, galima paversti Z-X- grupe. Pavyzdžiui, W gali būti OH, SH arba $-NHR^4$. Y yra arba alfa-prijungta metil-beta-metoksipropenoato išradimo jungi-
- 25 nių grupė arba grupė, kuri standartiniais metodais, aprašytais cheminėje literatūroje, ir/arba schemoje I ir kituose paragrafuose gali būti paversta tokia grupe. Pavyzdžiui, Y gali būti $-CH_2CO_2H$, $-CH_2CO_2Me$ arba $-CHO$. Pagal schemą II L yra geriau halogenas. Tokiu būdu
- 30 (XI) formulės junginiai aukščiau aprašytais Ulmano reakcijos sąlygomis reaguoja su (XII) formulės junginiais, gaunant tarpinius junginius (VIII). Vienos iš sukabi-
- 35

nimo reakcijų, parodytų scheme II, pavyzdyje pakeisti 3-fenoksifenoliai, o taip pat jų druskos susikabina su 2-bromo- arba 2-chloro-3-cianopiridinu, gaunant pakeistus 2-(3-fenoksifenoksi)-3-cianopiridinus.

5

Pagal dar vieną iš išradimo aspektų pateikiamas (I) formulės junginių gavimas, kuriame (XIIa) formulės junginys

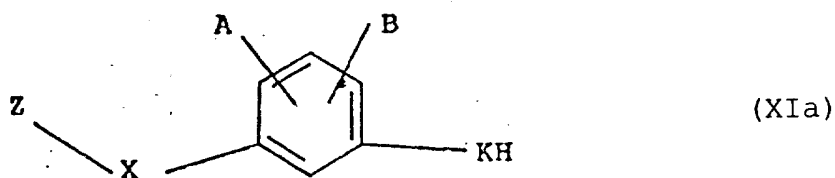
10



15

20 kur Y' yra halogenas arba kita lengvai atskylanti grupė (pavyzdžiui, C₁₋₄alkilsulfonilo, galimai pakeisto aril- (tinkamo fenil) sulfonilo ir nitro) reaguoja su fenoliu arba tiofenoliu (XIa):

25



30

35 esant šarmui, arba su fenolio arba tiofenolio (XIa) druska, geriau esant katalizatoriui, kuriame yra tin-

kamas tarpinis metalas, tarpinio metalo druska arba junginys, arba jų mišinys.

(I) formulės junginius galima gauti iš (III) formulės piridilacetatų arba ketoesterių (VI) pagal I schemeje parodytas pakopas.

Tokiu būdu (I) formulės junginius galima gauti, veikiant (III) formulės piridilacetatus šarmu (tokiu kaip natrio hidridas arba natrio metoksidas) ir metilformiatu (skruzdžių rūgšties druska arba esteriu). Jeigu į reakcijos mišinį po to pridėdami CH_3L formulės junginiai, kur L yra pažymėti aukščiau, galima gauti (I) formulės junginius. Pridėjus protinės rūgšties į reakcijos mišinį, galima gauti (II) formulės junginius, kur R^5 yra vandenilis. Alternatyviai, (II) formulės junginius, kur R^5 yra metalas (toks kaip natriis) pačius galima išskirti iš reakcijos mišinio.

(II) formulės junginius, kur R^5 yra metalas, galima paversti (I) formulės junginiais, veikiant CH_3L formulės junginiais, kur L yra pažymėta aukščiau. (II) formulės junginius, kur R^5 yra vandenilis, galimai paversti (I) formulės junginiais, nuosekliai apdirbti šarmu (tokiu kaip kalio karbonatas) ir bendros formulės CH_3L medžiagomis.

Alternatyviai, (I) formulės junginius galima gauti iš (IV) formulės acetalų, pašalinant metanolį rūgštinėmis arba šarminėmis sąlygomis.

Reagentų arba reagentų mišinių, kurie gali būti naudojami čia šiame pavertime, pavyzdžiai apima ličio diizopropilamidą; kalio hidrosulfatą (žiūrėti, pavyzdžiui, T. Yamada, H. Hagiwara ir H. Uda, J. Chem. Soc., Chemical Communications, 1980, 838 ir nuorodos); ir trietilaminą, dažnai esant Liuiso (Lewis) rūgščiai, to-

- kiai kaip titano tetrachloridas (pavyzdžiui, K. Nsunda ir L. Heresi, J. Chem. Soc., Chemical Communications, 1985, 1000).
- 5 (IV) formulės acetalius galima gauti, veikiant metil-sililketeno acetalius (V), kur R yra alkilo grupė, trimetil-ortoformiatu, esant Liuiso rūgščiai, tokiai kaip titano tetrachloridas (pavyzdžiui, K. Saigo, M. Osaki ir T. Mukaiyama, Chemistry Letters, 1976, 769).
- 10 Metilsilil keteno acetalius (V) galima gauti iš (III) formulės piridilacetatų, veikiant šarmu ir trialkil-silil halogenidu R_3SiCl ar R_3SiBr , tokiu kaip trimetil-silil-chloridas, arba šarmu (tokiu kaip trietilaminas)
- 15 ir trialkilsilil-triflatu $R_3Si-OSO_2CF_3$ (žiūrėti, pavyzdžiui, C. Ainsworth, F. Chen ir Y. Kuo, J. Organometallic Chemistry, 1972, 46, 59).
- Nėra būtina visada pašalinti tarpinius junginius (IV)
- 20 ir (V); tam tikromis sąlygomis (I) formulės junginius galima gauti iš piridilacetatų (III) viename reakcijos inde, nuosekliai pridėdant aukščiau minėtus tinkamus reagentus.
- 25 Alternatyviai, (I) formulės junginius galima gauti, veikiant (VI) formulės ketoesterius), pavyzdžiui, metoksimetilentrifenilfosforanu (pavyzdžiui, W. Steglich, G. Schramm, T. Anke ir F. Oberwinkler, EP 0044448, 1980, 07 04).
- 30 (VI) formulės ketoesterius galima gauti pagal literatūroje aprašytą metodiką. Ypatingai geruose metoduose
- 1) atitinkami piridilmagnio halogenidai arba piridil-ličio halogenidai reaguoja su dimetiloksalatu pagal
- 35 L. M. Weinstock, R. B. Currie ir A. V. Lovell, Synth. Commun., 1981, 11, 943 ir nuorodose aprašytus metodus; 2) (III) formulės piridilacetatai oksiduojami, naudojant

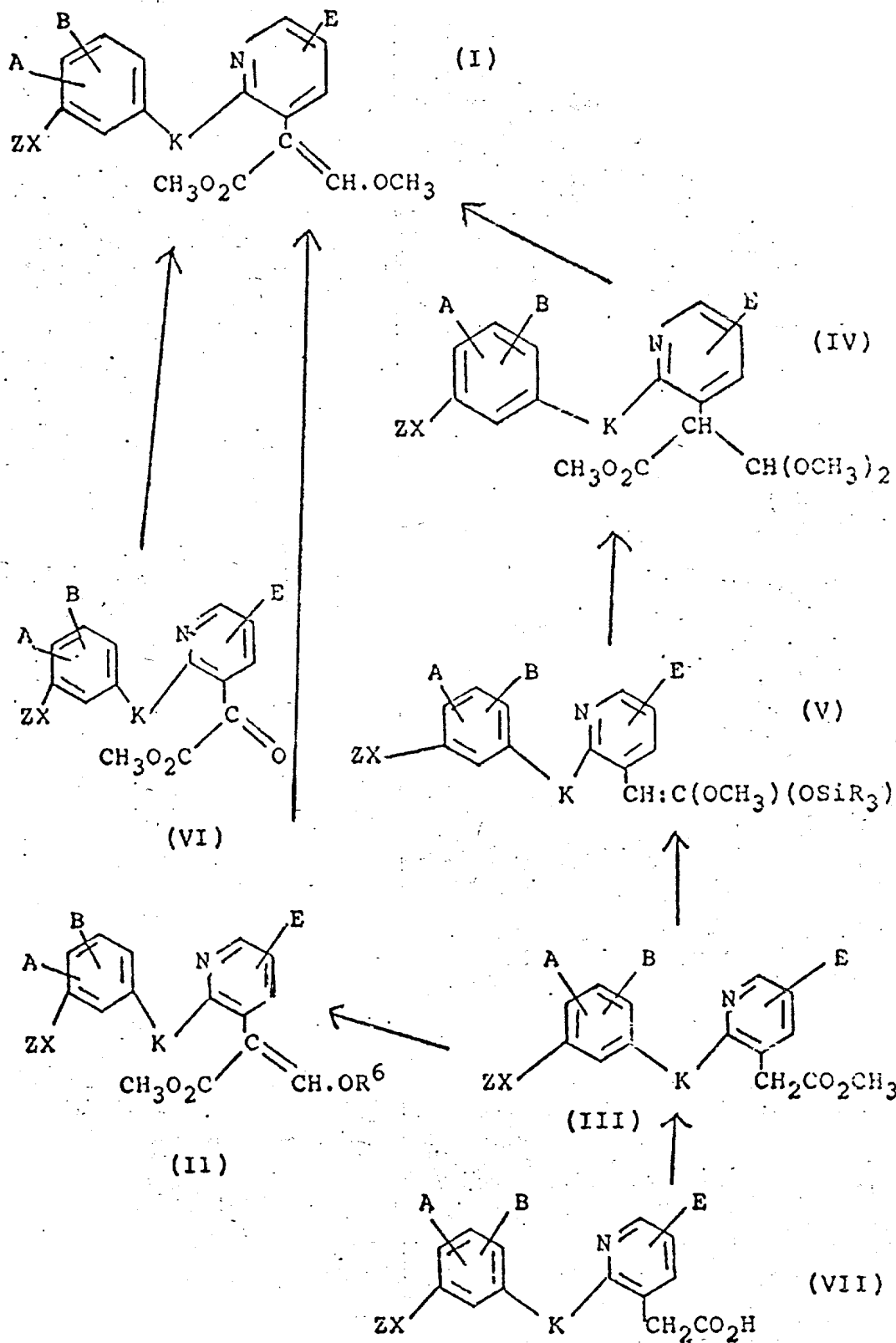
seleno dioksida ir nesant tirpiklio aukštesnėje negu 100°C temperatūroje; ir 3) (3-piridil) glikolio rūgšties esteriai oksiduojami, pavyzdžiui, naudojant magnio oksida tinkamame tirpiklyje.

5

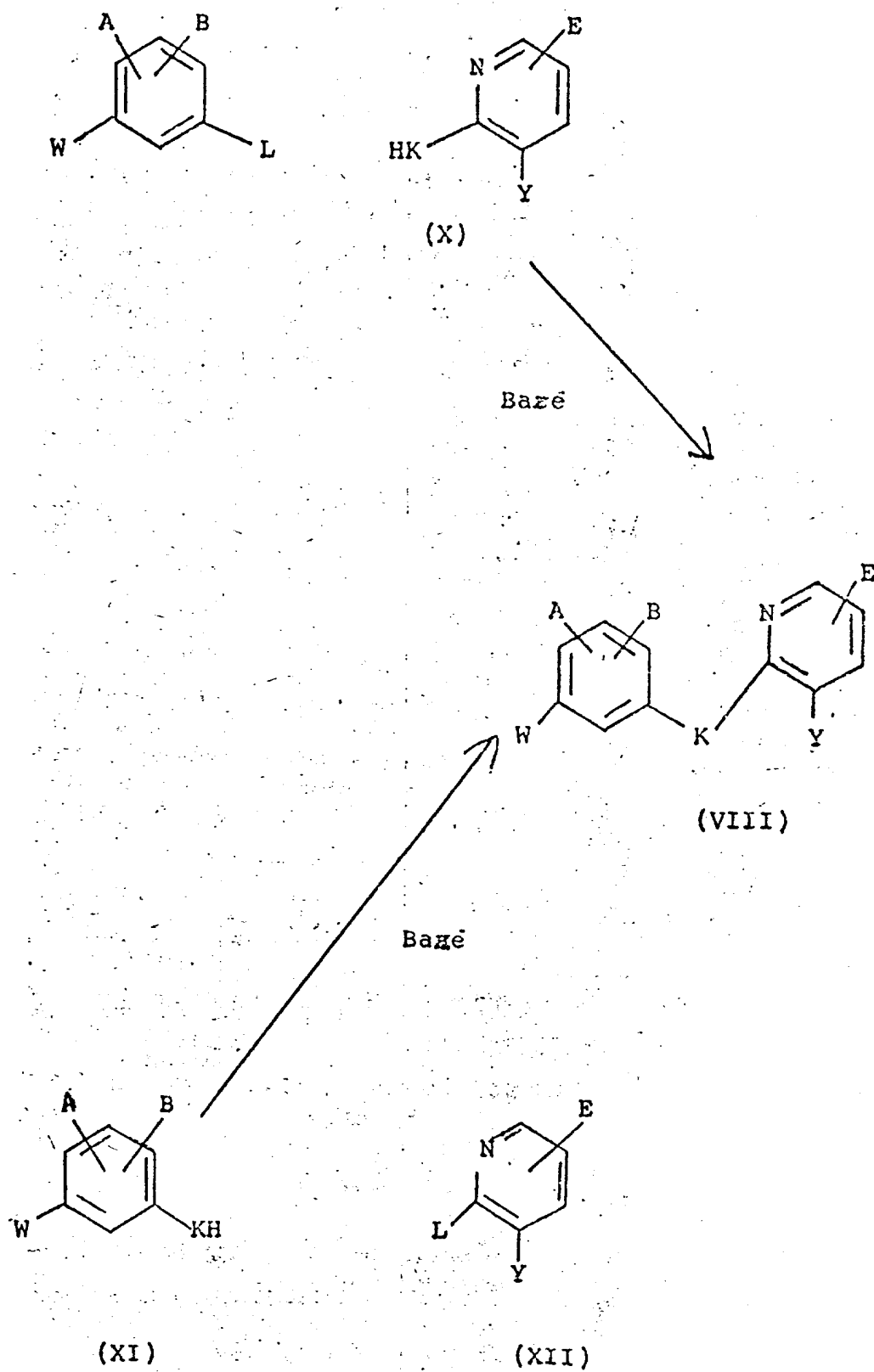
(III) formulės piridilacetatus ir atitinkamas piridilacetato rūgštis (VII) galima gauti daugeliu kitų metodų, aprašytų cheminėje literatūroje. Pavyzdžiui, keletas tinkamų metodų aprašyta D. C. Atkinson, K. E. Godfrey, M. Meek, J. E. Saville ir M.R. Stillings, J. Med. Chem., 1983, 26, 1353 ir D. C. Atkinson, K. E. Godfrey, P. L. Meyers, N. C. Phillips, M. R. Stillings ir A. P. Walbourn, J. Med. Chem., 1983, 26, 1361. Be to, daugelis metodų, aprašytų 2-arilpropioniniam esteriams ir rūgštims gauti (J.-P. Rieu, A. Boucherle, H. Cousse ir G. Mouzin, Tetrahedron, 1986, 42, 4095) taip pat tinka (III) formulės piridilacetatams ir piridilacto rūgštims (VII) gauti. Tam tikslui naudojami tinkami pirmtakai, jau turintys ortopakeistą fenoksipakaitą ir E pakaitą.

20

I schema



2 schema



Schemose III, IV, V, VI ir VII iliustruojami tarpinių junginių pavyzdžiai, turintys metil beta-metoksipropenoato grupę ir parodoma, kaip jie gali būti paverčiami tam tikrais specifiniais (I) formulės junginių tipais.

Tokiu būdu, pagal schemą III (XIII) formulės junginiai, esant tarpinio metalo arba tarpinio metalo druskos katalizatoriui, tokiam kaip vario arba vario druskos katalizatorius, reaguoja su aromatiniais arba heteroaromatiniais junginiais ZL, kur Z ir L yra pažymėta aukščiau, arba su jodonio druskomis $Z_2I^+T^-$, kur Z yra pažymėta aukščiau, o T yra priešingas jonas, toks kaip halogeno jodas, arba su arilo arba heteroarilbismuto medžiagomis, gaunant (XIV) formulės junginius. Be to, esant šarmui, (XIII) formulės junginiai reaguoja su aril- arba heteroarilsulfonil halogenidais ZSO_2Q , kur Z yra pažymėta aukščiau, o Q yra halogenas, gaunant (XV) formulės junginius. Toliau, esant šarmui, (XIII) formulės junginiai reaguoja su arilalkilo arba heteroarilalkilo junginiais $ZCHR^1L$, kur Z, R^1 ir L yra pažymėti aukščiau, gaunant (XVI) formulės junginius.

Pagal schemą IV, tiolai (XVII), paprastai esant šarmui, reaguoja su aromatiniais arba heteroaromatiniais junginiais ZL arba su jodonio druskomis $Z_2I^+T^-$, arba su aril- arba heteroarilbismuto junginiais, gaunant (XVIII) formulės junginius tokiais būdais, kurie analogiškai atitinkamų fenolių (XIII) reakcijoms. Panašiai, esant šarmui, (XVII) formulės tioliai reaguoja su arilalkilo arba heteroalkilo junginiais $ZCHR^1L$, gaunant (XIX) formulės junginius. (XVIII) ir (XIX) formulės sulfidus galima oksiduoti iki atitinkamų sulfoksidų ir sulfonų standartiniais metodais, aprašytais cheminėje literatūroje.

- Pagal schemą V, junginiai (XX) reaguoja su aromatiniais arba heteroaromatiniais junginių oksidais ZOH, kur Z yra pažymėta aukščiau, dažnai esant šarmui, sudarydami (XXI) formulės junginius. Dar daugiau, (XX) formulės junginiai reaguoja su trialkilfosfitytais $P(OR)_3$ arba su $M^+P^-(O)(OR)_2$ formulės junginiais, kur R yra pažymėta aukščiau kiekvienu atveju, o M yra metalas, toks kaip natris arba litis, gaunant (XXII) formulės fosfonatus. (XXII) formulės fosfonatai, esant šarmui, reaguoja su aldehydais arba ketonais $ZR^1C:O$, kur Z ir R^1 yra pažymėti aukščiau, gaunant (XXIV) formulės olefinus. Be to, (XXIII) formulės aldehydus ir ketonus veikiant fosfonato anijonais $ZR^1C^+P(O)(OR)_2M^+$, kur Z, R, R^1 ir M yra pažymėti aukščiau, arba atitinkamais fosforanais, gaunami (XXIV) formulės olefinai. (XXIV) formulės olefinus galima redukuoti iki (XXV) formulės junginių, pavyzdžiui, hidrinant virš atitinkamo katalizatoriaus.

- Pagal schemą VI, (XXVI) formulės junginiai, esant šarmui, reaguoja su rūgščių halogenidais $ZCOQ$, kur Z ir Q yra pažymėti aukščiau, arba, esant atitinkamai dehidratuojančiai medžiagai, reaguoja su rūgštimis ZCO_2H , kur Z yra pažymėta aukščiau, gaunant (XXVII) formulės junginius.

- (XXVI) formulės tarpinius junginius taip pat galima paversti kitais (I) formulės junginių tipais pagal cheminėje literatūroje aprašytus metodus. Pavyzdžiui, (XXVI) formulės junginius, kur R^4 yra vandenilis, diazotinant galima paversti atitinkamais sulfonilo chloridais (palyginti Organic Syntheses, 1981, 60, 121) ir po to, veikiant alkoholiais arba fenoliais, esant šarmui, atitinkamais sulfoesteriais.

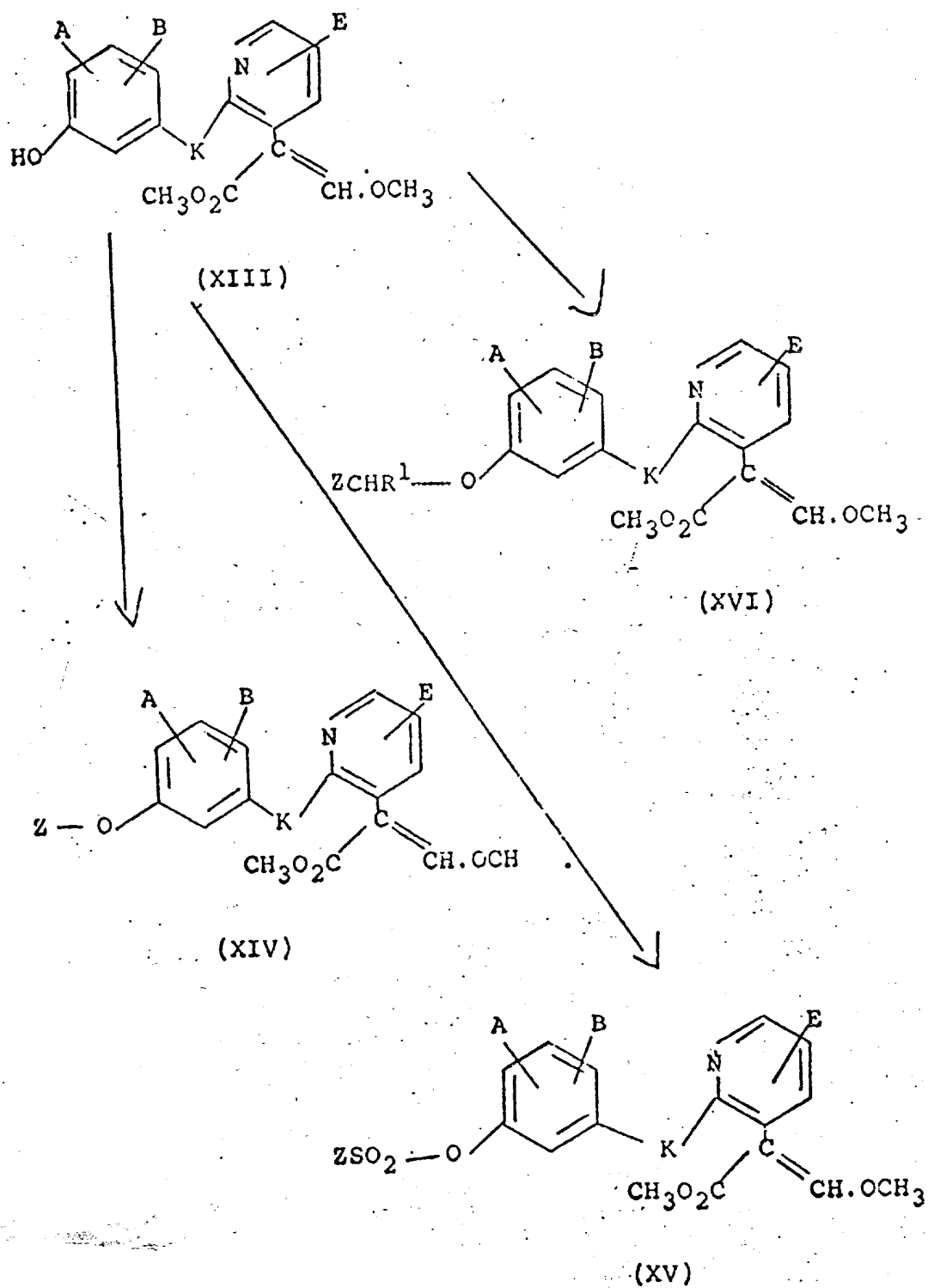
- (I) formulės junginius, kur bent vienas iš A ir B yra vandenilis, galima paversti (I) formulės junginiais, kur bent vienas iš A ir B yra tam tikri pakaitai (tokie

kaip halogenas arba nitro arba acilo grupė) tokios rūgšties elektrtofilinio pakeitimo būdu, kuris aprašytas cheminėje literatūroje.

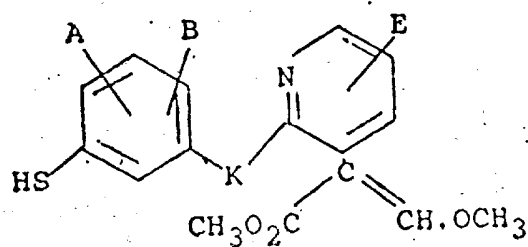
- 5 Tarpinius junginius (XIII), (XVII), (XX), (XXIII) ir (XXVI) galima gauti aprašytais cheminėje literatūroje metodais ir scheme I ir II aprašytais metodais. Pavyzdžiui, (XX) formulės junginius, kur L yra bromas, galima gauti iš (XX) formulės junginių, kur L yra H, reaguojant su N-bromsukcinimidu arba N, N-dibromdimetilhidantoinu, esant arba nesant apšvietimui.

- (IX), (X), (XI), (XII), ZL , $Z_2I^+T^-$, $ZCHR^1L$, ZCO_2Q , ZOH , $ZR^1C:O$, $ZR^1C^-P(O)(OR)_2M^+$, $ZCOQ$ ir ZCO_2H formulių tarpinius junginius galima gauti pagal cheminėje literatūroje aprašytus metodus.

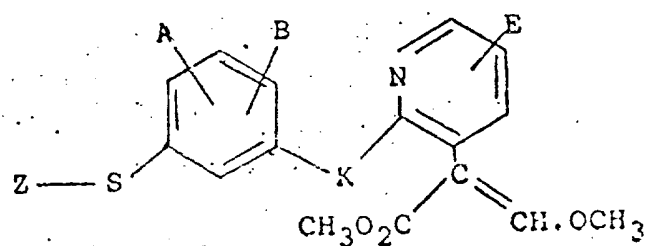
3 schema



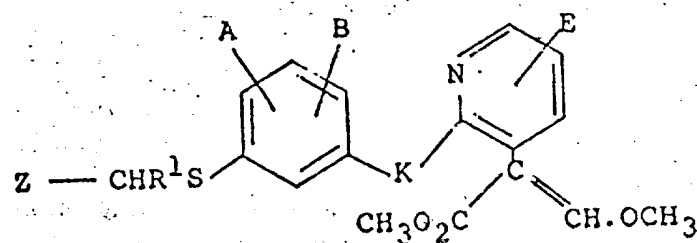
4 schema



(XVII)

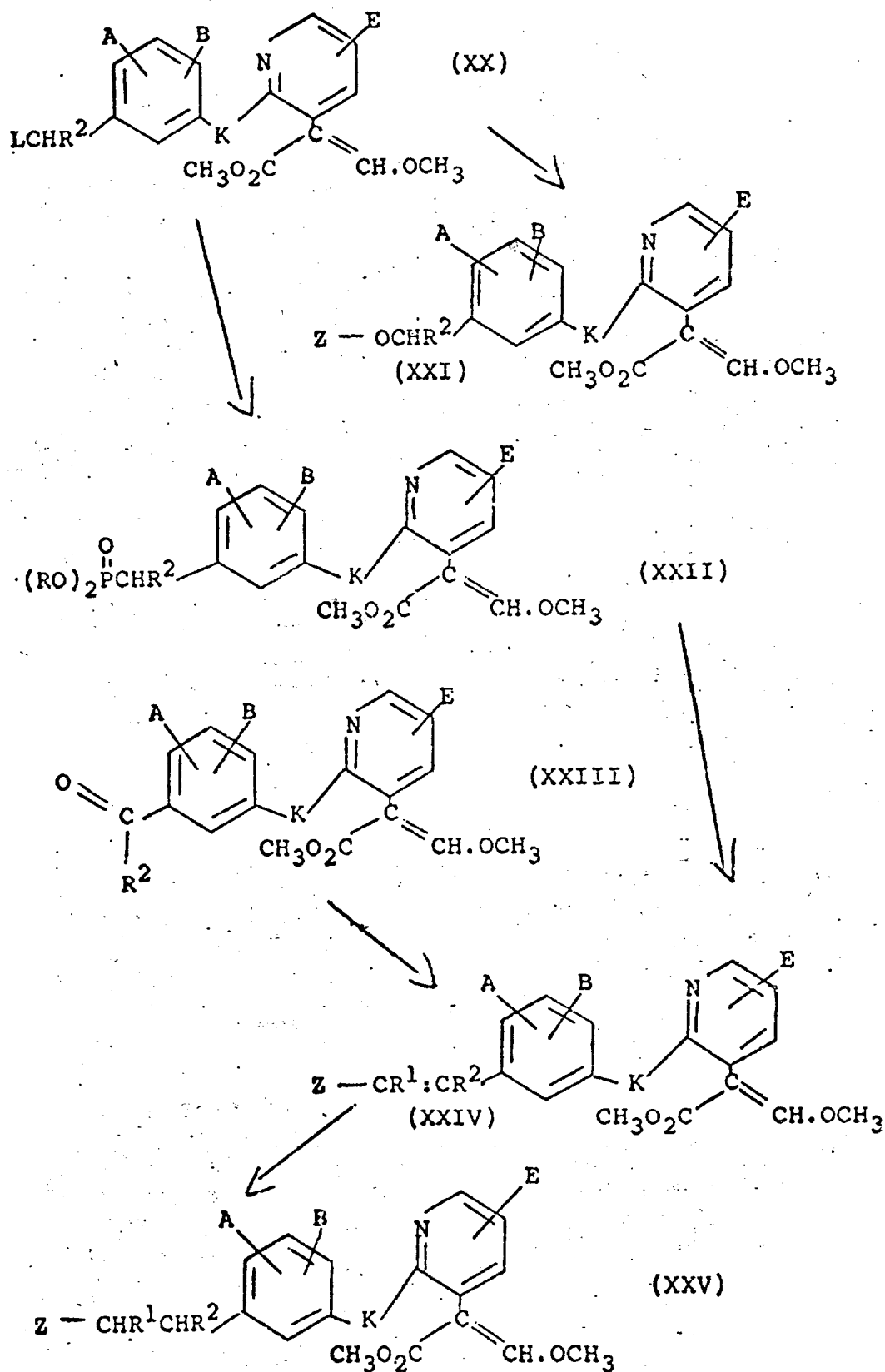


(XVIII)

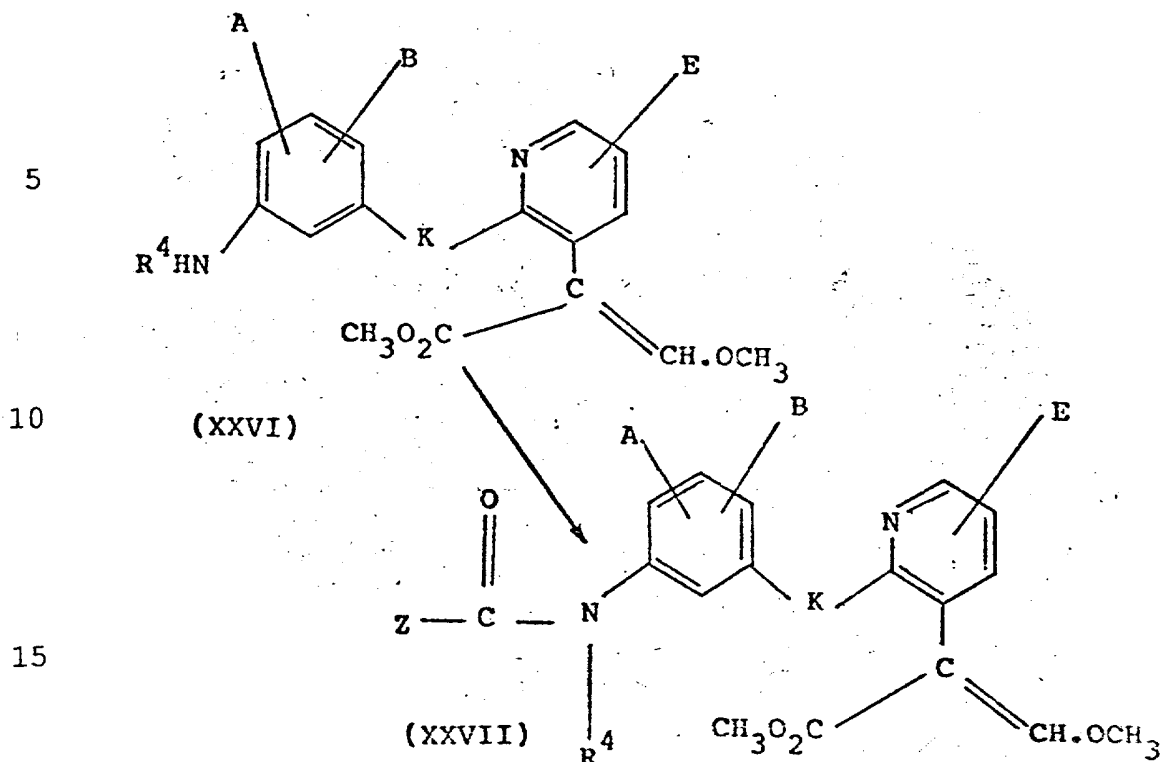


(XIX)

5 schema



Schema VI



Pagal schemą VII, (XXVIII) junginius galima oksiduoti, pavyzdžiui, naudojant piridino dichromatą tinkamame tirpiklyje (tokiame kaip metileno chloridas) arba oksalilo chloridą dimetilsulfoksido, esant šarmui (oksidavimas pagal Sverną (Swern)), gaunant aldehydus (kur R^2 yra H) arba ketonus (kur R^2 yra alkilas), kurių formulė (XXIII). Aldehydai ir ketonai (XXIII) gali reaguoti su oksiaminais $ZONH_2$ arba $ZCHR^1ONH_2$, arba su hidrazinais ZNR^1NH_2 , kur Z ir R^1 yra pažymėti aukščiau, gaunant (I) formulės junginius, kur X yra atitinkamai $ON=CR^2$, $CHR^1ON=CR^2$ arba $NR^1N=CR^2$ grupė. Be to, (XXIII) formulės junginiai gali reaguoti su Grinjaro (Grignard) reagentais, kurių formulė $ZMgHal$ arba ZCR^1R^2MgHal , kur Hal yra chloras, bromas, jodas, o Z, R^1 ir R^2 yra pažymėti aukščiau, gaunant (I) formulės junginius, kur X yra atitinkamai $CR^2(OH)$ arba $CR^1R^2CR^2(OH)$. Taip pat (XXIII) formulės junginiai gali reaguoti su aminais $ZNHR^1$ arba $ZCR^1R^2NHR^1$, kur Z, R^1 ir R^2 yra pažymėti aukščiau, esant redukuojančiai medžiagai (tokiai kaip natrio cianoborohidridas arba vandenilio dujos, esant

tinkamam metalo katalizatoriui), gaunant (I) formulės junginius, kur X yra NR^1CHR^2 arba $\text{CR}^1\text{R}^2\text{NR}^1\text{CHR}^2$. Jeigu redukuojanti medžiaga išgaruoja ir kai R^1 yra H, tai tada iš prieš tai einančios procedūros betarpiškai gaunami (I) formulės junginiai, kur X yra $\text{N}=\text{CR}^2$ arba $\text{CR}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^2$.

(XXVIII) formulės junginius, kur R^2 yra H, taip pat galima oksiduoti iki karboninių rūgščių (XXIX), naudojant, pavyzdžiui, Džonso reagentą (chromo trioksida sieros rūgštyje). Karboninės rūgštis (XXIX) galima tiesiai paversti (I) formulės junginio, kur, pavyzdžiui, X yra O_2C , CHR^1OCO , SCO , CHR^1SCO , NR^4CO arba $\text{CHR}^1\text{NR}^4\text{CO}$, naudojant vieną iš gerai žinomų literatūroje sukabinimo reagentų, tokių kaip dicikloheksilkarbodiimidai arba karbonildiimidazolas tinkamame tirpiklyje.

Alternatyviai, karboninės rūgštis galima paversti rūgšties chloridais (XXX), veikiant, pavyzdžiui, tionilo chloridu arba oksalilo chloridu. Rūgšties chloridai (XXX) po to gali reaguoti, pavyzdžiui, su ZOH , ZCHR^1OH , ZSH , ZCHR^1SH , ZNR^4H arba $\text{ZCHR}^1\text{NR}^4\text{H}$ formulių junginiais tinkamame tirpiklyje, esant šarmui. Gaunami (I) formulės junginiai, kur X yra O_2C , CHR^1OCO , SCO , CHR^1SCO , NR^4CO arba atitinkamai $\text{CHR}^1\text{NR}^4\text{CO}$.

(XXVIII) formulės junginiai taip pat gali tiesiai reaguoti su ZL formulės junginiais, nebūtinai esant šarmui, kur Z yra reaktyvi aromatinė grupė (pavyzdžiui, nitrofenilas) arba heteroaromatinė grupė (pavyzdžiui, 2-piridilo arba 2-pirimidinilo), gaunant (XXI) formulės junginius. Gali būti būtina pradžioje sudaryti (XXVIII) formulės junginių deguonies anijoną stipriu šarmu, tokiu kaip natrio hidridas.

Be to, (XXVIII) formulės junginius galima paversti (XX) formulės junginiais, veikiant, pavyzdžiui, halogeninančiu agentu, tokiu kaip tionilo chloridas arba fos-

foro tribromidas, kur L yra chloras arba bromas, arba veikiant sulfonilo halogenidu (tokiu kaip p-toluol-sulfonilo chloridas), esant rūgšties akceptoriumi, kur L yra sulfoniloksi grupė. Po to (XX) formulės junginius
 5 galima naudoti pagal schemą V. Taip pat, kai L yra halogenas, juos galima paversti (I) formulės junginiais, kur X yra $(R^5)_2 P^+CHR^2Q$ - grupė, veikiant $Z(R^5)_2P$ formulės fosfinu, kur R^5 yra pažymėta aukščiau. Šie junginiai gali nuosekliai reaguoti su šarmu ir karbonilo
 10 junginiu $ZCOR^1$, kur Z ir R^1 yra pažymėti aukščiau, gaunant (XXIV) formulės olefinus.

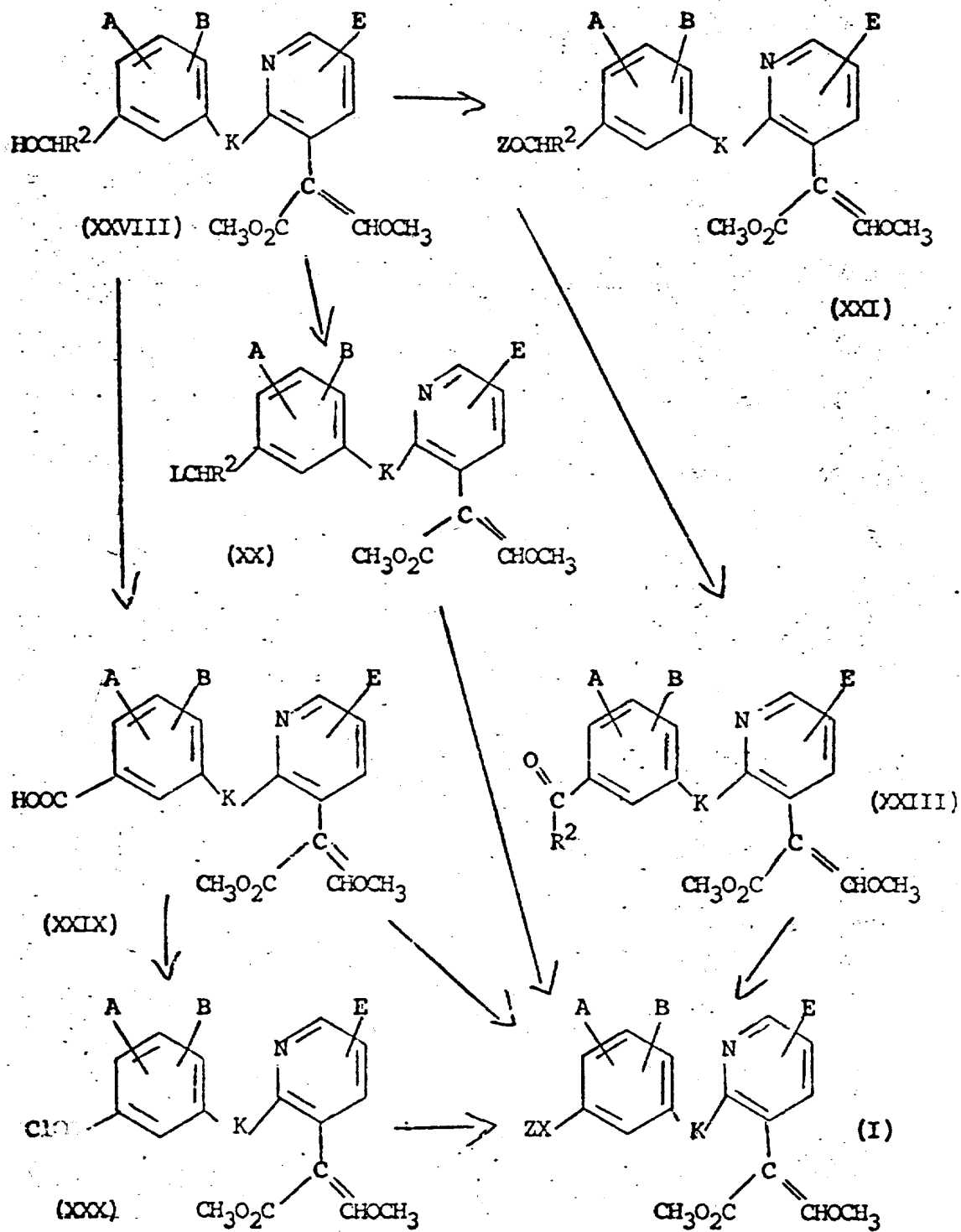
Schema VIII iliustruoja (VIII) formulės tarpinių junginių pavyzdžius, parodytus scheme II, kur W yra bet
 15 kokia grupė, kurią galima paversti ZX-, o Y yra bet kokia grupė, kurią galima paversti metil-betametoksi-propenoato grupe.

(XXXI) formulės junginiai gali reaguoti su (XXXII) formulės junginiais, gaunant (XXXIII) formulės junginius pagal bendras Ulmano sukabinimo sąlygas, kurios smulkiai pateiktos scheme II, reaguojant (XI) ir (XII) formulių junginiams. (XXXIII) formulės rūgštis
 20 galima paversti metilo esteriais (XXXIV), reaguojant su metanolio, kai dalyvauja rūgštis (pavyzdžiui, druskos rūgštis).

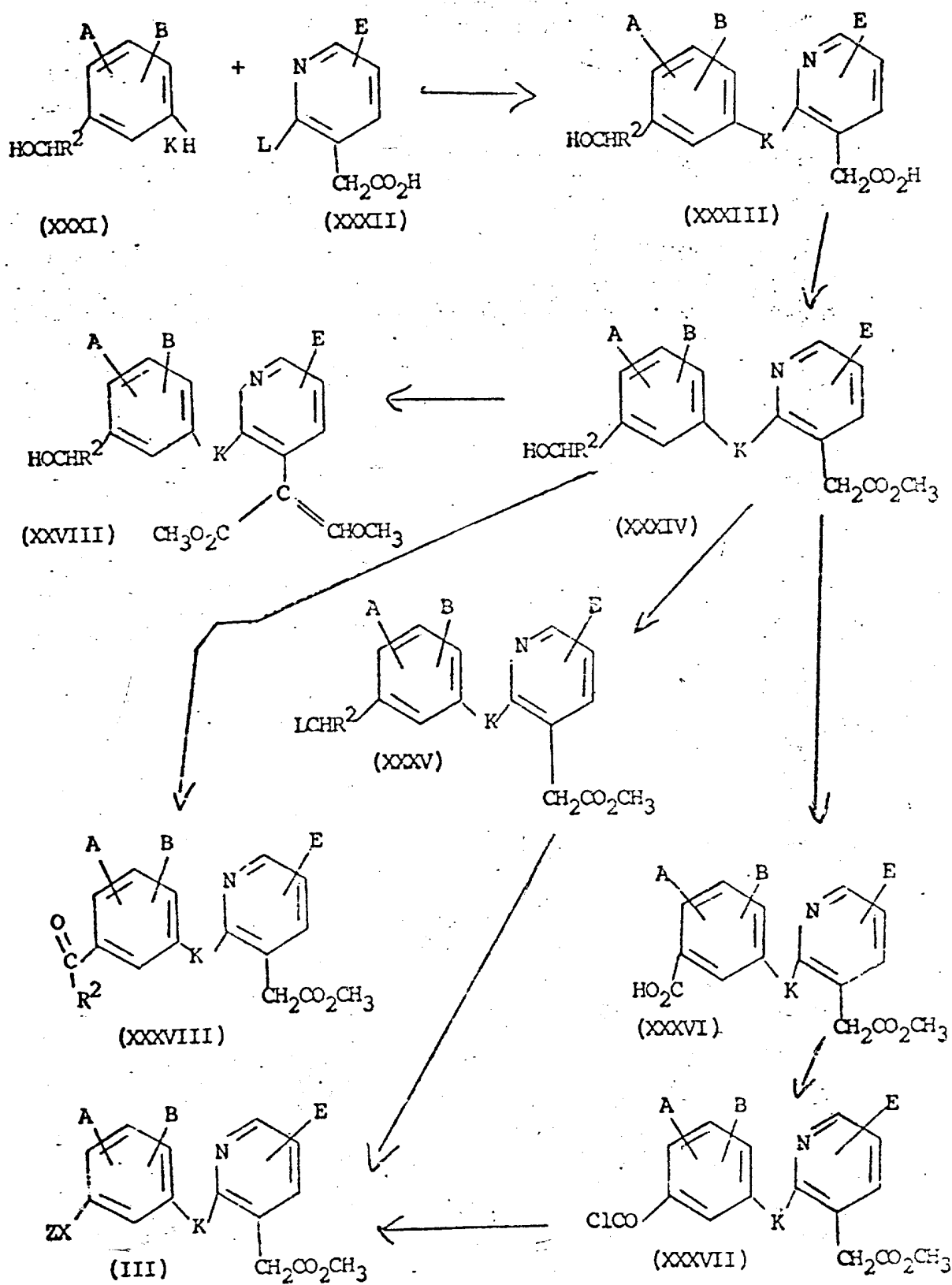
(XXXIV) formulės junginius galima paversti metil betametoksipropenoatais (XXVIII) pagal smulkiai aprašytus
 30 scheme I metodus.

Alternatyviai, tarpinius junginius (XXXIV) galima paversti (XXXVIII), (XXXV), (XXXVI), (XXXVII) ir (III) formulių tarpiniais junginiais, naudojant scheme VII
 35 aprašytus metodus, paverčiant (XXVIII) formulės propenoatus (XXIII), (XX), (XXIX), (XXX) ir (I) formulių junginiais. (III) formulės junginius galima paversti (I) formulės junginiais pagal schemą I.

7 schema



---8 schema



Pagal dar vieną iš išradimo aspektų numatyti (I) formulės junginių gavimo būdai, o taip pat (II)-(VII) ir (XIII)-(XXX) ir (XXXIII)-(XXXVIII) formulių tarpinių junginių gavimo būdai.

5

Junginiai yra aktyvūs fungicidai ir gali būti naudojami prieš vieną ar daugiau iš tokių patogeninių formų:

Pyricularia ortzae ryžiuose.

10

Puccinia recondita, Puccinia striiformis ir kitos rūdys (sukėlėjas) kviečiuose, Puccinia hordei, Puccinia striiformis ir kitos rūdžių rūšys miežiuose, ir rūdys (sukėlėjai) kituose augaluose, pavyzdžiui, kavoje, kriaušėse, obuoliuose, žemės riešutuose, daržovėse ir dekoratyviniuose augaluose.

15

Erysiphe graminis (netikroji miltligė) miežiuose ir kviečiuose ir kitos miltligės rūšys įvairiuose augaluose, tokios kaip Sphaerotheca macularis apyniuose, Sphaerotheca fuliginea moliūguose (pavyzdžiui, agurkuose), Podosphaera leucotricha obuoliuose ir Uncinula necator vynmedžiuose. Helminthosporium spp., Rhynchosporium spp., Septoria spp., Pseudocercospora herpotrichoides ir Gaeumannomyces graminis javuose.

20

25

Cercospora arachidicola ir Cercosporidium personata žemės riešutuose ir kitos Cercospora rūšys kituose augaluose, pavyzdžiui, cukriniuose runkeliuose, bananuose, sojos pupelėse ir ryžiuose.

30

Botrytis cinerea (pilkasis pelėsis) pomidoruose, žemuo-gėse, daržovėse, vynmedžiuose ir kituose augaluose.

35

Alternaria rūšis daržovėse (pavyzdžiui, agurkuose), rapsų sėklose, obuoliuose, pomidoruose ir kituose augaluose.

Venturia inaequalis (susna) obuoliuose.

Plasmopara viticola vynmedžiuose.

5 Kita rūšis netikrosios miltligės, tokia kaip Bremia lactucae salotose, Peronospora spp. sojos pupelėse, tabake, svogūnuose ir kituose augaluose ir Pseudoperonospora humuli apyniuose ir Pseudoperonospora cubensis moliūguose, Phytophthora infestans bulvėse ir
10 pomidoruose ir kitos rūšys Phytophthora spp. daržovėse, žemuogėse, avokado, pipiruose, dekoratyviniuose augaluose, tabake, kakavoje ir kituose augaluose.

Thanatephorus cucumeris ryžiuose ir kitos Rhizoctonia
15 rūšys įvairiuose augaluose, tokiuose kaip kviečiai ir miežiai, daržovės, medvilnė ir durpėse.

Kai kurie iš junginių pasižymi dideliu poveikiu prieš grybelius in vitro. Jie taip pat gali veikti prieš
20 įvairias vaisių ligas po derliaus nuėmimo (pavyzdžiui, Penicillium digitatum ir italicum ir Trichoderma viride apelsinuose, Gloesporium musarum bananuose ir Botrytis cinerea kriaušėse).

25 Be to, kai kurie junginiai gali veikti kaip sėklų trąša prieš Fusarium spp., Septoria spp., Tilletia spp., (dvokianti arba šlapia kūlė, liga, prasidedanti kviečių grūduose), Ustilago spp., Helminthosporium spp. javuose, Rhizoctonia solani medvilnėje ir Pyricularia oryzae
30 oryzae ryžiuose.

Junginiai gali judėti visoje augalo struktūroje. Dar daugiau, junginiai gali būti pakankamai lakūs, kad galėtų veikti prieš augalų grybelius garų fazėje.

35 Tokiu būdu išradime siūlomas kovos prieš grybelius būdas, kuris apima augalų, augalų sėklų arba augalų ar

sėklų buvimo vietos apdirbimą efektyviu, aukščiau aprašyto junginio kiekiu, arba kompozicijos jo pagrindu.

5 Junginius taip pat galima naudoti kaip pramoninius fungicidus (priešingai negu žemės ūkio), pavyzdžiui, profilaktikai prieš medžio, kailio, odos ir ypač dažų plėvelių kenkėjus.

10 Junginius galima naudoti tiesiai fungicidiniais tikslams, bet žymiai patogiau sukomponuoti juos į kompozicijas su nešėju arba praskiedėju. Tokiu būdu, išradime pateikiama fungicidinė kompozicija, susidedanti iš (I) formulės junginio ir fungicidiškai tinkamo nešėjo arba praskiedėjo.

15 Kaip fungicidus junginius galima naudoti įvairiai. Pavyzdžiui, sukomponuotus ar nesukomponuotus juos galima tiesiai taikyti augalų lapams, sėkloms arba terpei, kurioje auga ar bus sodinami augalai, arba jais galima
20 papurkšti, galima juos užbarstyti arba taikyti kaip kremo arba pastos sąstatą, arba kaip garus arba prailginto veikimo granules. Taikyti juos galima bet kuriai augalo daliai, įskaitant lapus, stiebus, šakas arba šaknis, arba dirvai apie šaknis, arba sėkloms prieš
25 sėją; arba dirvai bendrai, laistomam vandeniui arba hidroponinėse kultūrų sistemose. Išradimo junginius taip pat galima įvesti injekcijomis į augalus arba papurkšti augaliją, naudojant elektrodinaminę purškimo techniką arba kitus mažo imlumo metodus.

30 Terminas "augalas" apima sėjinukus, krūmus ir medžius. Naudojant fungicidinį išradimo metodą, augalai apdirbami profilaktiniu, apsauginiu ir išnaikinimo tikslu.

35 Geriau junginius žemės ūkio ir sodininkystės tikslams naudoti kompozicijų formos. Kompozicijos tipas bet kuriuo atveju priklauso nuo konkretaus numatyto tikslo.

- Kompozicijos gali būti dusto miltelių arba granulių formos, kuriose aktyvus komponentas (išradimo junginys) yra su kietu praskiedėju arba nešėju, pavyzdžiui, užpildu, tokiu kaip kaolinas, bentonitas, kizelguras, dolomitas, kalcio karbonatas, talkas, magnio milteliai, fullerio žemė, gipsas, diatominė žemė ir kaolinas. Tokios granulės gali būti modifikuotų granulių pavidalo, kuriomis galima apdirbti dirvą be papildomo apdirbimo.
- 5
- 10 Tokias granules galima gauti, sudrėkinant užpildo žirnelius aktyviu junginiu arba granuliuojant aktyvaus junginio be užpildo miltelių mišiniu. Sėklų beicavimo kompozicijose gali būti medžiaga (pavyzdžiui, mineralinis aliejus), padidinantis kompozicijos adheziją sėkloms. Alternatyviai, aktyvų junginį sėklų beicavimo tikslams galima naudoti organiniame tirpiklyje (pavyzdžiui, N-metilpirilidone, propileno glikolyje arba dimetilformamide). Kompozicijos taip pat gali būti sudrėkinamu miltelių arba granulių, galinčių disperguotis
- 15 vandenyje, formos, kuriose yra drėkinančių arba disperguojančių medžiagų, pagerinančių dispergavimąsi skysčiuose. Milteliuose ir granulėse taip pat gali būti užpildų ir suspenduojančių medžiagų.
- 20
- 25 Emulsinius koncentratų ar emulsijas galima gauti, ištirpinant aktyvų komponentą organiniame tirpiklyje, galimai reguliuojant drėkinančią arba emulguojančią medžiagą. Po to mišinys išpilamas į vandenį, kuriame taip pat gali būti drėkinanti arba emulguojanti medžiaga.
- 30 Tinkami organiniai tirpikliai yra aromatiniai, tokie kaip alkilbenzolai ir alkilnaftalinai, ketonai, tokie kaip izoforonas, cikloheksanonas ir metilcikloheksanonas, chlorinti angliavandeniliai, tokie kaip chlorbenzolas ir trichloretnas, ir alkoholiai, tokie kaip benzilo alkoholis, furfurilo alkoholis, butanolis ir glikolio eteriai. Didesnės dalies netirpių kietų medžiagų suspensinius komponentus galima gauti, malant
- 35

medžiagas rutuliniame arba rutuliukų malūne su disperguojančia medžiaga, kartu naudojant suspenduojančią medžiagą, kuri neleistų nusėsti kietai medžiagai.

- 5 Kompozicijos purškimui gali būti aerozolių formos. Tuo atveju sąstatas laikomas konteineryje suslėgtas, esant propelentui, pavyzdžiui, fluortrichlormetanui arba dichlordifluormetanui. Išradimo junginius galima sumaišyti su pirotechniniu mišiniu, gaunant kompoziciją, kuri uždaroje aplinkoje gali skleisti dūmus, kuriuose yra išradimo junginių.
- 10

Alternatyviai, junginius galima naudoti mikrokapsulėse. Juos taip pat galima sukomponuoti į biodegraduojančius polimerinius sąstatus, gaunant lėtą, reguliuojamą aktyvios medžiagos išsiskyrimą.

15

Ištraukiant į kompoziciją atitinkamus priedus, pavyzdžiui, priedus paskirstymui, adhezijai ir atsparumui lietui apdirbtuose paviršiuose pagerinti, įvairias kompozicijas galima geriau pritaikyti skirtingiems tikslams.

20

Išradimo junginius galima naudoti, kaip mišinius su trąšomis (pavyzdžiui, azoto, kalio ar fosforo trąšomis). Geros yra tos kompozicijos, kuriose trąšų granulės yra, pavyzdžiui, padengtos norimu junginiu. Tokiose granulėse atitinkamai yra iki 25 svorio % junginio. Tokiu būdu išradime pateikiama trąšų kompozicija, turinti savo sudėtyje trąšas ir (I) formulės junginį arba jo druską, arba jo metalo kompleksą.

25

30

Sudrėkinamuose milteliuose, emulsiniuose koncentratuose ir suspensiniuose koncentratuose paprastai yra paviršiaus-aktyvių medžiagų, pavyzdžiui, drėkinanti medžiaga, emulguojanti medžiaga arba suspenduojanti medžiaga. Šios medžiagos gali būti katijoninės arba nejoninės.

35

Tinkamos kationinės medžiagos apima ketvirtinius amino junginius, pavyzdžiui, cetiltrimetilamonio bromidą. Tinkamos anijoninės medžiagos apima muilus, sieros rūgšties alifatinių monoesterių druskas (pavyzdžiui, 5 natrio laurilsulfatą) ir sulfonintų aromatinių junginių druskas (pavyzdžiui, natrio dodecilbenzolsulfonata, natrio, kalcio arba amonio lignosulfonata, butilnaftalino sulfonata ir natrio diizopropil- ir triizopropilnaftalino sulfonatus).

10

Tinkamos nejoninės medžiagos apima etileno oksido kondensacijos produktus su riebiaisiais alkoholiais, tokiomis kaip oleilo arba cetilo alkoholis, arba su alkilfenoliais, tokiais kaip oktil- arba nonil-fenolis ir 15 oktilkrezolis. Kitos nejoninės medžiagos yra ilgos grandinės riebiųjų rūgščių ir heksitolanhidridų daliniai esteriai, pastarųjų dalinių esterių kondensacijos produktai su etileno oksidu ir licitinai. Tinkamos suspenduojančios medžiagos yra hidrofiliniai 20 koloidai (pavyzdžiui, polivinilpirolidonas ir natrio karboksimetilceliuliozė), o taip pat brinkstantys moliai, tokie kaip bentonitas arba atapulgitas.

Vandeninių dispersijų arba emulsijų kompozicijos paprastai yra koncentratų formos su didele aktyvaus junginio koncentracija. Tokius koncentratų prieš naudojimą būtina praskiesti vandeniu. Šie koncentratai turėtų išlikti tinkami po ilgo laikymo, kad galima būtų po to praskiesti juos vandeniu, gaunant vandeninius preparatus, išliekančius pakankamai ilgą laiką tarpą homogeniškais ir tuo būdu naudoti juo purškimui įprasta įranga. Koncentratuose, kurie yra patogūs naudoti, gali būti iki 95 %, geriau 10-85 %, pavyzdžiui, 25-60 svorio % 25 aktyvaus komponento. Praskiestuose koncentratuose aktyvaus komponento kiekiai, priklausomai nuo tikslo, gali būti 35 įvairūs, pavyzdžiui, gali būti naudojami vande-

niniai preparatai, kuriuose aktyvus komponentas sudaro 0,00055 arba 0,01-10 svorio %.

- 5 Išradimo kompozicijose gali būti kitų biologiškai aktyvių junginių, pavyzdžiui, junginiai, pasižymintys panašiu arba papildomu fungicidiniu poveikiu arba reguliuojantys augalų augimą, pasižymintys herbicidiniu arba insekticidiniu poveikiu.
- 10 Išradimo kompozicijoje esantis fungicidinis junginys gali būti toks, kuris gali veikti prieš javų varpų ligas (pavyzdžiui, kviečių), tokias kaip Septoria, Gibberella ir Helminthosporium spp., prieš sėklų arba dirvos ligas, tikrąją ir netikrąją kriausių miltligę ir
- 15 obuolių miltligę bei susną ir t.t. Kompozicijos su kitu fungicidu veikimo spektras labai praplatėja, palyginus su vieno (I) formulės junginio poveikiu. Be to, kitas fungicidas gali turėti sinergistinį poveikį (I) formulės junginių fungicidiniam aktyvumui. Fungicidinių
- 20 junginių, kuriuos galima naudoti išradimo kompozicijose, pavyzdžiai apima karbendazimą, benomilą, tiofanat-metilą, tiabendazolą, fuberidazolą, etridazolą, dichlorfluanidą, cimoksanilą, oksadiksilą, ofuracą, metalaksilą, furalaksilą, benalaksilą, foretil-aliuminį, fenarimolą, iprodioną, protiokarbą, procimidoną, vinklozoliną, penkonazolą, miklobutanilą, propamokarbą, dinikonazolą, pirazofosą, etirimolą, ditalimfosą, tri-
- 25 demorfą, triforiną, nuarimolą, tiazbutilą, kvazatiną, 1, 1'-iminodi(oktametilen) diguanidino triacetato druską, butiobatą, propikonazolą, prochlorazą, flutriafolą, heksakonazolą (2RS, 5RS)-5-(2,4-dichlorfenil) tetrahid-
- 30 ro-5-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)-2-furil-2,2,2-trifluoretilo eterį, ciprokonazolą, terbukomazolą, pirolnitriną, 1-[(2RS, 4RS; 2RS, 4RS)-4-brom-2-(2,4-dichlorfenil) tetrahidrofuril]-1H-1,2,4-triazolą, 5-etil-
- 35 5,8-dihidro-8-okso(1,3)-dioksolo(4,5-g)chinolin-7-karboninę rūgštį, (RS)-1-aminopropilfosfonio rūgštį, 3-

(2,4-dichlorfenil)-2-(1H-1,2,4-triazol)-1-il)chinozo-
lin-4(3H)-oną, fluzilazolą, triadimefoną, triadimenolą,
diklobutrazolą, fenpropimorfą, purifenoksa, fenpro-
pidiną, chlorzolinatą, imazalilą, fenfuramą, karbok-
5 siną, oksikarboksina, metfuroksamą, dodemorfą, BAS 454,
blasticidiną S, kazugamiciną, edifenfosą, Kitaziną P,
cikloheksimidą, ftalidą, probenazolą, izoprotiolaną,
triciklazolą, 4-chlor-N-(ciano(etoksi)metil)benzamidą,
pirochiloną, chlorbenztiazoną, neoazoziną, polioksiną D,
10 validamiciną A, mepronilą, flutolanilą, pencikuroną,
diklomeziną, fenazinoksidą, nikelio dimetiltio-kar-
bamata, techloftalamą, bitertanolą, bupirimatą, etako-
nazolą, hidroksiizoksazolą, streptomyciną, ciprofuramą,
biloksazolą, chinometionatą, dimetirimolą, 1-(2-ciano-
15 2-metoksiiminoacetil)-3-etil karbamidą, fenapanilą,
tobklofos-metilą, piroksifurą, poliramą, manebą, man-
kozėbą, kaptafolą, chlortalonilą, anilaziną, tiramą,
kaptaną, folpetą, zinebą, propinebą, sierą, dinokapą,
dichloną, chloronebą, binapakrilą, nitrotalizopropilą,
20 dodiną, ditianoną, fentin hidroksidą, fentin acetatą,
teknoziną, chintozeną, dichloraną, vario turinčius
junginius, tokius kaip vario oksichloridas, vario sul-
fatas ir Bordo mišinys ir organinius gyvsidabrio jun-
ginius.

25

(I) formulės junginius galima sumaišyti su derva, dur-
pėmis arba kita terpe, kurioje susidaro šaknys, ap-
saugant augalus nuo sėklų, dirvos ar lapų grybelinių
ligų.

30

Tinkami insekticidai, kuriuos galima įtraukti į išra-
dimo kompoziciją, apima pirimikarbą, dimetoatą, deme-
ton-s-metilą, formotioną, karbarilą, izoprokarbą, XMC,
BPMC, karbofuraną, karbosulfaną, diazinoną, fentioną,
35 fenitrotoną, fentoatą, chlorpirifosą, izoksationą,
propafosą, monokrotofasą, buprofeziną, etoproksijeną
ir cikloprotriną.

Augalų augimo reguliatoriai yra junginiai, kurie reguliuoja piktžolių ir daigų susidarymą arba selektyviai reguliuoja mažiau reikalingų augalų (pavyzdžiui, piktžolių) augimą.

5

- Tinkamų augalų augimą reguliuojančių junginių, kuriuos galima naudoti su išradimo junginiais, pavyzdžiai apima giberelinus (pavyzdžiui, GA_3 , GA_4 arba GA_7), auksinus pavyzdžiui, indolacto rūgštį, indolbutirinę rūgštį, 10 naftoksiacto rūgštį arba naftilacto rūgštį), citokininus (pavyzdžiui, kinetinę, difenilkarbamidą, benziimidazolą, benziladeniną arba benzilaminopuriną), fenoksiacto rūgštis (pavyzdžiui, 2,4-D arba MCPA), pakeistą benzoinę rūgštį (pavyzdžiui, trijodobenzoinę rūgštį), 15 marfaktinus (pavyzdžiui, chlorfluorekolą), maleininį hidrazidą, glifozatą, glifoziną, ilgos grandinės riebiuosius alkoholius ir rūgštis, dikegulaką, paklobutrazolą, mefluididą, pakeistus ketvirtinius amonio ir fosfonio junginius (pavyzdžiui, chlormekvat chlorfonijus arba mepikvatchloridas), etefoną, karbetamidą, 20 metil-3,6-dichloramizatą, daminozidą, azulamą, abscizinę rūgštį, izopirimolą, 1-(4-chlorfenil)-4,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidro-piridin-3-karboninę rūgštį, hidroksibenzonitrilus (pavyzdžiui, bromoksinilą), difenzokvatą, 25 benzoilprop-etil-3,6-dichlorpikolino rūgštį, fenpenterolą, inabenfidą, triapentenolą ir teknazeną.

- Toliau pateikiami pavyzdžiai paaiškina išradimą. Visuose pavyzdžiuose terminas "eteris" reiškia etilo eterį, tirpalų džiovinimui naudojamas magnio sulfatas ir tirpalai koncentruojami pažemintame slėgyje. Reakcijos, kuriose naudojami orui arba vandeniui jautrūs tarpiniai junginiai, atliekamos azoto atmosferoje, o tirpikliai, jei reikia, džiovinami prieš vartojimą. Jei nėra pažymėta kitaip, chromatografuojama per silikagelic=kolonėlę, kaip pastovią fazę. Kur parodyta, infraraudonųjų spindulių ir B.M.R. duomenys yra
- 30
- 35

selektyvūs; nebandyta pateikti kiekvieną absorbciją visais atvejais. ^1H BMR spektrai nustatomi naudojant CDCl_3 - tirpalus, jei nėra kitaip pažymėta. Toliau naudojamų sutrumpinimų reikšmės:

5

THF = tetrahidrofuranas

DMF = N,N-dimetilformamidas

B.M. R. = branduolinis magnetinis rezonansas

IR = infraraudonas

10

lyd. temp. = lydymosi temperatūra

s = singletas

d = dubletas

t = tripletas

m = multipletas

15

br = platus

1 Pavyzdys

20

(E)-metil-2-[2-(3-fenoksifenoksi)pirid-3-il]-3-metoksi-propenoato gavimas (Junginys 446 1 lentelėje).

25

5,53 g (0,04 mol) kalio karbonato ir 15 g (0,08 mol) 3-fenoksifenolio 60 ml DMF mišinys virinamas 80°C temperatūroje, maišant 30 minučių. Į šį mišinį pridedama 11,08 g (0,08 mol) 2-chlor-3-cianopiridino ir 0,8 g vario bronzos, o gautas mišinys 90 minučių virinamas su grįžtamu šaldytuvu. Dujinės chromatografijos duomenys (GC) parodė, kad susidarė vienintelis produktas (96 %). Reakcijos mišinys atšaldomas ir filtruojamas, o po to išpilamas į 300 ml vandens ir paliekamas savaitgaliui. Išskritusios gelsvai rudos riebalinės nuosėdos ekstrahuojamos dichlormetanu ir išdžiovinamos. Po to dichlormetano tirpalas filtruojamas ir išgarinamas, gaudant 36,2 g nešvaraus (užteršto DMF) 2-(3-fenoksi-

30

fenoksi)-3-cianopiridino, kuris tolimesnėje stadijoje naudojamas be valymo.

5 15 g nešvaraus 2-(3-fenoksifenoksi)-3-cianopiridino maišoma su 15 g Renėjaus nikelio lydinio (50:50), virinant 2 valandas 200 ml 75 %-nės skruzdžių rūgšties su grįžtamu šaldytuvu. Reakcijos mišinys praskiedžiamas vandeniu, o po to pakartotinai ekstrahuojamas eteriu. Su-

10 jungti eteriniai ekstraktai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant oranžinės spalvos riebalinį skystį. Pastarasis filtruojamas per silikagelį (eliu-
entas heksanas-eteris (1:1)), gaunant 3,03 g 2-(3-fenoksifenoksi)-3-formilpiridino, IR. maks. 1685 cm^{-1} .

15 Į maišomą 3,03 g (0,01 mol) aldehido ir 1,29 (0,01 mol) metil-metilsulfinilmetil-sulfido tirpalą 8 ml sauso THF kambario temperatūroje sulašinamas (2,5 ml 40 % metanolyje) Tritono B tirpalas. Gautas tirpalas 1 valanda virinamas su grįžtamu šaldytuvu, atšaldomas ir po to praskiedžiamas vandeniu. Tirpalas ekstrahuojamas di-

20 chlormetanu, po to išdžiovinamas ir išgarinamas. Gaunamas geltonos spalvos riebalinis skystis, kuris ištirpinamas 100 ml metanolinio vandenilio chlorido ir paliekamas per naktį. Po to metanolis nugarinamas, o

25 liekana apdirbama sočiu natrio bikarbonato tirpalu, o po to ekstrahuojama dichlormetanu. Sujungti organiniai ekstraktai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami. Liekana išvaloma chromatografiškai per silikagelį (eliuentas heksano-eterio mišinys (1:1)), gaunant 1,35 g

30 metil-2-(3-fenoksifenoksi)pirid-3-ilacetato, gelsvo riebalinio skysčio.

^1H BMR delta 3,68 (3H, s); 3,74 (2H, s); 6,74-6,88 (3H, m); 6,96-7,12 (4H, m); 7,24-7,40 (3H, m); 7,56-7,60 (1H, m); 8,06-8,12 (1H, m)

35

IR. maks.: 1735 cm^{-1} .

0,64 g (0,0019 mol) metil-2-(3-fenoksifenoksi)pirid-3-ilacetato ir 2,34 ml (0,038 mol) metilformato tirpalas 2 ml DMF per 15 minučių sulašinamas į maišomą 0,18 g (0,0038 ml, 50 %-nės dispersijos alyvoje) petroliu praplautą natrio hidrido suspensiją. Pridėjimo metu temperatūra palaikoma žemiau 10°C, o iš reakcijos mišinio greitai išsiskiria dujų burbuliukai ir jis tampa geltonos spalvos. Leidžiama reakcijos mišiniui sušilti iki kambario temperatūros ir maišymas tęsiamas dar 2 valandas. Po to reakcijos mišinys išpilamas į 100 ml vandens, neutralizuojamas praskiesta druskos rūgštimi, o po to ekstrahuojamas eteriu (4 x 25 ml). Sujungti eteriniai sluoksniai praplaunami vandeniu ir sūrymu, o po to išdžiovinami ir išgarinami. 0,69 g gauto geltono riebalinio skysčio ištirpinama 10 ml DMF, o po to 15 minučių maišoma su 0,53 g kalio karbonato. Po to viena porcija pridedama 0,17 ml dimetilsulfato ir papildomai maišoma 4 valandas. Po to reakcijos mišinys praskiedžiamas 100 ml vandens ir ekstrahuojamas eteriu (4 x 25 ml). Sujungti ekstraktai praplaunami vandeniu ir sūrymu, išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant oranžinės spalvos riebalinį skystį. Produktas chromatografuojamas per silikagelį (eliuentas 40:60 petrolio eterio-eterio mišinys (1:1)), gaunant kietą medžiagą, kuri perkristalizuojama iš etanolio-petrolio. Gaunama 0,32 g (45 %) junginio, kietos kristalinės medžiagos, lyd. temp. 79-81°C.

¹H BMR delta 3,64 (3H, s); 3,84 (3H, s); 6,72-6,84 (3H, m); 7,00-7,12 (4H, m); 7,24-7,34 (3H, m); 7,52-7,60 (2H, m); 7,56 (1H, s); 8,08-8,14 (1H, m)

IR. maks.: 1710, 1640 cm⁻¹.

2 Pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(3-benziloksifenoksi)piridin-3-il]-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys 23 1 Lentelėje).

5

124 g 3-metoksifenolio ir 69 g bevandenio kalio karbonato virinama ir maišoma 500 ml sauso DMF 80°C temperatūroje azoto atmosferoje. Po 45 minučių pilkšvas tirpalas atšaldomas ir į jį pridedama 138,5 g 2-chlor-
10 nikotinonitrilo ir 10 g vario bronzos (praplautos 100 ml DMF). Gautas rudas reakcijos mišinys virinamas 2½ valandos 125-130°C temperatūroje. Reakcijos mišinys atšaldomas ir filtruojamas, pašalinant vario bronzos perteklių ir neištirpusią kietą medžiagą. Gautas tirpalas
15 supilamas į 3 litrus vandens ir paliekamas per naktį. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos vandeniu ir ištirpinamos eteryje. Eterinis tirpalas išdžiovinamas, filtruojamas ir nugarinamas, gaunant 203,5 g (90 %) 2-(3-metoksifenoksi)-3-cianopiridino, beveik kietos medžiagos, lyd. temp. 66-68°C.
20

IR. maks.: 2232 cm⁻¹.

Į maišomą 5 g 2-(3-metoksifenoksi)-3-cianopiridino 25 ml sauso THF tirpalą -70°C temperatūroje azote per 30 minučių sulašinamas 27,6 ml diizobutilaliuminio hidrido 1 M tirpalo toluole. Mišinys papildomai maišomas 30 min. -70°C temperatūroje, o po to paliekamas sušilti iki kambario temperatūros. Po 4 valandų dujinė chro-
30 matografija (GC) parodė, kad sureagavo 30 % pradinių medžiagų. Reakcijos mišinys atšaldomas iki -70°C ir veikiamas, kaip ir aukščiau, kita diizobutilaliuminio hidrido porcija. Mišinys paliekamas kambario temperatūroje 1 valandai ir dujinė chromatografija parodė, kad
35 sureagavo visa pradinė medžiaga. Į šį mišinį labai atsargiai (egzotermine reakcija) pridedama 50 ml druskos rūgšties. Gautas tirpalas papildomai maišomas

- 30 minučių, o po to padalijamas eteriu. Vandeninis sluoksnis papildomai ekstrahuojamas 2 kartus eteriu. Eteriniai sluoksniai sujungiami, išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant geltonos spalvos riebalinį skystį. Skystis išvalomas chromatografiškai per silikagelį (eliuentas dichlormetanas), gaunant 1,7 g (33 %) 2-(3-metoksifenoksi)-3-piridinkarboksialdehido baltų kristalų.
- 10 Lyd. temp. 76-78°C.
- IR. maks.: 1694 cm^{-1} .
- 15 ^1H BMR delta 3,83 (3H, s); 6,75-6,84 (3H); 7,11-7,15 (1H); 7,33-7,38 (1H); 8,24-8,26 (1H); 8,35-8,38 (1H) mln^{-1}
- 20 Vykdam atskirą didesnio masto eksperimentą, 45 g 2-(3-metoksifenoksi)-3-cianopiridino paverčiama (3 iškrovos) 34 g (75%) 2-(3-metoksifenoksi)-3-piridinkarboksialdehido.
- 25 Į maišomą 8,07 g 2-(3-metoksifenoksi)-3-piridinkarboksialdehido ir 6,78 ml metil-metil-sulfinilmetil-sulfido 20 ml sauso THF tirpalą kambario temperatūroje azote sulašinamas 14 ml, 40 %-nis Tritono B tirpalas metanolyje. Mišinys 1,5 val. virinamas su grįžtamu šaldytuvu. Po to dujinė chromatografija (GC) parodė, kad sureagavo visa pradinė medžiaga. Reakcijos mišinys atšaldomas iki kambario temperatūros ir pridedama 450 ml dichlormetano. Gautas tirpalas išdžiovinamas ir ekstrahuojamas vandeniu (3 x 100 ml). Organinis sluoksnis išdžiovinamas, filtruojamas ir išgarinamas, gaunant 22,88 g oranžinės spalvos riebalinio skysčio, kuris toliau einančioje stadijoje naudojamas be valymo. Oranžinis riebalinis skystis ištirpinamas metanoliniame
- 30 HCl (iš 300 ml metanolio ir 35 ml acetilchlorido), 4 valandas maišomas ir paliekamas stovėti kambario tempe-

ratūroje. Po 2 dienų tirpiklis pašalinamas, o nuosėdos neutralizuojamos sočiu natrio bikarbonato tirpalu. Produktas ekstrahuojamas etilacetatu, o gautas tirpalas išdžiovinamas, filtruojamas ir išgarinamas. Gaunama
 5 15,88 g nešvaraus (90 % švarumo pagal dujinės chromatografijos duomenis) metil-2-(3-metoksifenoksi)-3-piridinil-acetato.

IR. maks.: 1740 cm^{-1} .

10 ^1H BMR (CDCl_3) 3 tarp kitų delta 3,71 (3H, s): 3,76 (2H); 3,95 (3H)

15 Atskirame eksperimente 33,03 g 2-(3-metoksifenoksi)-3-piridin-karboksialdehido paverčiama 28 g (71 %-nė išėiga) metil-2-(3-metoksifenoksi)-3-piridinilacetato.

20 27,2 g metil-2-(3-metoksifenoksi)-3-piridinilacetato 3 valandas virinama 115°C temperatūroje su 249 ml 47 %-nės bromovandenilio rūgšties, turinčios 5,6 g heksadeciltributylfosfonio bromido. Po to tirpalas atšaldomas ir dedama kalio karbonato, kol tirpalo pH siekia apytiksliai 6. Reakcijos mišinys 5 kartus ekstrahuojamas etilacetatu. Organiniai ekstraktai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant šviesiai oranžinę kietą medžiagą. Kieta medžiaga veikama metanoliniu HCl per naktį (iš 500 ml metanolio ir 50 ml acetilo chlorido). Po to metanolis pašalinamas, o liekana ištirpinama vandenyje. Tirpalo pH sureguliuojamas natrio bikarbonatu apytiksliai iki pH 6 ir
 30 tirpalas ekstrahuojamas 3 kartus etilacetatu. Sujungti organiniai ekstraktai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami. Gauta oranžinės spalvos kieta liekana dar kartą ištirpinama dichlormetane ir filtruojama per silikagelį (eliuentas eterio-dichlormetano mišinys).
 35 Tirpalas nugarinamas, gaunant 13,28 g (51 %) metil-2-

(3-oksifenoksi)-3-piridinilacetato, gelsvos kietos medžiagos, kuri toliau naudojama be valymo.

0,8 g metil-2-(3-oksifenoksi)-3-piridinilacetato ir
5 0,21 g bevandenio kalio karbonato maišoma DMF-e azote
70°C temperatūroje 20 minučių. Po to pridedama 1,06 g
benzilo bromido ir vario bronzos katalizatoriaus ir
reakcijos mišinys 3 valandas virinamas 100°C temperatū-
roje. Dujinės chromatografijos (GC) analizė parodė, kad
10 sureagavo 50 % pradinės medžiagos. Pridedamas dar
vienas kalio karbonato ir benzilo bromido ekvivalentas
ir papildomai virinama 2 valandas 100°C temperatūroje.
Reakcijos mišinys atšaldomas iki kambario temperatūros,
filtruojamas, praskiedžiamas vandeniu ir 3 kartus ekst-
15 rahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai sujungiami,
išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant rudos
spalvos riebalinį skystį. Produktas išvalomas chro-
matografiškai per silikagelį (eliuentas petrolio ete-
ris-eteris (50:50)), gaunant 0,5 g (46 %) metil-2-(3-
20 benziloksifenoksi)-3-piridinilacetato, gelsvos kietos
medžiagos.

IR. maks.: 1735 cm^{-1} .

25 ^1H BMR (CDCl_3) tarp kitų delta 3,70 (3H, s); 3,76 (2H, s);
5,04 (2H, s);

Atskirame eksperimente papildomai gaunama 0,3 g pro-
dukto. Du bandiniai sujungiami tolimesnei stadijai.

30

2,84 g metilformiato ir 0,8 g metil-2-(3-benziloksife-
noksi)-3-piridinilacetato tirpalas 2 ml DMF sulašinamas
į maišomą 0,22 g natrio hidrido suspensiją (50 %-nė
dispersija alyvoje, praplauta petrolio eteriu) 10 ml
35 DMF (vyksta dujų burbuliukų išsiskyrimas). Temperatūra
pridėjimo metu palaikoma žemiau 10°C, o po to mišinys
paliekamas sušilti iki kambario temperatūros. Reakcijos

mišinys 4 valandas papildomai maišomas ir paliekamas savaitgaliui. Reakcijos mišinys išpilamas į vandenį, parūgštinamas praskiesta druskos rūgštimi ir po to 3 kartus ekstrahuojamas eteriu. Sujungti eteriniai ekstraktai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant 0,86 g geltonos spalvos riebalinio skysčio. Šis riebalinis skystis ištirpinamas 10 ml DMF ir apdirbamas 0,64 g kalio karbonato ir 0,21 ml dimetilsulfato kambario temperatūroje ir⁴ valandas maišomas. Po to dujinės chromatografijos būdu nustatyta, kad reakcija pilnai įvyko. Į reakcijos mišinį pridedama 100 ml vandens ir gautas tirpalas 3 kartus ekstrahuojamas eteriu (po 25 ml). Sujungti eteriniai ekstraktai praplaunami vandeniu, po to sūrymu ir išdžiovinami. Po to filtruojama ir išgarinama, gaunant oranžinės-rudos spalvos riebalinį skystį. Pastarasis išvalomas chromatografiškai per silikagelį (eliuentas petrolio eteris-eteris (50:50)), gaunant 0,2 g (22 %) baltos kietos medžiagos.

20

Lyd. temp. 119-122°C, masės spektras m/e 391 (M⁺).

IR. maks.: 1705, 1640 cm⁻¹.

25 ¹H BMR (CDCl₃) delta: 3,68 (3H, s); 3,84 (3H, s); 5,03 (2H, s); 6,66-6,80 (3H, m); 6,96-7,04 (1H, m); 7,20-7,42 (6H, m); 7,58 (1H, s); 7,60-7,62 (1H, m); 8,08-8,12 (1H, m).

30 3 Pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(3-nitrobenzolsulfoniloksi)fenoksi)-piridin-3-il]-3- metoksipropenoato gavimas (Junginys 296 1 lentelėje).

35

1 g metil-2-(3-oksi-fenoksi)-3-piridinilacetato, gauto pagal 2 pavyzdyje aprašytą metodiką ir 4,68ml me-

tilformiato 5 ml DMF tirpalas sulašinamas i maišoma 0,55 g natrio hidrido suspensija (50 %-nė dispersija alyvoje, praplauta petrolio eteriu) 10 ml DMF. Pasi-
 5 baigus reakcijai, reakcijos mišinys apdirbamas aukščiau aprašytu būdu, gaunant nešvarų metil-2-[2-(3-(3-oksi-
 fenoksi)-piridin-3-il]-3-oksipropenoatą. Produktas vei-
 kiamas 0,31 g kalio karbonato ir 0,27 g dimetilsulfato
 10 10 ml DMF pagal 2 pavyzdyje aprašytas sąlygas. Po
 įprasto apdirbimo gaunamas riebalinis skystis, kuris
 chromatografuojamas per silikagelį (eliuentas petrolio
 eteris-eteris (50:50)), gaunant 0,35 g (31 %) balto
 kietao (E)-metil-2-[2-(3-oksifenoksi)piridin-3-il]-3-me-
 toksipropenoato junginio.

15 Lyd. temp.: 163-165°C; masės spektras m/e 301 (M^+).

IR. maks.: 1665, 1633 cm^{-1} .

^1H BMR (CDCl_3) delta 3,68 (3H, s); 3,86 (3H, s); 6,48
 20 (1H); 6,54-6,6 (3H); 7,00-7,06 (1H); 7,12-7,20 (1H);
 7,58 (1H, s); 7,60-7,64 (1H); 8,08-8,12 (1H) mln^{-1}

0,1 g gauto aukščiau (E)-metil-2-[2-(3-oksifenoksi)pi-
 ridin-3-il]-3- metoksipropenoato 1 valandą maišomas su
 25 0,074 g 3-nitrobenzolsulfonilchlorido ir 0,074 ml
 trietilamino 3 ml sauso dichlormetano kambario tempe-
 ratūroje. Po to reakcijos mišinys išvalomas per si-
 likagelio kolonėlę, išplaunant petrolio eterio-eterio
 mišiniu (50:50). Gaunama (63 %) baltų putų pavidalo
 30 junginio.

Lyd. temp.: 49-51°C, masės spektras m/e 486 (M^+).

IR. maks.: 1710, 1638 cm^{-1} .

^1H BMR delta 3,66 (3H, s); 3,85 (3H, s); 6,77-6,83 (2H); 7,00-7,09 (2H); 7,29-7,31 (1H); 7,57 (1H, s); 7,60-7,62 (1H); 7,71-7,78 (1H); 8,03-8,08 (1H) mln^{-1}

5 4 Pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(3-((4-nitrofenoksi)fenoksi)piridin-3-il)-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys 133 1 lentelėje).

10

0,3 g (E)-metil-2-[2-(3-oksifenoksi)piridin-3-il]-3-metoksipropenoato, gauto pagal 3 pavyzdyje aprašytą metodiką, ir 0,069 g kalio karbonato virinama 5 ml DMF 70°C temperatūroje 20 minučių. Po to į reakcijos mišinį pridedama 0,141 g 4-fluornitrobenzolo ir vario bronzos (katalizatorius) ir 2 valandas virinama 130°C temperatūroje. Dujinės chromatografijos būdu nustatyta, kad sureagavo visa pradinė medžiaga. Reakcijos mišinys filtruojamas ir po to išpilamas į 70 ml vandens. Gautas mišinys ekstrahuojamas 3 kartus eteriu. Sujungti eteriniai ekstraktai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant oranžinės spalvos riebalinį skystį. Pastarasis išvalomas per silikagelį, gaunant 0,266 g (64 %) baltos spalvos kristalinės medžiagos.

20

25

Lyd. temp.: $102-103^\circ\text{C}$; masės spektras m/e 422 (M^+).

IR. maks.: $1700, 1626 \text{ cm}^{-1}$.

30

^1H BMR (CDCl_3) delta 3,64 (3H, s); 3,85 (3H, s); 6,80-6,88 (2H); 6,94-7,10 (4H); 7,36-7,42 (1H); 7,59 (1H, s); 7,60-7,64 (1H); 8,10-8,12 (1H); 8,16-8,22 (2H)

5 Pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(3-pirimidin-2-iloksi)fenoksi]piridin-3-il]-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys 22 2 lentelėje).

0,67 g (E)-metil-2-[2-(3-oksifenoksi)piridin-3-il]-3-metoksipropenoato, gauto pagal 3 pavyzdyje aprašytą metodiką, virinama 20 minučių 80°C temperatūroje su 0,154 g kalio karbonato 10 ml DMF azoto atmosferoje. Po to į reakcijos mišinį pridedama 0,253 g 2-chlorpirimidino ir vario bronzos (katalizatorius) ir mišinys virinamas 2,5 valandos 130°C temperatūroje ir maišomas. Dujinės chromatografijos (GC) būdu nustatoma, kad reakcija įvyko. Reakcijos mišinys atšaldomas, filtruojamas, o po to išpilamas į vandenį. Po to vandeninė fazė 3 kartus ekstrahuojama eteriu. Sujungti eteriniai sluoksniai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant gelsvos spalvos kietą medžiagą. Produktas chromatografuojamas per silikagelį (eliuentas etilacetatas (2:1)), gaunant 0,308 g (37 %) baltos kietos medžiagos.

Lyd. temp.: 151-153°C; masės spektras m/e 379 (M⁺).

IR. maks.: 1695, 1635 cm⁻¹.

¹H BMR (CDCl₃) delta 3,68 (3H, s); 3,85 (3H, s); 6,94-7,06 (5H); 7,38-7,43 (1H); 7,57 (1H, s); 7,62-7,66 (1H); 8,11-8,15 (1H); 8,53-8,57 (2H) mln⁻¹.

6 Pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(3-fenoksimetilfenoksi)piridin-3-il]-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys 21 1 lentelėje).

- 10,0 g 2-chlor-3-piridinkarboksaldehido, 8,76 g 3-hidroksibenzilo alkoholio, 4,88 g bevandenio kalio karbonato 70 ml DMF mišinys virinamas su grižtamu šaldytuvu 3 valandas. Po to dujinės chromatografijos (GC)
- 5 būdu nustatyta, kad sureagavo visas aldehidas. Reakcijos mišinys atšaldomas ir filtruojamas, o po to išpilamas į vandenį. Gautas mišinys 3 kartus ekstrahuojamas eteriu, o sujungti eteriniai sluoksniai praplaunami praskiestu natrio hidroksido tirpalu. Eterinis
- 10 tirpalas išdžiovinamas, filtruojamas ir išgarinamas, gaunant šviesiai oranžinės spalvos riebalinį skystį, kuris išsikristalizuoja bestovėdamas (9,13 g). Į 6,24 g šio produkto ir 3,38 g metil-metilsulfinil-metilsulfido THF tirpalą kambario temperatūroje azoto atmosferoje
- 15 sulašinama 8 ml Tritono B (40 %-nio tirpalo metanolyje). Reakcijos mišinys 4 valandas virinamas su grižtamu šaldytuvu, po to atšaldomas iki kambario temperatūros ir praplaunamas 300 ml dichlormetano. Gautas tirpalas 3 kartus ekstrahuojamas vandeniu.
- 20 dichlormetano sluoksnis išdžiovinamas, filtruojamas ir išgarinamas, gaunant 8,5 g tamsiai oranžinio riebalinio skysčio, kuris tiesiai naudojamas toliau einančioje stadijoje.
- 25 8,5 g nešvaraus tamsiai oranžinio riebalinio skysčio ištirpinama metanoliniame HCl (ir 150 ml metanolio ir 15 ml acetilchlorido), 3 valandas maišoma, o po to paliekama savaitgaliui. Metanolis nugarinamas ir pridėdama sotaus vandeninio natrio bikarbonato tirpalo.
- 30 Mišinys 3 kartus ekstrahuojamas etilacetatu, o sujungti organiniai sluoksniai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant geltonos spalvos riebalinį skystį. Riebalinis skystis filtruojamas per silikagelio filtrą (eliuentas dichlormetanas, po to eteris). Tirpiklis
- 35 nugarinamas, gaunant 4,04 g (88 %-nio švarumo pagal GC) metil-2-(3-oksimetil-fenoksi)-3-piridinilacetato, šviesiai oranžinės spalvos riebalinio skysčio.

IR maks. 3400, 1737 cm^{-1} .

Produktas toliau einančioje stadijoje naudojamas be valymo.

5

0,6 g metil-2-(3-oksifenoksi)-3-piridinilacetato ir 0,45 ml trietilamin O_2 ml dichlormetano tirpalas per 20 minučių sulašinamas į maišomą 0,26 ml metilo chlorido 6 ml dichlormetano apytiksliai 5°C temperatūroje.

10

Toje temperatūroje mišinys maišomas 30 minučių, sušildomas iki kambario temperatūros ir po to paliekamas savaitgaliui. Alikvotinio bandinio dujinė chromatograma parodė, kad reakcija įvyko. Reakcijos mišinys 30 minučių maišomas su sūrymu, o po to organinis sluoksnis

15

išdžiovinamas, filtruojamas ir išgarinamas, gaunant 0,55 g metil-2-(3-chlormetilfenoksi)-3-piridinilacetato, gelsvo riebalinio skysčio, kuris tiesiai naudojamas kitoje stadijoje.

20

IR. maks. 1738 cm^{-1} ; masės spektras m/e 291 (M^+).

^1H BMR (CDCl_3) tarp kitų delta 3,69 (3H, s); 3,77 (2H, s); 4,60 (2H, s)

25

0,16 g fenolio ir 0,12 g kalio karbonato maišoma kartu su 6 ml DMF azote kambario temperatūroje 20 minučių. Po to pridedama 0,5 g metil-2-(3-chlormetilfenoksi)-3-piridinilacetato DMF ir maišymas tęsiamas. Pridedama vario bronzos (katalizatorius) ir reakcijos mišinys 5 va-

30

landas virinamas 100°C temperatūroje. Dujinės chromatografijos (GC) būdu nustatyta, kad reakcija įvyko. Reakcijos mišinys atšaldomas ir filtruojamas, o po to išpilamas į 50 ml vandens. Vandeninis mišinys 3 kartus ekstrahuojamas eteriu, o sujungti ekstraktai praplaunami

35

praskiestu natrio hidroksido tirpalu. Po to eterinis tirpalas išdžiovinamas, filtruojamas, gaunant 0,35 g (59 %) metil-2-(3-fenoksimetilfenoksi)-3-piridinilace-

tato, geltonos spalvos riebalinio skysčio, masės spektras m/e 349 (M^+); 1H BMR ($CDCl_3$) tarp kitų delta 3,69 (3H, s); 3,76 (2H, s); 5,07 (2H, s) mln^{-1} , junginyje yra DMF pėdsakai. Atskirame eksperimente iš 2,73 g gauto pagal aukščiau aprašytą būdą chlormetilo junginio papildomai gaunama 2,00 g metil-2-(3-fenoksimetilfenoksi)-3-piridinilacetato.

2,35 g metil-2-(3-fenoksimetilfenoksi)-3-piridinilacetato ir 6,2 ml metil formiato DMF tirpalas supilamas į natrio hidrido suspensiją (0,64 g, 50 %-nės dispersijos alyvoje, praplautos petrolio eteriu) 25 ml DMF tomis pačiomis sąlygomis, kurios aprašytos galutinėje 1 pavyzdžio stadijoje. Apdirbus įprastu būdu, gaunamas nešvarus metil-2-[2-(3-fenoksimetilfenoksi)piridin-3-il]-3-oksipropanas, kuris tiesiogiai veikiamas 1,85 g kalio karbonato ir 0,63 ml dimetilsulfato 17 ml DMF. Apdirbama įprastu būdu ir chromatografuojama per silikagelį (eliuentas petrolio eteris-eteris (50:50)). Gaunama 0,53 g baltos dervos pavidalo junginio (1638 cm^{-1} ; 1H BMR toks, kaip 5 lentelėje).

7 Pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(3-metoksifenoksi)piridin-3-il]-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys 128 1 lentelėje).

Į atšaldytą ledų maišomą natrio hidrido suspensiją, praplautą petrolio eteriu (1,04 g, 50 %-nės dispersijos alyvoje, 22 mmol) 16 ml DMF pridedama 2 g (11 mmol) metil-2-chlorpirid-3-ilacetato ir 12,95 g (0,22 mmol) metilformiato 8 ml DMF tirpalo. Reakcijos mišiniui leidžiama sušilti iki kambario temperatūros ir maišoma tol, kol plono sluoksnio chromatografijos (TLC) būdu nustatoma, kad sureagavo visa pradinė medžiaga (apytiksliai 3 valandas). Reakcijos mišinys išpilamas į vandenį ir po to parūgštinamas praskiesta druskos

rūgštimi. Tirpalas pakartotinai ekstrahuojamas eteriu, o sujungti ekstraktai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami. Liekana vėl ištirpinama DMF ir po to apdirbama 1,32 g (10,5 mmol) dimetilsulfato ir 1,52 g (11 mmol) bevandenio kalio karbonato kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys 2 valandas maišomas, praskiedžiamas vandeniu ir po to pakartotinai ekstrahuojamas eteriu. Sujungti eteriniai ekstraktai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant geltoną riebalinį skystį. Pastarasis chromatografuojamas per silikagelį (eliuentas petrolio eteris-eteris (50:50)), gaunant 0,9 g (36 %) (E)-metil-2-(2-chlorpirid-3-il)-3-metoksipropenoato baltos, į vašką panašios medžiagos, lyd. temp. 39-40°C.

IR. maks. 1711, 1638 cm^{-1} .

^1H BMR delta 3,74 (3H, s); 3,89 (3H, s); 7,21-7,26 (1H); 7,55-7,57 (1H); 7,60 (1H, s); 8,32-8,36 (1H)

0,227 g (E)-metil-2-(2-chlorpiridin-3-il)-3-metoksipropenoato, 0,255 g 3-(2-metoksifenoksi)fenolio, 0,069 g bevandenio kalio karbonato, vario bronzos (katalizatorius) ir vario (I) chlorido (katalizatoriaus) virinama 3 valandas apytiksliai 170°C temperatūroje azote. Reakcijos mišinys atšaldomas ir po to praskiedžiamas nedideliu kiekiu dichlormetano. Gautas mišinys iš karto chromatografuojamas per silikagelį (eliuentas petrolio eteris-eteris (1:1)), gaunant 0,023 g (6 %) šviesiai rudos spalvos riebalinio skysčio, masės spektras m/e 407 (M^+).

^1H BMR (CDCl_3) kaip 5 lentelėje.

8 Pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(3-(alfa-oksibenzilfenoksi)piridin-3-il)]-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys 380 1 lentelėje).

Į maišomą natrio hidrido suspensiją (1,056 g, 50 %-nės dispersijos alyvoje, praplautos petrolio eteriu) 15 ml sauso DMF 0-5°C temperatūroje per 5 minutes sulašinamas 2,0 g metil-2-(3-oksimetilfenoksi)piridin-3-ilacetato ir 9 ml metilformiato DMF tirpalas (išsiskiria dujų burbuliukai). Po to reakcijos mišiniui leidžiama sušilti iki kambario temperatūros ir papildomai maišoma 3 valandas. Po to reakcijos mišinys atsargiai išpilamas į vandenį, neutralizuojamas 2N druskos rūgštimi ir po to kruopščiai ekstrahuojamas eteriu (x 6). Sujungti eteriniai sluoksniai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant nešvarų likutį, kuris toliau naudojamas be valymo. Likutis ištirpinamas 10 ml DMF, po to apdirbamas 0,60 g kalio karbonato ir 0,64 g dimetilsulfato. Atliekamos įprastos operacijos ir produktas chromatografuojamas per silikagelį (eliuentas petrolio eteris-eteris (1:1)). Gaunama 0,35 g (15 %) (E)-metil-2-[2-(3-oksimetilfenoksi)piridin-3-il]-3-metoksipropenoato; masės spektras m/e 315 (M^+).

IR maks.: 3396 (br.), 1708, 1638 cm^{-1} .

^1H BMR (CDCl_3) delta: 1,63 (br. O-H); 3,69 (3H, s); 3,85 (3H, s); 4,69 (2H, s); 6,98-7,05 (2H, m); 7,09-7,17 (2H, m); 7,31-7,37 (1H, m); 7,57 (1H, s); 7,61-7,63 (1H, m); 8,07-8,11 (1H, m) mln^{-1} .

(Šį junginį galima paversti (E)-metil-2-[2-(3-chlor-metoksifenoksi)piridin-3-il]-3-metoksipropenoatu, veikiant metilo chloridu ir trietilaminu 6 pavyzdyje

aprašytą metodiką metil-2-(3-chlormetilfenoksi)piridin-3-ilacetatui gauti).

- 5 I maišoma 0,250 g (E)-metil-2-[2-(3-oksimetilfenoksi)piridin-3-il]-3-metoksipropenoato 5 ml dichlormetano tirpalą kambario temperatūroje pridedama 0,414 g piridinio dichlormetano, 3 valandas maišoma, o po to bandinys tiriamas dujinės chromatografijos būdu ir nustatoma, kad sureagavo visa pradinė medžiaga. I reakcijos mišinį pridedama vandens ir papildomai maišoma 10 minučių. Mišinys filtruojamas (filtras praplaunamas 5 ml vandens ir 5 ml dichlormetano), o po to papildomai praskiedžiamas 5 ml dichlormetano. Organinis sluoksnis atskiriamas, o vandeninė fazė 3 kartus papildomai ekstrahuojama dichlormetanu. Sujungti organiniai sluoksniai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant tamsiai geltonos spalvos riebalinį skystį. Pastarasis chromatografuojamas per silikagelį (eliuentas eteris-petrolis 7:3), gaunant 0,136 g (55 %) (E)-metil-2-[2-(3-formilfenoksi)piridin-3-il]-3-metoksipropenoato, baltos kietos medžiagos.

Lyd. temp. 84-86°C.

- 25 IR. maks.: 1705, 1698, 1633 cm^{-1} .

^1H BMR (CDCl_3) delta: 3,64 (3H, s); 3,85 (3H, s); 7,04-7,08 (1H, m); 7,36-7,40 (1H, m); 7,59 (1H, s); 7,50-7,70 (4H, m); 8,09-8,11 (1H, m); 10,00 (1H, s)

30

- 35 I maišoma 0,115 g (E)-metil-2-[2-(3-formilfenoksi)piridin-3-il]-3-metoksipropenoato 3 ml eterio (kuriame yra keletas lašų THF) azote -5 - -10°C temperatūroje per 15 minučių sulašinama fenilmagnio bromido (1 eliuentas 2 ml eterio). Po 20 minučių bandinio dujinės chromatografijos (GC) analizė parodė, kad liko 34 % nesureagavusios pradinės medžiagos. Pridedama papildomai

domai 0,2 ekvivalentai fenilmagnio bromido ir 10 minučių maišoma. Tiriant bandinį dujinės chromatografijos būdu (GC) nustatyta, kad sureagavo visa pradinė medžiaga. Reakcijos mišinys išpilamas į ledą ir pridedama keletas lašų 15 %-nės sieros rūgšties. Eterinis sluoksnis atskiriamas, o vandeninė liekana 2 kartus ekstrahuojama eteriu. Sujungti organiniai ekstraktai išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant geltonos spalvos riebalinį skystį. Pastarasis chromatografuojamas per silikagelį (eliuentas eteris-petrolio eteris (6:4)), gaunant 0,059 g (40 %) pagrindinio junginio, baltos spalvos riebalinio skysčio; masės spektras m/e 391 (M^+).

15 IR. maks.: 3420, 1707, 1637 cm^{-1} .

^1H BMR (CDCl_3) delta 2,35 (1H, br. s); 3,63 (3H, s); 3,81 (3H, s); 5,83 (1H, s); 6,96-7,40 (10H, m); 7,55 (1H, s); 7,58-7,62 (1H, m); 8,06-8,09 (1H, m); mln^{-1}

20 Toliau pateikiami tinkamų žemės ūkyje ir sodininkystėje kompozicijų pavyzdžiai, kurios gaunamos iš išradimo junginių. Šios kompozicijos priskiriamos kitam išradimo aspektui. Procentai yra svorio procentai.

25

9 Pavyzdys

Emulsinis koncentratas gaunamas, sumaišant ir maišant komponentus tol, kol jie pilnai ištirpsta.

30

Junginys 446 1 lentelėje

10 %

Benzilo alkoholis

30 %

Kalcio dodecilbenzolsulfonatas

5 %

Nonilfenoletoksilatas (13 molių etileno oksido)

10 %

Alkilbenzoliai

45 %

10 Pavyzdys

5 Aktyvus komponentas ištirpinamas metilendichloride ir gautu tirpalu apipurškiamos atapulgitinio molio granulės. Tirpikliui leidžiama išgaruoti ir gaunamos kompozicijų granulės.

Junginys 446 1 lentelėje	5 %
Atapulgito granulės	95 %

11 Pavyzdys

10

Kompozicijos sėklų beicavimui yra gaunamos sumalant ir sumaišant 3 komponentus:

Junginys 446 1 lentelėje	50 %
Mineralinis aliejus	2 %
Kaolinas	48 %

15 12 Pavyzdys

Milteliai barstymui gaunami sumalant ir sumaišant aktyvų komponentą su talku.

Junginys 446 1 lentelėje	5 %
Talkas	95 %

20 13 Pavyzdys

Suspensinis koncentratas gaunamas sumalant komponentus rutuliniame malūne ir gaunant vandeninę sumalto mišinio suspensiją su vandeniu.

25

Junginys 446 1 lentelėje	40 %
Natrio lignosulfonatas	10 %
Bentonito molis	1 %
Vanduo	49 %

Ši sąstata galima purkšti, praskiedus vandeniu, arba tiesiai juo apdirbti sėklas.

14 Pavyzdys

5

Sudrėkinamų miltelių sąstatas gaunamas sumaišant ir sumalant komponentus, kol jie visi gerai susimaišo.

Junginys 446 1 lentelėje	25 %
Natrio laurilsulfatas	2 %
Natrio lignosulfonatas	5 %
Silikagelis	25 %
Kaolinas	43 %

15 Pavyzdys

10

Junginiai tiriami prieš įvairius augalų grybelinius susirgimus. Toliau pateikiama bandymų eiga.

15

Augalai auginami Džono Innes komposte (Nr. 1 arba Nr. 2) 4 cm skersmens puodeliuose. Tiriami junginiai sukomponuojami, malant rutuliniame malūne su vandeniniu Dispersol T, arba kaip tirpalas acetone, arba acetone/etanolyje, kuris praskiedžiamas iki reikiamos koncentracijos prieš pat naudojimą. Sąstatais (100 mln^{-1} dalių aktyvaus komponento) prieš grybelines ligas purškiami lapai ir apdirbamos augalų šaknys dirvoje. Purškiama taip, kad kompozicijos maksimaliai išsilaikytų apdirbamame paviršiuje. Šaknys drėkinamos, kol galutinė koncentracija siekia apytiksliai 40 mln^{-1} dalių aktyvaus junginio/sausai dirvai. Apipurškiant javus, į sąstatą pridedama Tween 20, kurio koncentracija galutiniame sąstate siekia 0,05 %.

20

25

30

Daugeliu atvejų tiriamais junginiais apdirbama žemė (šaknys) ir lapai (purškiant) vieną ar dvi dienas iki

augalų užkrėtimo liga. Išimtimi buvo bandymas su Erysiphe graminis, kai augalai užkrečiami 24 valandas iki apdirbimo. Patogeniniais lapų sukėlėjais suspensijų pavidalo apipurškiami tiriamų augalų lapai. Po užkrėtimo augalai laikomi atitinkamoje aplinkoje, leidžiant infekcijai plisti ir inkubuojami tol, kol susirgimą galima įvertinti. Laiko tarpas tarp užkrėtimo ir įvertinimo svyruoja nuo keturių iki keturiolikos dienų, priklausomai nuo susirgimo ir aplinkos sąlygų.

10

Kova su susirgimu įvertinama pagal tokius rodiklius:

4 = nėra susirgimo

3 = pėdsakai iki 5 % susirgimo neapdirbtuose augaluose

15 2 = 6 - 25 % susirgimo neapdirbtuose paviršiuose

1 = 26 - 59 % susirgimo neapdirbtuose paviršiuose

0 = 60 - 100 % susirgimo neapdirbtuose paviršiuose

Rezultatai pateikiami 6 lentelėje, kur:

20

a = lapai apipurškiami, esant 25 mln^{-1} dalių koncentracijai

- = nėra rezultatų.

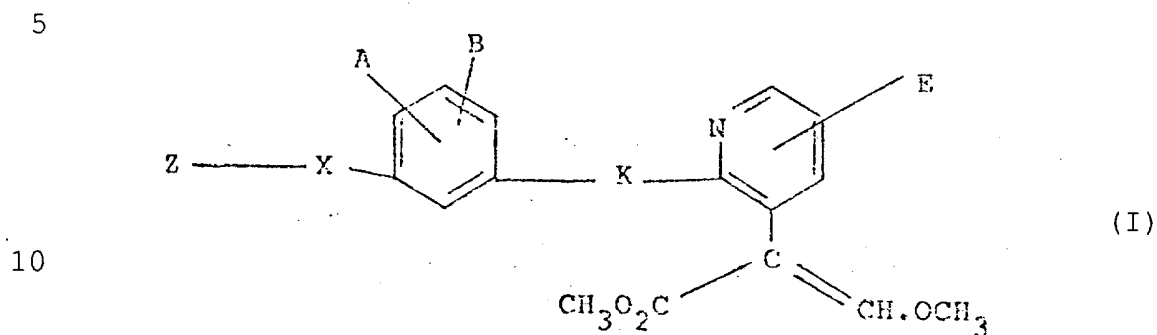
25

6 lentelė

Junginio Nr.	Lentelės Nr.	Kviečiai	Miežiai	Obuoliai	Ryžiai	Žemės riešutai	Vynmedis	Pomidorai
21	1	4	4	4	4	4	4	2
23	1	4	4	4	3	4	4	4
119	1	4	3	4	3	4	4	4
128	1	4a	2a	4a	3a	4a	4a	3a
131	1	4	4	4	4	4	4	4
133	1	4	3	4	2	3	4	0
134	1	4a	4a	4a	4a	4a	4a	4a
212	1	4	3	4	4	4	4	4
296	1	3a	0a	2a	1a	0a	4a	3a
376	1	3	4	4	4	4	4	2
381	1	3	0	4	0	0	4	2
446	1	4	4	4	4	3	4	4
447	1	4	3	3	0	4	4	4
22	11	4	4	4	4	3	4	0
89	11	4	4	3	-	3	4	4
97	11	3	4	4	-	2	4	3
106	11	4	4	4	-	4	4	4
320	11	3	4	4	-	3	4	3

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Fungicidiniai junginiai, kurių formulė (I)

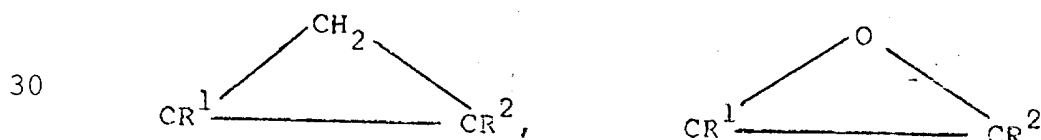


15 ir jų stereoizomerai, kur

K yra deguonis arba siera

20 Z yra galimai pakeistas arilas arba galimai pakeistas heteroarilas;

X yra O, S(O)_n, NR⁴, CR¹R², CHR⁵, CO, CR¹(OR²), C=CR¹R²,
 CHR¹CHR², CR¹=CR², CHR¹CR²=CH, C=C, OCHR¹, CHR¹O, OCHR¹O,
 S(O)_nCHR¹, S(O)_nCHR¹O, CHR¹S(O)_n, CHR¹OSO₂, NR¹CHR¹,
 25 CHR¹NR⁴, CO₂, O₂C, SO₂O, OSO₂, CO.CO, COCHR¹, COCHR¹O,
 CHR¹CO, CHOH.CHR¹, CHR¹.CHOH,



35 CONR⁴, OCONR⁴, NR⁴CO, CSNR⁴, OCS.NR⁴, SCO.NR⁴, NR⁴CO₂,
 NR⁴CS, NR⁴CSO, NR⁴COS, NR⁴CONR⁴, S(O)_nNR⁴, NR⁴S(O)_n, CS₂,
 S₂C, CO.S, SCO, N=N, N=CR¹, CR¹=N, CHR¹CHR²CH(OH),
 CHR¹OCO, CHR¹SCO, CHR¹NR⁴CO, CHR¹NR⁴COR⁴, CHR¹CHR²CO,

$O.N=CR^1$, $CHR^1O.N=CR^2$, $COOCR^1R^2$, $CHR^1CHR^2CHR^3$, $OCHR^1CHR^2$,
 $(CH_2)_mO$, $CHR^1O.CHR^2$, CHR^1CHR^2O , $OCHR^1CHR^2O$, $S(O)_nCHR^1CHR^2$,
 $CHR^1S(O)_nCHR^2$, $CHR^1CHR^2S(O)_n$, $CR^1=NNR^4$, $NR^4N=CR^1$,
 CHR^1CONR^2 , $CHR^1OCO.NR^2$, $CH=CHCH_2O$, $COCHR^1CHR^2O$ arba
 5 $(R^5)_2P^+CHR^2Q^-$;

A, B ir E, kurie gali būti tokie patys arba skirtingi,
 yra H, halogenas, oksis, C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} ha-
 logenalkilas, C_{1-4} halogenalkoksi, C_{1-4} alkilkarbonilas,
 10 C_{1-4} alkoksikarbonilas, fenoksi, nitro arba ciano;

R^1 , R^2 ir R^3 , kurie gali būti vienodi arba skirtingi,
 yra H, C_{1-4} alkilas arba fenilas;

15 R^4 yra H, C_{1-4} alkilas arba COR^1 ;

R^5 yra galimai pakeistas fenilas;

Q^- yra halogeno anijonas;

20 n yra 0, 1 arba 2, o

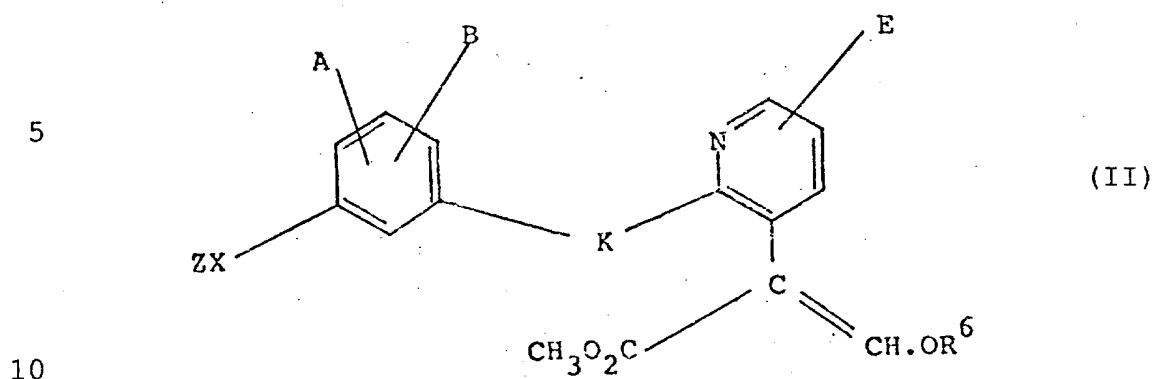
m yra 3, 4 arba 5.

25 2. Junginiai pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t y s
 tuo, kad X yra O, CH_2O arba SO_2O .

3. Junginiai pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n-
 t y s tuo, kad Z yra galimai pakeistas fenilas, ga-
 30 limai pakeistas piridinilas, arba galimai pakeistas pi-
 rimidinilas.

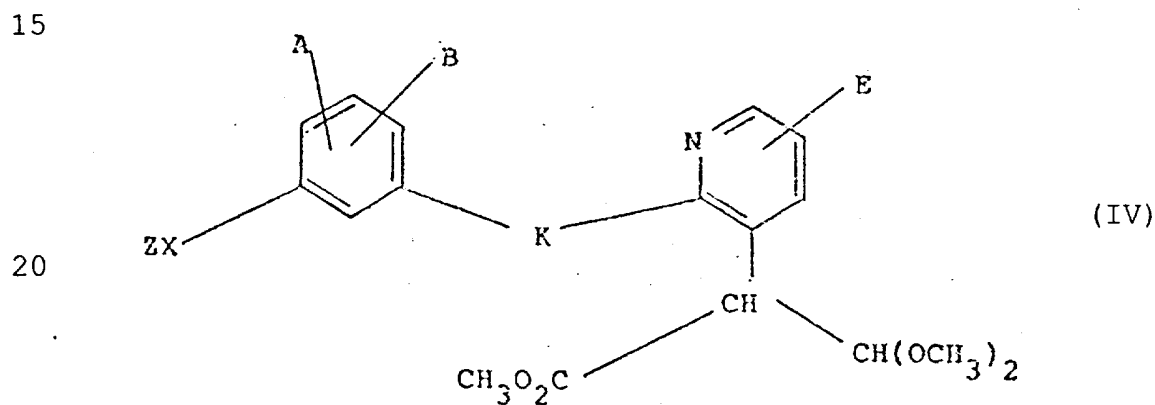
4. Junginių pagal 1 punktą gavimo būdas, b e s i s k i-
 r i a n t i s tuo, kad

a) (II) formulės junginys



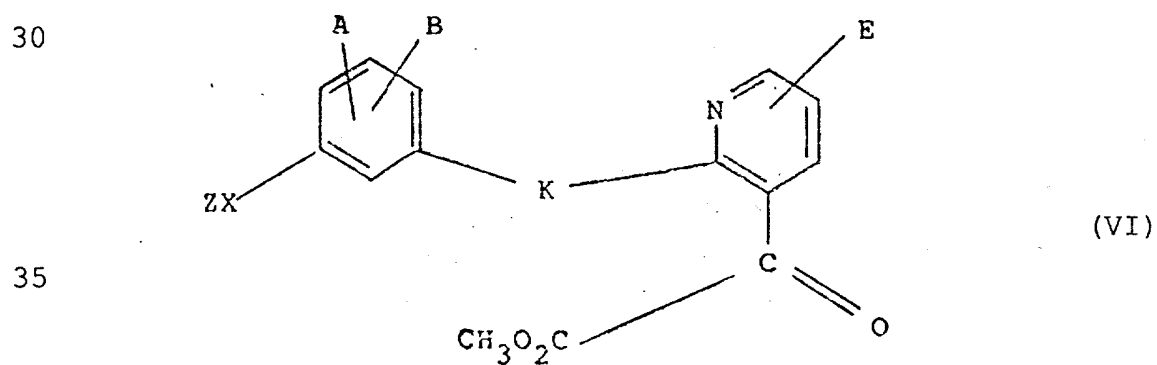
veikiamas CH_3L formulės junginio; arba

b) iš (IV) formulės junginio



25 rūgštinėse arba šarminėse sąlygose pašalinami metanolio elementai; arba

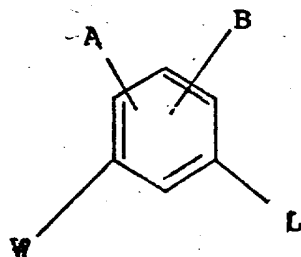
c) (VI) formulės ketoesteris



veikiamas metoksimetilinančiu reagentu; arba

d) (IX) formulės junginys

5

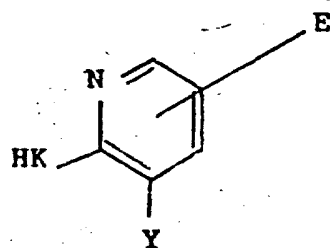


(IX)

10

reaguoja su (X) formulės junginiu

15



(X)

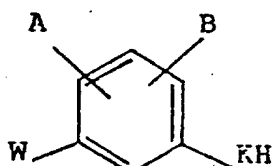
20

dalyvaujant šarmui; arba

25

e) (XI) formulės junginys

30

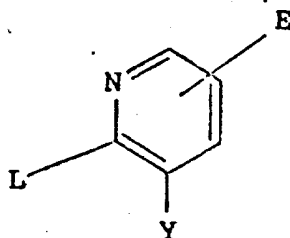


(XI)

35

reaguoja su (XII) formulės junginiu:

5



(XII)

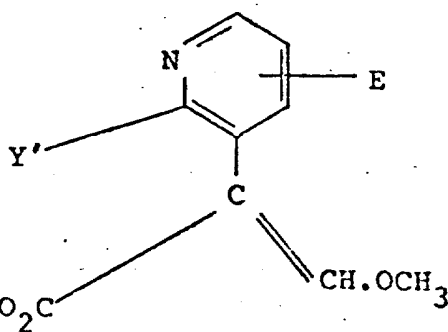
10

dalyvaujant šarmui; kur A, B, E, K, Z ir X yra pažymėti 1 punkte, R^6 yra metalo atomas, L yra pašalinama grupė, W yra ZX arba grupė, kuri vėliau įprastu būdu paverčiama ZX grupe, o Y yra grupė $CH_3O.CH=C-(CO_2CH_3)$ arba grupė, kuri įprastu būdu paverčiama tokia grupe.

15

5. Junginio pagal 1 punktą gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad (XIIa) formulės junginys

20

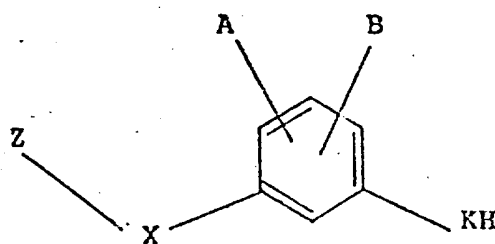


(XIIa)

25

kur Y' yra halogenas arba kita lengvai pašalinama grupė, reaguoja su fenoliu arba tiofenoliu (XIa):

30



(XIa)

35

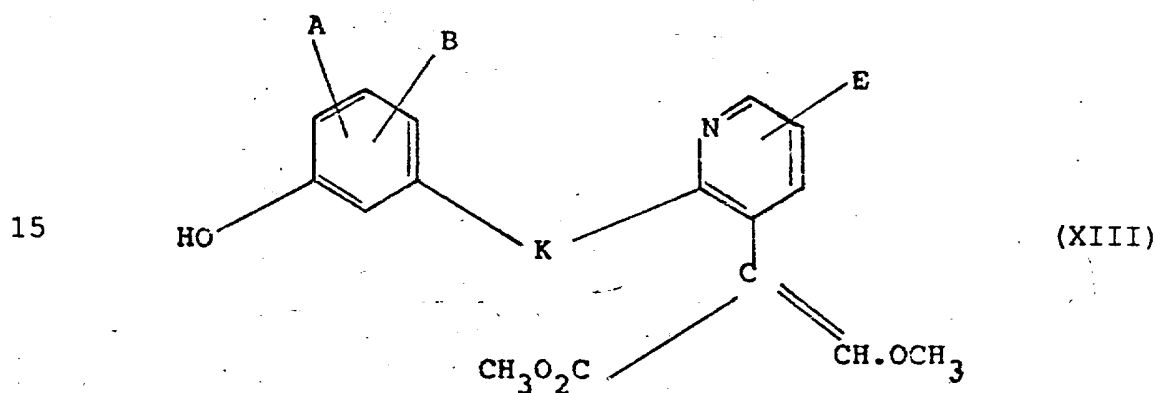
kur A, B, K, X ir Z yra pažymėti 1 punkte, dalyvaujant šarmui, arba su fenolio arba tiofenolio (XIa) druska; geriau, esant tinkamo tarpinio metalo, tarpinio metalo druskos ar junginio arba jų mišinio katalizatoriui.

5

6. Junginio pagal 1 punktą gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad

(a) esant šarmui, (XIII) formulės junginys

10



20

reaguoja

1) su junginiu ZL, kai X yra O; arba

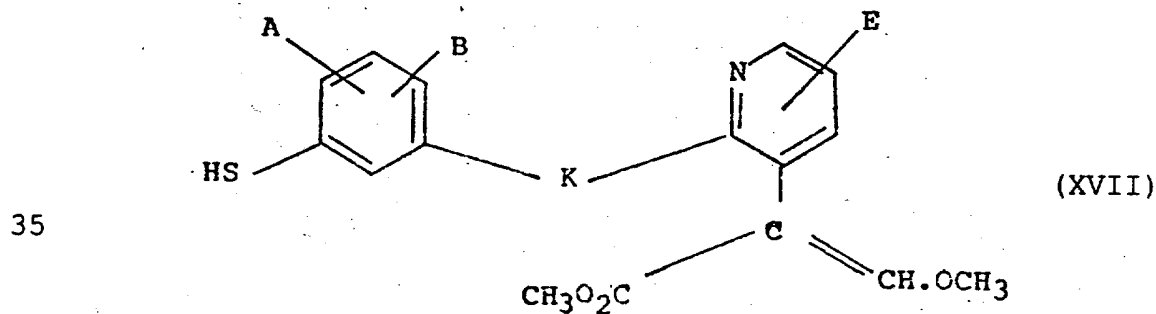
25

2) su junginiu ZSO₂O, kai X yra SO₂O, kai X yra SO₂O; arba

3) su junginiu ZCHR¹L, kai X yra CHR¹O; arba

b) esant šarmui, (XVII) formulės junginys

30



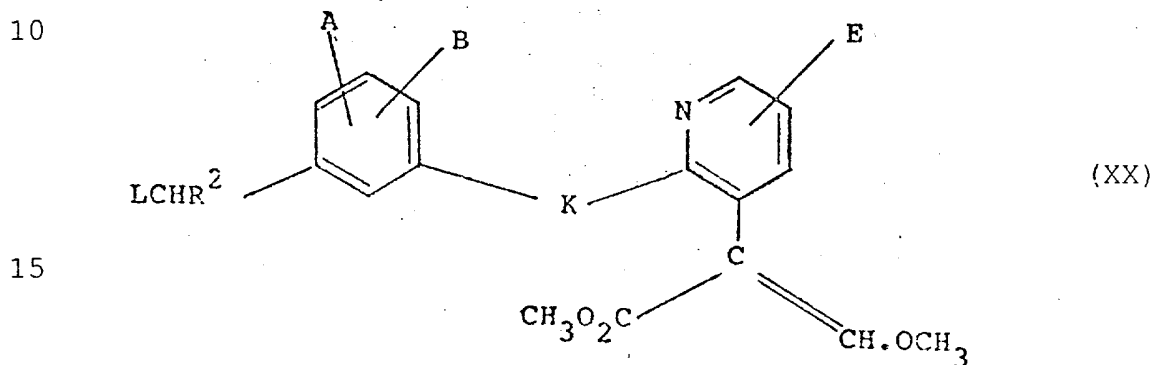
35

reaguoja

1) su junginiu ZL, kai X yra S; arba

2) su junginiu ZCHR¹L, kai X yra CHR¹O; arba

(c) esant šarmui, (XX) formulės junginys

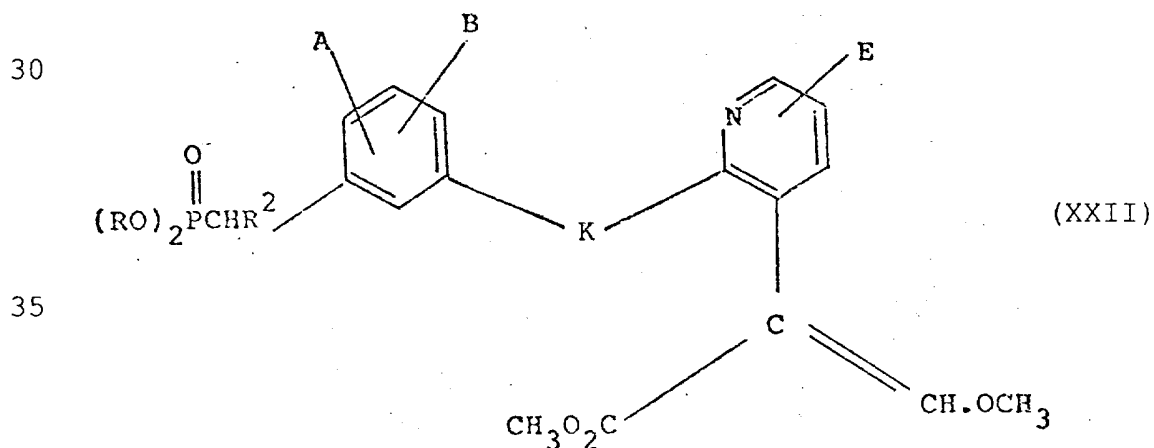


reaguoja

1) su junginiu ZOH, kai X yra OCHR²; arba

2) su Z(R⁵)₂P, kai X yra (R⁵)₂P⁺CHR²Q⁻, o L yra halogenas; arba

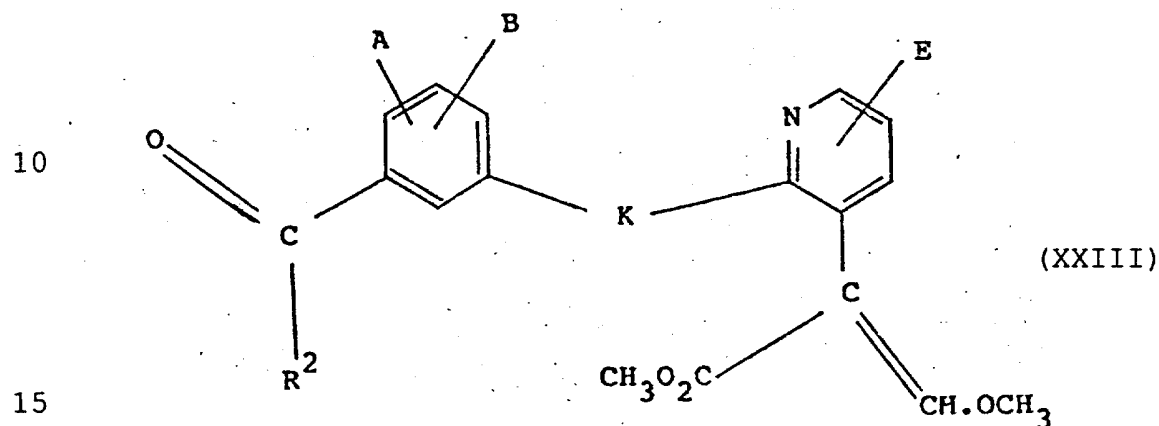
(d) kai X yra CR¹=CR², esant šarmui, (XXII) formulės junginys



reaguoja su $ZR^1C=O$ formulės aldehidu arba ketonu; arba

(e) kai X yra $CR^1=CR^2$,

1) (XXIII) formulės junginys



veikiamas $ZR^1C^+P(O)(OR)_2M^+$ formulės fosfonato anijonu arba atitinkamu fosforanu; arba

20

2) (I) formulės junginys, kur X yra $(R^5)_2P^+CHR^2Q^-$ paeiliui reaguoja su šarmu ir karbonilo junginiu $ZCOR^1$; arba

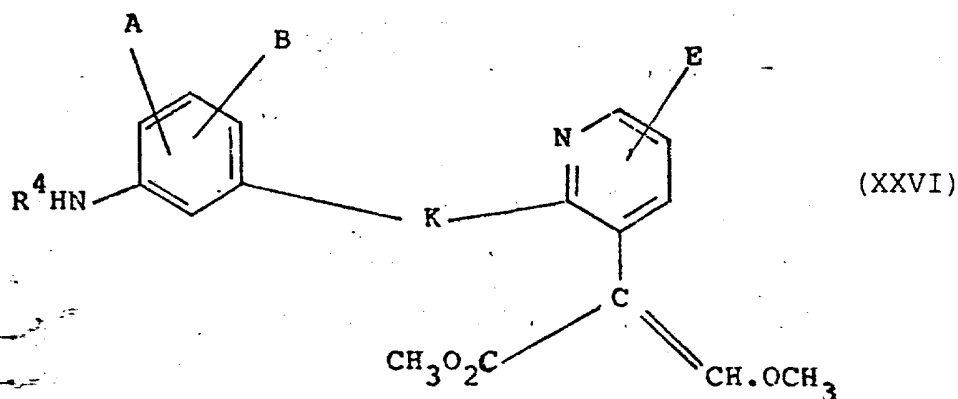
25

(f) kai X yra CHR^1CHR^2 , redukuojamas (e) produktas; arba

(g) kai X yra $CONR^4$, (XXVI) formulės junginys

30

35

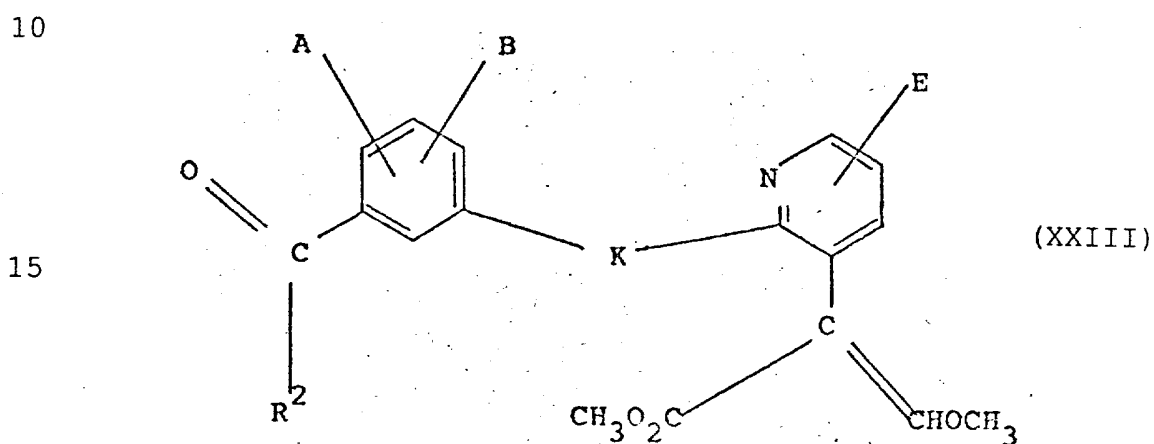


reaguoja

1) esant šarmui, su halogenanhidridu $ZCOQ$; arba

2) esant dehidratuojančiai medžiagai, su ZCO_2H formulės rūgštimi; arba

(h) (XXIII) formulės aldehidas arba ketonas



20

reaguoja

1) kai X yra $ON=CR^2$, $CHR^1ON=CR^2$ arba $NR^1N=CR^2$, su atitinkamai, oksiaminu $ZONH_2$ arba $ZCHR^1ONH_2$ arba su hidrazinu ZNR^1NH_2 ; arba

2) kai X yra $CR^2(OH)$ arba $CR^1R^2CR^2(OH)$, atitinkamai, su Grinjaro reagentu $ZMgHal$ arba ZCR^1R^2MgHal ; arba

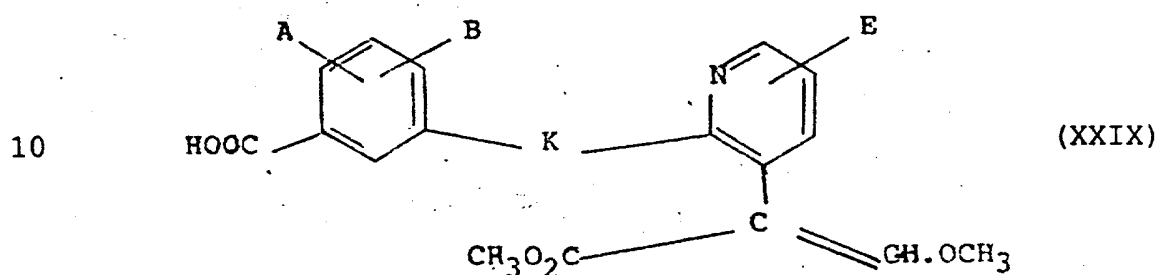
3) kai X yra NR^1CHR^2 arba $CR^1R^2NR^1CHR^2$, atitinkamai, su $ZNHR^1$ arba $ZCR^1R^2NHR^1$ formulės aminu, dalyvaujant redukuojančiai medžiagai; arba

4) kai X yra $N=CR^2$ arba $CR^1R^2N=CR^2$, atitinkamai, su ZNH_2 arba $ZCR^1R^2NH_2$ formulės aminu be redukuojančios medžiagos; arba

(k) kai X yra O_2C , CHR^1OCO , SCO , CHR^1SCO , NR^4CO arba CHR^1NR^4CO ,

1) (XXIX) formulės karboninė rūgštis

5



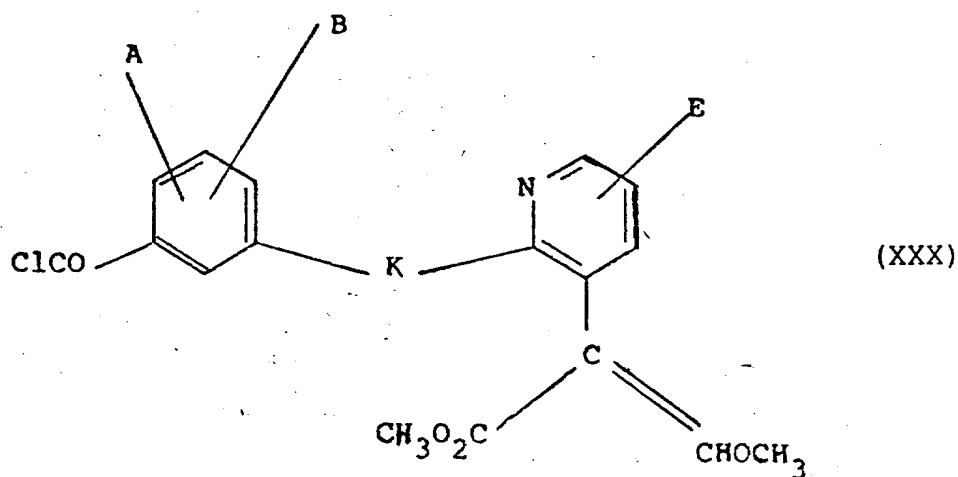
15

veikiama atitinkamu alkoholiu, tiolu arba aminu, dalyvaujant standartinei jungiančiai medžiagai, tokiai kaip dicikloheksilkarbodiimidas arba karbonildiimidazolas tinkamame tirpiklyje; arba

20

2) (XXX) formulės chloranhidridas

25

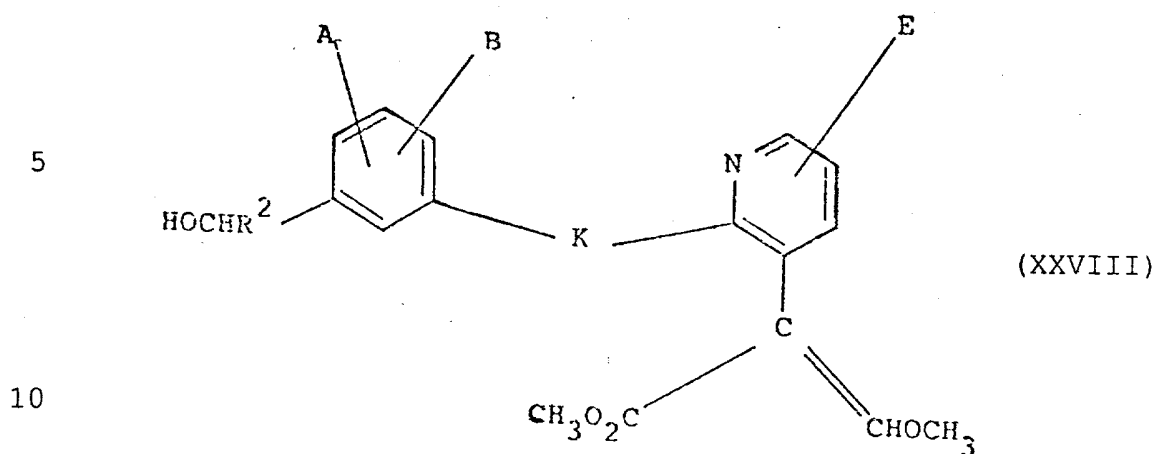


30

reaguoja, atitinkamai su ZOH , $ZCHR^1OH$, ZSH , $ZCHR^1SH$, ZNR^4H arba $ZCHR^1NR^4H$ formulės junginiui tinkamame tirpiklyje, esant šarmui; arba

35

(1) kai X yra $OCHR^2$, (XXVIII) formulės junginys



15 reaguoja su ZL formulės junginiu; kur A, B, E, K, R¹, R², R⁴, R⁵ ir Z yra pažymėti 1 punkte, L yra pašalinama grupė, Q ir Hal yra halogenas, R yra alkilo grupė, o M⁺ yra metalo jonas.

20 7. Fungicidiniai junginiai pagal 1 punktą, b e s i - s k i r i a n t y s tuo, kad jų tarpiniai junginiai yra pažymėti (II) - (VII), (XIII) - (XXX) ir (XXXIII) - (XXXVIII) formulėmis.

25 8. Fungicidinė kompozicija, susidedanti iš aktyvaus komponento ir fungicidiškai tinkamo nešiklio arba skiediklio, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad aktyviu komponentu yra junginio pagal 1 punktą fungicidiškai efektyvus kiekis.

30 9. Kovos prieš grybelius būdas, b e s i s k i r i a n - t i s tuo, kad augalai, augalų sėklos arba augalų ar sėklų buvimo vieta apdorojami junginiu pagal 1 punktą arba kompozicija pagal 8 punktą.