

(19)



(10) **LT 3673 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **3673**

(51) Int.Cl.⁵: **C07C 69/734,
C07C 233/45,
C07C 69/738,
A01N 37/10,
A01N 37/18**

(21) Paraiškos numeris: **IP1427**

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

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

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

(60) SU duomenys: **SU 5010110, 1991 11 20**

(31,32,33) Prioritetas: **8721221, 1987 09 09, GB 8721706, 1987 09 15, GB
8801485, 1988 01 22, GB**

(72) Išradėjas:

**Kevin Beautelement, GB
Alan John Buckley, GB
John Martin Clough, GB
Patrick Jelf Crowley, GB
Christopher Richard Ayles Godfrey, GB
Paul John deFraine, GB
Michael Gordon Hutchings, GB
Ian Ferguson, GB
Vivienne Margaret Anthony, GB
Stephen Paul Heaney, GB**

(73) Patento savininkas:

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

(74) Patentinis patikėtinis:

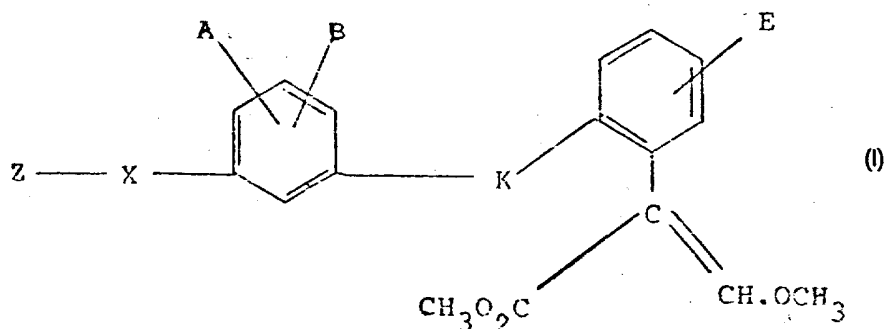
**Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

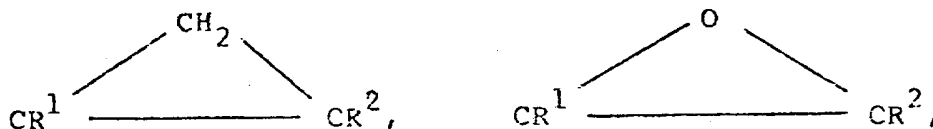
Propeno rūgšties dariniai, pasižymintys fungicidiniu aktyvumu

(57) Referatas:

Siūlomi nauji propeno rūgšties dariniai ir jų stereoizomerai, pasižymintys fungicidiniu efektyvumu, kurių formulė (I):



kur K yra deguonies arba sieros atomas; Z - nepakeistas arba pakeistas arilas arba nepakeistas arba 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, NR⁴CHR¹, CHR¹NR⁴, 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, CO.OCR¹R², CHR¹CHR²CHR³, OCHR¹CHR², (CH)_mO, CHR¹OCHR², CHR¹CHR²O, OCHR¹CHR²O, S(O)_nCHR¹CHR², CHR¹S(O)_nCHR², CHR¹CH₂S(O)_n, CR¹=NNR⁴, NR⁴N=CR¹, CHR¹CONR², CHR¹OCO.NR², CH=CHCH₂O, COCHR¹CHR²O arba (R⁵)₂P⁺CHR²Q⁻; A, B ir E gali būti vienodi arba skirtingi ir yra H, halogeno atomas, oksigrupė, C₁₋₄alkilas, C₁₋₄alkoksigrupė, C₁₋₄halogenalkilas, C₁₋₄halogenalkoksi-grupė, C₁₋₄alkilkarbonilas, C₁₋₄alkoksikarbonilas, fenoksi-, nitro- arba cianogrupė; R¹, R² ir R³ gali būti vienodi arba skirtingi ir yra H, C₁₋₄alkilas, arba fenilas; R⁴ - H, C₁₋₄alkilas arba COR¹; R⁵ - nepakeistas arba pakeistas fenilas; Q⁻ - halogeno anijonas; n - 0, 1 arba 2, o m - 3, 4 arba 5, su sąlyga, jei Z yra nepakeistas fenilas, o X ir K - deguonies atomas, A, B ir E vienu metu negali būti vandenilio atomas.

Šis išradimas priskiriamas propeno rūgšties dariniams, kaip fungicidams, jų gavimo būdai, fungicidinėms kompozicijoms jų pagrindu ir jų taikymui prieš grybelius, ypač prieš grybelines augalų ligas.

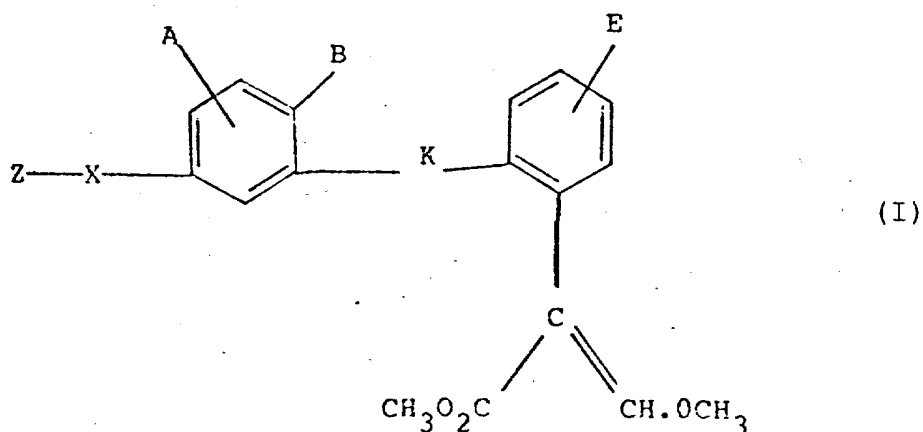
5

Europos patento paraiškoje EP-A-0178826 aprašyti fungicidiniai propeno rūgšties dariniai ir junginių tarpe nurodytas (E)-metil-2-/2-(3-fenoksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoatas.

10

Šiame išradime pateikiami (I) formulės junginiai:

15



20

ir jų stereoizomerai, kur K yra deguonis arba siera;

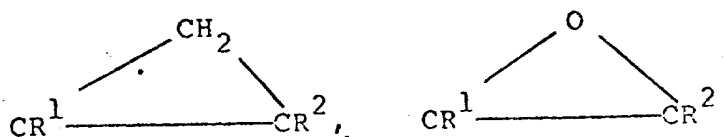
25

Z yra galimai pakeistas arilas arba galimai pakeistas heteroarilas;

30

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, NR⁴CHR¹, CHR¹NR⁴, CO₂, O₂C, SO₂O, OSO₂, CO.CO, COCHR¹, COCHR¹O, CHR¹CO, CHOH.CHR¹, CHR¹.CHOH,

35



CONR⁴, OCONR⁴, NR⁴CO, CSNR⁴, OCS.NR⁴, SCO.NR⁴, NR⁴CO₂,
 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,
 5 CHR¹C.N-CR², CO.OCR¹R², CHR¹CHR²CHR³, OCHR¹CHR², (CH₂)_mO,
 CHR¹OCHR², CHR¹CHR²O, OCHR¹CHR²O, S(O)_nCHR¹CHR²,
 CHR¹S(O)_nCHR², CHR¹CHR²S(O)_n, CR¹=NNR⁴, NR⁴N=CR¹,
 CHR¹CONR², CHR¹OCO.NR², CH=CHCH₂O, COCHR¹CHR²O,
 (R⁵)₂P⁺CHR²Q⁻;

10

A, B ir E, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra
 H, hidroksilas, halogenas, C₁-C₄-alkilas, C₁-C₄-alkok-
 sigrupė, C₁-C₄-halogenalkilas, C₁-C₄-halogenalkoksigrū-
 pė, C₁-C₄-alkilkarbonilas, C₁-C₄-alkoksikarbonilas, fe-
 15 noksigrupė, nitrogrupė arba ciano grupė;

R¹, R² ir R³, kurie gali būti vienodi arba skirtingi,
 yra H, C₁-C₄-alkilas arba fenilas;

20

R⁴ yra H, C₁-C₄-alkilas arba COR¹;

R⁵ yra galimai pakeistas fenilas;

Q⁻ yra halogeno anijonas;

n = 0, 1 arba 2;

25

m = 3, 4 arba 5, su sąlyga, jei Z yra nepakeistas
 fenilas, o X ir K yra deguonis, tai A, B ir E visi
 vienu metu negali būti vandenilis.

30

Ypatingo dėmesio verti yra tie junginiai, kur X=O, ypač
 jei Z yra galimai pakeistas heteroarilas, S, SO₂, NH,
 NCH₃, NCOCH₃, CH(C₆H₅), CH(OH), CH=CH, OCH₂, CH₂O,
 CH(CH₃)O, S(O)₂CH₂, S(O)CH₂, SO₂O, CO.CH₂O arba CO₂CH₂,
 bet ypač O, CH₂O, OCH₂, OCH₂, SO₂O arba CH(OH).

35

Išradimo junginiai turi bent vieną anglies-angliavan-
 denilinę dvigubą jungtį, ir kai kada jie gaunami kaip

geometrinių izomerų mišinys. Tačiau tokius mišinius galima išskirti, gaunant individualius izomeras, kurie yra šio išradimo apimtyje, o taip pat izomerai bet kokių santykiu, tame tarpe ir mišiniai, turintys tik (Z)-izomerą arba tik (E)-izomerą.

Atskiri izomerai, atsirandantys dėl asimetrinio propenoato grupės dvigubos jungties pakeitimo, žymimi paprastai naudojamais "E" ir "Z" simboliais pagal Kano-Ingoldo-Prelogo (Cahn-Ingold-Prelog) sistemą (pilnai aprašytą, pavyzdžiui, literatūroje I. March "Pasiekimai organinėje chemijoje", 3-as leid., Wiley-Interscience, psl. 109 ir toliau).

Paprastai vienas iš izomerų kaip fungicidas yra aktyvesnis, palyginus su kitu ir aktyvesnis, kaip taisyklė, yra tas izomeras, kurio $-CO_2CH_3$ ir $-OCH_3$ grupės yra skirtingos propenoato grupės olefino jungties pusėse ((E)-izomeras). Tokie (E) - izomerai sudaro geresnių išradimo junginių grupę.

(I) formulės junginiuose Z pakaitas yra galimai pakeistas heteroarilas. Ten, kur leidžia valentingumas, galimai pakeistos arilo arba heteroarilo grupės gali turėti iki 5 pakaitų. Sąvoka "arilas" apima ypač fenilą ir naftilą. Sąvoka heteroarilas apima 5- ir 6-nares heterociklines grupes, turinčias vieną arba keletą sekančių heteroatomų: O, S ir N (geriau S arba N), kondensuotas su benzenoidinėmis ir heteroaromatinėmis ciklinėmis sistemomis, o taip pat kiekvienu atveju atitinkamus N-oksirus. Heteroarilo grupių, kurios gali būti Z, pavyzdžiai apima piridinilą, pirimidinilą, pirazinilą, piridarinilą, 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, oksadiazolilą, chinolinilą, izochinolinilą, chinoksalinilą, benztienilą, benzoksazolilą, benzotiazolilą ir ten, kur

galima, atitinkamus N-oksidas. Pakaitai, kurie gali būti galimai pakeistoje arilo arba heteroarilo dalyje, apima vieną arba keletą sekančių grupių: halogeno, hidroksilo, merkaptogrupę, C_1-C_4 -alkilo (ypač metilo ir etilo), C_2-C_4 -aklenilo (ypač alilo), C_2-C_4 -alkinilo (ypač propargilo), C_1-C_4 -alkoksigrupę (ypač metoksigrupę), C_2-C_4 -alkeniloksigrupę (ypač alkiloksigrupę), C_2-C_4 -alkiniloksigrupę (ypač propargiloksigrupę), halogen (C_1-C_4)alkilo (ypač trifluormetilo) halogen(C_1-C_4)alkoksigrupę (ypač trifluormetoksigrupę), C_1-C_4 -alkiltiogrupę (ypač metiltiogrupę), hidroksi(C_1-C_4)alkilo, C_1-C_4 -alkoksi(O_1-C_4)alkilo, C_3-C_6 -cikloalkilo, C_3-C_6 -cikloalkil(C_1-C_4)alkilo, galimai pakeistą arilo (ypač galimai pakeistą fenilo), galimai pakeistą heteroarilo (ypač galimai pakeistą piridinilo arba pirimidinilo), galimai pakeistą ariloksigrupę (ypač galimai pakeistą fenoksigrupę), galimai pakeistą heteroariloksigrupę (ypač galimai pakeistą piridiniloksi- arba pirimidiniloksigrupę), galimai pakeistą aril (C_1-C_4) alkilo (ypač galimai pakeistą benzilo, galimai pakeistą fenilo ir galimai pakeistą fenil-n-propilo), kurio alkilo dalis galimai pakeista hidroksilu, galimai pakeistą heteroaril(C_1-C_4)alkilo (ypač galimai pakeistą piridinil- arba pirimidinil(C_1-C_4) alkilo), galimai pakeistą aril(C_2-C_4)alkenilo (ypač galimai pakeisto piridinil-etenilo arba pirimidiniletlenilo), galimai pakeistą aril(C_1-C_4)alkiloksigrupę (ypač galimai pakeistą benziloksigrupę), galimai pakeistą heteroaril(C_1-C_4)alkiloksigrupę (ypač galimai pakeistą piridinil- arba pirimidinil(C_1-C_4)alkoksigrupę), galimai pakeistą ariloksi(C_1-C_4) alkilo (ypač fenoksimetilo), galimai pakeistą heteroariloksi(C_1-C_4)alkilo (ypač galimai pakeistą piridiniloksi- arba pirimidiniloksi(C_1-C_4)alkilo, aciloksigrupę, jų tarpe C_1-C_4 -alkanoiloksigrupę (ypač acetoksigrupę) ir benzoiloksigrupę, ciano, tiocianatogrupę, $-NR' R''$, $-NHCOR'$, $-NHCONR' R''$, $-CONR' R''$, $-COOR'$, $-OSO_2R'$, $-SO_2R'$, $-COR'$, $-CR' =NR''$, $-N=CR' R''$, kur R' ir R'' , nepriklausomai

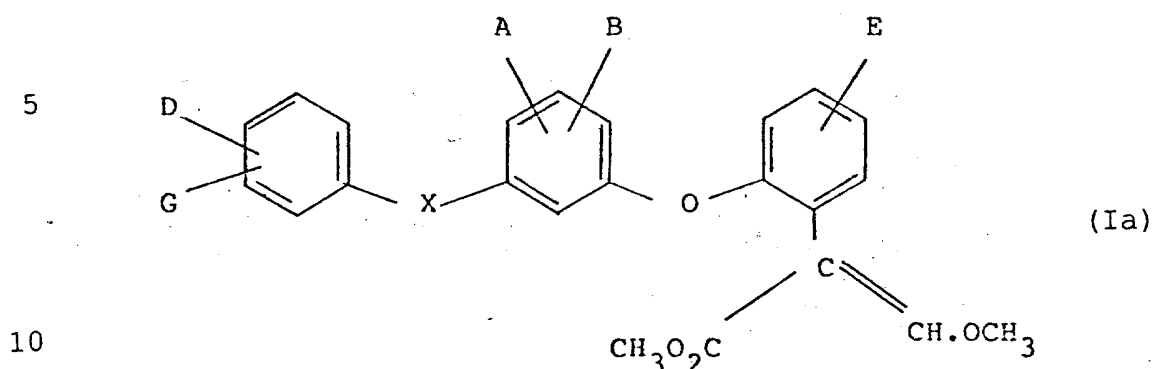
vienas nuo kito, yra vandenilis, C_1 - C_4 -alkilas, C_1 - C_4 -alkiloksigrupė, C_1 - C_4 -alkiltiogrupė, C_3 - C_6 -cikloalkilas, C_3 - C_6 -cikloalkil(C_1 - C_4)alkilas, fenilas arba benzilas, be to, fenilo arba benzilo grupės, galimai pakeistos halogenu, C_1 - C_4 -alkilu arba C_1 - C_4 -alkoksigrupe.

Pakaitai, kurie gali būti bet kurių aukščiau pateiktų pakaitų heteroarilo arba arilo žiede, arba R^5 fenilo žiede apima vieną arba keletą sekančių grupių: halogeno, hidroksigrupe, merkaptogrupe, C_1 - C_4 -alkilo, C_2 - C_4 -alkenilo, C_2 - C_4 -alkinilo, C_1 - C_4 -alkeniloksigrupe, C_2 - C_4 -alkiniloksigrupe, halogen(C_1 - C_4)alkilo, halogen(C_1 - C_4)alkoksigrupe, C_1 - C_4 -alkiltiogrupe, hidroksi(C_1 - C_4) alkilo, C_1 - C_4 -alkoksi(C_1 - C_4)alkilo, C_3 - C_6 -cikloalkilo, C_3 - C_6 -cikloalkil(C_1 - C_4)alkilo, alkanoiloksigrupe, benziloksigrupe, ciano, tiocianatogrupe, nitrogrupe, $-NR'R''$, $-NHCOR'$, $-NHCONR'R''$, $-COOR'$, $-OSO_2R'$, $-SO_2R'$, $-COR'$, $-CONR'R''$, $-CR'=NR''$, $-N=CR'R''$, kur R' ir R'' yra pažymėti aukščiau.

Jeigu bet kuris iš A, B ir E pakaitų yra C_1 - C_4 -alkilo arba C_1 - C_4 -alkoksigrupė, tai alkilo dalis gali būti tiesios arba šakotos grandinės, t.y. gali būti metilas, etilas, n- arba izopropilas, n- sek-, izo- arba tretbutilas. Kitos C_1 - C_4 -alkilo arba C_1 - C_4 -alkoksigrupės turi tas pačias reikšmes. C_2 - C_4 -alkenilo grupės gali būti tiesios arba šakotos grandinės, o atitinkamais atvejais šios grandinės gali būti (E)- arba (Z)- konfigūracijos. Tokių grupių pavyzdžiai apima: vinilą, alilą, $-C(CH_3):CH_2$, (E)- ir (Z)-krotilą.

Geriau, kai A ir B pakaitai yra 4- ir 5- fenilo žiedo padėtyje, o E pakaitas yra nedidelė grupė arba vieningas atomas, toks kaip vandenilis arba halogenas. Kaip taisyklė, E ir vienas arba abu A ir B pakaitai yra vandenilis.

Pagal vieną iš išradimo aspektų pateikiama (Ia) formulė:



kur $X=O, S(O)_n$, kur n yra 0, 1 arba 2, $NH, NCH_3, NCH_2CH_3, NCOCH_3, NCH(CH_3)_2, CH_2, CH(CH_3), C(CH_3)_2, CO, C=CH_2, C=C(CH_3)_2, CH_2CH_2, CH(CH_3)CH_2, CH_2CH(CH_3), (E)-CH=CH, (Z)-CH=CH, (E)-C(CH_3)=C(CH_3), C\equiv C, OCH_2, OCH(CH_3), CH_2)_pO$, kur $p=1-5, CH(CH_3)O, SCH_2, SCH(CH_3), S(O)CH_2, S(O)CH(CH_3), S(O)_2CH_2, S(O)_2CH(CH_3), CH_2S, CH(CH_3)S, CH_2S(O), CH(CH_3)S(O), CH_2S(O)_2, CH(CH_3)S(O)_2, NHCH_2, N(CH_3)CH_2, N(COCH_3)CH_2, NHCH(CH_3), N(CH_3)CH(CH_3), N(COCH_3)CH(CH_3), CH_2NH, CH_2N(COCH_3), CH(CH_3)NH, CH(CH_3)ON(CH_3), CH_2N(CH_3), CH(CH_3)N(COCH_3), $CO_2, O_2C, SO_2O, OSO_2, CO.CO, COCH_2, COCH(CH_3), CH_2CO, CH(CH_3)CO, CH(OH)CH_2, CH(OH)CH(CH_3), CH_2CH(OH), CH(CH_3)CH(OH), CONH, CON(CH_3), CON(CH_2CH_2CH_3), CON(CHO), CON(COCH_3), NHCO, N(CH_3)CO, N(CH_2CH_3)CO, N(CHO)CO, N(COCH_3)CO, CSN(CH_3), CSNH, NHCS, N(CH_3)CS, SO_2NH, SO_2N(CH_3), NHSO_2, N(CH_3)SO_2, N(CH_2CH_3)SO_2, CS_2, S_2C, COS, SCO, (E)-N=N, (E)-N=CH, (E)-N=C(CH_3), (E)-CH_2=N, (E)-C(CH_3)=N, $CH_2CH_2CH_2, CH(CH_3)CH_2CH_2, CH_2CH(CH_3)CH_2, CH_2CH_2CH(CH_3), OCH_2CH_2, CH_2OCH_2, SCH_2CH_2, S(O)CH_2CH_2, S(O)_2CH_2CH_2, CH_2SCH_2, CH_2S(O)CH_2, CH_2S(O)_2CH_2, CH_2CH_2S, CH_2CH_2S(O), CH_2CH_2S(O)_2, (E)-CH=NNH, (E)-C(CH_3)=NNH, (E)-CH=NN(CH_3), (E)-NHN=CH, (E)-NHN=C(CH_3), (E)-N(CH_3)N=CH, $CH_2CONH, CH(CH_3)CON(CH_3), CH(CH_3)CON(CH_3), (E)-CH=CHCH_2O, COCH_2CH_2O,$$$$

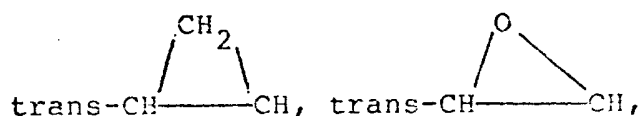
15

20

25

30

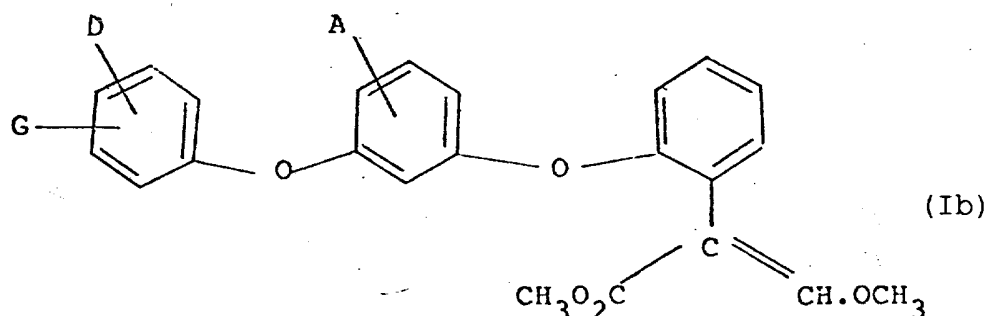
35



- 5 CH(C₆H₅), COCH₂O, CH(OH), CO₂CH₂, (C₆H₅)₂P⁺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, hidroksigrupė, halogenas, C₁-C₄ al-
- 10 koksigrupė, trifluormetilas, nitrogrupė, cianogrupė, acetilas arba fenoksigrupė, B ir E yra H arba halogenas; D yra H, hidroksilas, halogenas, C₁-C₄-alkilas, C₁-C₄alkoksigrupė, nitrogrupė, cianogrupė, halogen(C₁-C₄)alkilas (ypač trifluormetilas), halogen(C₁-C₄)alkoksigrupė
- 15 (ypač trifluormetoksigrupė), fenilas, fenoksigrupė, NHCOR⁶, NHSO₂R⁶, NR⁷R⁸, CO₂R⁷, kur R⁶ yra C₁-C₄-alkilas (ypač metilas) arba fenilas ir R⁷ ir R⁸, nepriklausomai vienas nuo kito yra H arba C₁-C₄-alkilas, arba CH₃O₂C.C=CH.OCH₃; ir G yra H, halogenas, C₁-C₄-alkilas,
- 20 C₁-C₄-alkoksigrupė arba nitrogrupė; arba D ir G, kai jie išsidėstę greta vienas kito, sudaro benzo arba piridino žiedą su sąlyga, jei visi A, B, D, E ir G yra vandenilis, tai X nėra deguonis.
- 25 Konkrečiau, šis išradimas apima (Ia) formulės junginius, kur X=O, S(O)_n, kur n=0, 1 arba 2, CH₂, CH₂CH₂, OCH₂, (CH₂)_pO, kur p yra nuo 1 iki 5, OCH₂O, OCH₂CH₂O, CH(OH), CO, CO₂, O₂C, SCO, CO₂CH₂, SO₂O, (E)-CH=CH, (Z)-CH=CH, (E)-CH=CHCH₂O, CH(CH₃)O, SCH₂, SCH₂O, S(O)CH₂,
- 30 S(O)CH₂O, S(O)₂CH₂, CONH, NH, NCH₃, CH₂NH, N(CH₃)CH₂, NHCO, CH₂OCO.NH, NCOCH₃, NHSO₂, (E)-N=N, (Z)-N=N, (E)-N=CH, (E)-N(CH₃)N=CH, (E)-CH₂ON=N, (Z)-CH₂ON=CH, CH(C₆H₅), COCH₂O, COCH(CH₃)O, CH₂OCO, CH₂NHCO, CH₂SCO arba (C₆H₅)₂P⁺CH₂Br⁻ A yra hidroksilas, halogenas C₁-C₄-alki-
- 35 las, C₁-C₄-alkoksigrupė, acetilas arba fenoksigrupė; B ir E abu yra H; D yra H, hidroksilas, halogenas, C₁-C₄-alkilas, C₁-C₄ alkoksigrupė, nitrogrupė, cianogrupė,

trifluormetilas, trifluormetoksigrupė, fenilas, fenoksigrupė, aminogrupė arba $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}.\text{C}=\text{CH}.\text{OCH}_3$; G yra H, halogenas, C_1 - C_4 -metilas, nitrogrupė, arba D ir G, būdami greta vienas kito, sudaro benzolo arba piridino žiedą su sąlyga, jei A, B, D, E ir G visi yra H, tai X nėra deguonis.

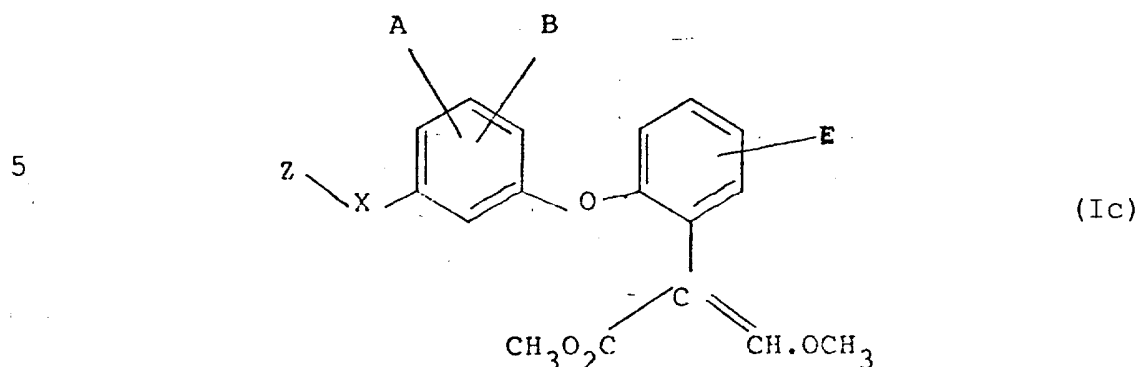
Pagal kitą išradimo aspektą pateikiami (Ib) formulės junginiai:



kur D ir G nepriklausomai vienas nuo kito yra halogenas, C_1 - C_4 -alkilas, C_1 - C_4 -alkoksigrupė, trifluormetilas, nitrogrupė, cianogrupė, fenilas, fenoksigrupė, NHCOR^6 , NHSO_2R^6 , NR^7R^8 , kur R^6 - R^8 reikšmės nurodytos aukščiau; ir A yra halogenas, C_1 - C_4 -alkilas, C_1 - C_4 -alkoksigrupė, trifluormetilas, nitrogrupė, cianogrupė, acetilas arba fenoksigrupė.

Ypatingai geri yra tie (Ib) formulės junginiai, kur D yra vandenilis, G yra 2- arba 3-chloras, 3-bromas, 2- arba 4-metoksigrupė, 3- arba 4- nitrogrupė, 2- arba 3-cianogrupė, 3- arba 4- fenoksigrupė, o A yra vandenilis arba D ir G abu yra vandenilis, o A yra 4- arba 6-bromas, 4- arba 6-acetilas.

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

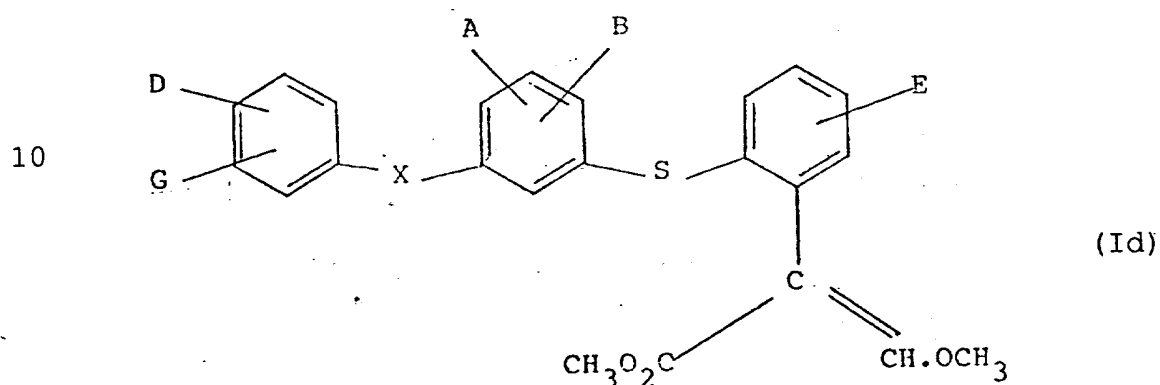


kur Z yra piridinilas, pirimidinilas, triazinilas, pi-
 razinilas, piridazinilas, chinolinilas, benzoksazo-
 lilas, benztiazolilas, tienilas, chinoksalinilas, tia-
 zolilas, izochinolinilas, chinazozolinilas, purinilas,
 15 oksazolilas, tiadiazolilas, oksadiazolilas, furilas,
 pirolilas, tienopirimidinilas, kiekvienas iš kurių
 galimai pakeistas halogenu, C₁-C₄-alkilu, C₁-C₄-al-
 koksigrupe, C₁-C₄-alkiltiogrupe, halogenu(C₁-C₄)alkilu
 (ypač trifluormetilu) cianogrupe, nitrogrupe, COOR⁷,
 20 fenilu, fenoksigrupe, C₁-C₄-alkanoilu ir CONR⁷R⁸, kur R⁷
 ir R⁸ nepriklausomai vienas nuo kito yra H arba C₁-C₄-
 alkilas; ir jų N-oksidai; X = O, S, NH, N(CH₃), SO₂O,
 CH₂, CH₂CH₂, OCH₂CH₂O, CH(OH), CONH, CO; A ir B nepri-
 klausomai vienas nuo kito yra H, halogenas, C₁-C₄-al-
 25 kilas, C₁-C₄-alkoksigrupė, cianogrupė, nitrogrupė, halo-
 gen(C₁-C₄)alkilas, (ypač trifluormetilas) arba halo-
 gen(C₁-C₄)alkoksigrupė (ypač trifluormetoksigrupė); o E
 yra H arba halogenas.

30 Konkrečiau, geresni šiuo aspektu yra tie (Ic) formulės
 junginiai, kur X = O, S, OCH₂, SO₂O, CH₂, CH₂O, CONH
 arba CON CON(CH₃), Z yra piridin-2-ilas, pirimidin-2-
 35 ilas, pirimidin-4-ilas, pirimidin-5-ilas pirazin-2-
 ilas, piridazin-3-ilas, 1,3,5-triazin-2-ilas, tien-2-
 ilas, pirol-2-ilas, chinolin-2-ilas, chinoksalin-2-
 ilas, 1,2,4-triazol-1-ilas, triazol-4-ilas, benztiazol-
 2-ilas arba bezoksazol-2-ilas, kiekvienas iš kurių gali

būti pakeistas halogenu, trifluormetilu, C_1 - C_4 -alkilu, C_1 - C_4 -alkoksigrupe, cianu arba nitrogrupe, ir jų N-oksidai, o A,B,E- visi yra vandenilis.

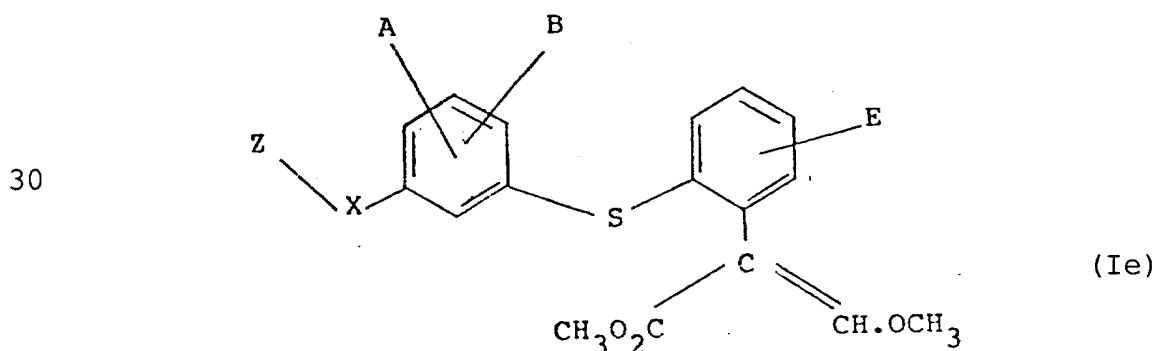
- 5 Pagal dar vieną iš išradimo aspektų pateikiami (Id) formulės junginiai:



kur X, A, B, D, E ir G yra pažymėti (Ia) formulėje, o taip pat, kur $X = O, CH_2O, SO_2O$, o A, B, D ir E visi yra vandenilis.

- 20 (Id) formulės junginių tarpe geriausi yra tie junginiai, kur $X = O, CH_2O, SO_2O$, o A, B, D, E ir G - visi yra vandenilis arba D yra 2- arba 4-nitrogrupė.

- 25 Ir pagal dar vieną iš išradimo aspektų pateikiami (Ie) formulės junginiai:



kur Z, X, A, B ir E yra pažymėti (Ic) formulėje. Geriausi iš (Ie) formulės junginių yra tie, kur Z yra

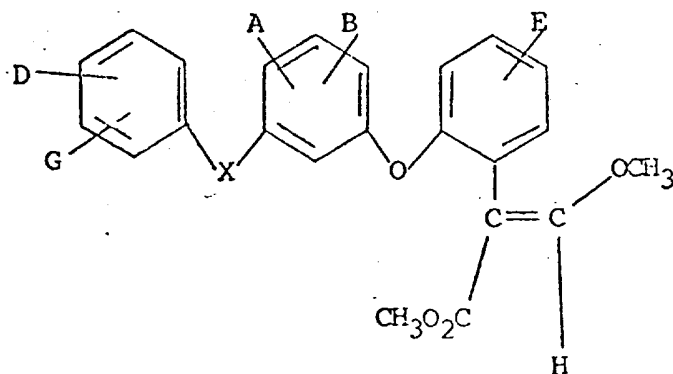
pirimidin-2-ilas arba pirimidin-5-ilas, $X = O$, o A, B, ir E visi yra vandenilis.

5 Išradimas iliustruojamas junginiais, kurie pateikti 1, 2, 3 ir 4 lentelėse. Visose 1, 2, 3 ir 4 lentelėse metil-3-metoksipropenoato grupė yra (E)-konfigūracijos.

1 lentelė

5

10



Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
1	S	H	H	H	H	H	7.42	Derva
2	SO	H	H	H	H	H	Nematoma	Derva
3	SO ₂	H	H	H	H	H	Nematoma	Vaškas
4	NH	H	H	H	H	H	7.44	Vaškas
5	NCH ₃	H	H	H	H	H	7.44	Derva
6	NCH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H		
7	NCOCH ₃	H	H	H	H	H	7.39	50-54
8	NCH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
9	CH ₂	H	H	H	H	H	7.47	Derva
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	7.47	Derva
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	7.49	Derva
16	CH(CH ₃)CH ₂	H	H	H	H	H		
17	CH ₂ CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		

1 lentelė (tesinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
18	(E)-CH:CH	H	H	H	H	H	7.49	Derva
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	7.46	Derva
22	OCH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
23	CH ₂ O	H	H	H	H	H	7.44	84
24	CH(CH ₃)O	H	H	H	H	H	7.39	99-102
25	SCH ₂	H	H	H	H	H	7.47	Derva
26	SCH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
27	S(O)CH ₂	H	H	H	H	H	7.48	82-86
28	S(O)CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
29	S(O) ₂ CH ₂	H	H	H	H	H	7.48	140-144
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	7.44	Derva
39	N(COCH ₃)CH ₂	H	H	H	H	H		
40	NHC(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	Olefininis ⁺	Lyd. temp. (°C)
42	N (COCH ₃) CH (CH ₃)	H	H	H	H	H		
43	CH ₂ NH	H	H	H	H	H		
44	CH ₂ N (CH ₃)	H	H	H	H	H		
45	CH ₂ N (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	7.46	94-95
50	O ₂ C	H	H	H	H	H	7.47	Alyva
51	SO ₂ O	H	H	H	H	H	7.40	Derva
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 ₂ CO	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 ₂ CH (OH)	H	H	H	H	H		
61	CH (CH ₃) CH (OH)	H	H	H	H	H		
62	CONH	H	H	H	H	H	7.46	Derva
63	CON (CH ₃)	H	H	H	H	H		
64	CON (CH ₂ CH ₂ CH ₃)	H	H	H	H	H		
65	CON (CHO)	H	H	H	H	H		

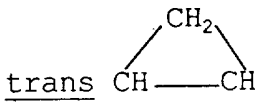
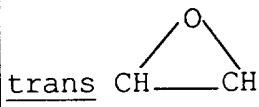
1 lentelė (tęsinys)

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	7.40	Derva
68	N (CH ₃) CO	H	H	H	H	H	7.43	Derva
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	7.43	Alyva
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	7.38	87-91
84	SCO	H	H	H	H	H	7.50	Derva
85	(<u>E</u>) -N:N	H	H	H	H	H		
86	(<u>E</u>) -N:CH	H	H	H	H	H	7.49 arba 7.50	Derva
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)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
89	(E) -C(CH ₃):N	H	H	H	H	H	7.48	Alyva
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	(E) -CH:NNH	H	H	H	H	H		
107	(E) -C(CH ₃):NNH	H	H	H	H	H		
108	(E) -CH:NN(CH ₃)	H	H	H	H	H		
109	(E) -NHN:CH	H	H	H	H	H		
110	(E) -NHN:C(CH ₃)	H	H	H	H	H		
111	(E) -N(CH ₃)N:CH	H	H	H	H	H	7.50	121.5- 123.5

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	7.47	Derva
116	COCH ₂ CH ₂ O	H	H	H	H	H		
117		H	H	H	H			
118		H	H	H	H	H		
119	O	2-Cl	H	H	H	H	7.48	51-54
120	O	3-Cl	H	H	H	H	7.48	Derva
121	O	4-Cl	H	H	H	H		
122	O	2-F	H	H	H	H	7.50	Derva
123	O	3-F	H	H	H	H	7.51	Derva
124	O	4-F	H	H	H	H	7.35	Derva
125	O	2-CH ₃	H	H	H	H	7.51	Derva
126	O	3-CH ₃	H	H	H	H	7.49	Derva
127	O	4-CH ₃	H	H	H	H	7.49	Derva
128	O	2-CH ₃ O	H	H	H	H	7.46	Derva
129	O	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7.48	Derva
130	O	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7.48	Derva
131	O	2-NO ₂	H	H	H	H	7.47	Derva
132	O	3-NO ₂	H	H	H	H	7.49	Derva
133	O	4-NO ₂	H	H	H	H	7.44	67-71

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp. (°C)
134	O	2-CN	H	H	H	H	7.51	108-110
135	O	3-CN	H	H	H	H	7.51	Derva
136	O	4-CN	H	H	H	H		
137	O	2-Br	H	H	H	H		
138	O	3-Br	H	H	H	H	7.48	Derva
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	7.49	Alyva
142	O	4-CF ₃	H	H	H	H		
143	O	2-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7.46	Derva
144	O	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7.48	Derva
145	O	4-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7.50	Derva
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	7.50	Derva
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	7.53	Derva

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	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	ϕ	ϕ	H	H	H		
169	O	ϕ	ϕ	H	H	H		
170	O	H	H	2-F	H	H		
171	O	H	H	4-F	H	H	7.51	Derva
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	7.41	Derva
176	O	H	H	4-CH ₃	H	H		
177	O	H	H	5-CH ₃	H	H	7.47	Derva
178	O	H	H	4-CH ₃ O	H	H		
179	O	H	H	5-CH ₃ O	H	H	7.42	Derva
180*	O	H	H	4-Br	H	H	7.47	Derva
181	O	H	H	5-Br	H	H		

1 lentelė (tesinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp. (°C)
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	7.25	108-110
205	CH ₂ O	3-CH ₃	H	H	H	H	7.24	Derva

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
206	CH ₂ O	4-CH ₃	H	H	H	H	7.40	88-90
207	CH ₂ O	2-CH ₃ O	H	H	H	H		
208	CH ₂ O	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7.39	Derva
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	7.42	109
213	CH ₂ O	2-CN	H	H	H	H		
214	CH ₂ O	3-CN	H	H	H	H	7.41	89-92.5
215	CH ₂ O	4-CN	H	H	H	H		
216	CH ₂ O	2-Br	H	H	H	H	7.41	78-80
217	CH ₂ O	3-Br	H	H	H	H	7.45	Derva
218	CH ₂ O	4-Br	H	H	H	H	7.4	86-88.5
219	CH ₂ O	2-CF ₃	H	H	H	H		
220	CH ₂ O	3-CF ₃	H	H	H	H	nematoma	Derva
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		
229	CH ₂ O	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
230	CH ₂ O	4-C ₆ H ₅	H	H	H	H	nematoma	Derva
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	ϕ	ϕ	H	H	H	7.42	100-102.5
248	CH ₂ O	ϕ	ϕ	H	H	H	7.42	102-106
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		
253	CH ₂ O	H	H	4-Cl	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
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		
277	O	4-NH.COC ₆ H ₅	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
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	7.38	143-144
283	SO ₂ O	2-Cl	H	H	H	H	7.37	Derva
284	SO ₂ O	3-Cl	H	H	H	H	7.45	Derva
285	SO ₂ O	4-Cl	H	H	H	H	7.45	53-59
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	7.45	Derva
289	SO ₂ O	2-CH ₃	H	H	H	H		
290	SO ₂ O	3-CH ₃	H	H	H	H	7.34	Derva
291	SO ₂ O	4-CH ₃	H	H	H	H	7.38	70-76
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	7.39	96-97
295	SO ₂ O	2-NO ₂	H	H	H	H	7.40	Derva
296	SO ₂ O	3-NO ₂	H	H	H	H	7.41	90-93.5
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		
301	SO ₂ O	2-Br	H	H	H	H		

1 lentelė (tesinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
302	SO ₂ O	3-Br	H	H	H	H	7.53	Derva
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		
325	SO ₂ O	2-Cl	6-CH ₃ O	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
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	7.34	Derva
333	SO ₂ O	⊖	⊖	H	H	H	7.35	98-100
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		
349	SO ₂ O	H	H	5-NO ₂	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp. (°C)
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	40F	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	7.44	Derva
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	7.43	90-92
366⊕	O	H	H	6-CH ₃ CO	H	H	7.43	82-85
367*	O	H	H	6-Br	H	H	7.45	Derva
368	O	H	H	5-C ₆ H ₅ O	H	H	7.46	Derva
369	SO ₂ O	3-NH ₂	H	H	H	H	7.43	88-92
370	COCH ₂ O	H	H	H	H	H	7.47	49-52
371	OCH ₂	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7.49	66-69
372	OCH ₂	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7.47	Derva
373	OCH ₂	3-CN	H	H	H	H	7.48	71-75

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
374	OCH ₂	4-CN	H	H	H	H	7.48	Derva
375	OCH ₂	4-NO ₂	H	H	H	H	7.48	108-110
376	OCH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7.46	83-87
377	OCH ₂	2-CH ₃ O	H	H	H	H	7.48	Derva
378	OCH ₂	2-CN	H	H	H	H	7.47	95-10
379	(E)-N:N	4-Cl	H	4-CH ₃ O	H	H	Nematoma	61
380	CH(OH)	H	H	H	H	H	7.45	Derva
381	OCH ₂	2-NO ₂	H	H	H	H	7.48	Derva
382	OCH ₂	3-NO ₂	H	H	H	H	7.48	Derva
383	OCH ₂	3-Br	H	H	H	H	7.47	Alyva
384	OCH ₂	3-Cl	H	H	H	H	7.40	Alyva
385	OCH ₂	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7.47	Alyva
386	OCH ₂	4-Cl	H	H	H	H	7.47	72-76
387	S(O)CH ₂	4-Cl	H	H	H	H	7.42	105-11
388	S(O) ₂ CH ₂	4-Cl	H	H	H	H	7.47	126-130.5
389	OCH ₂	2-Br	H	H	H	H	7.46	87.5-9
390	O	2-NO ₂	4-NO ₂	H	H	H	7.46	54-57
391	O	2-Me	3-Me	H	H	H	7.50	Derva
392	O	2-Me	4-Me	H	H	H	7.51	Derva
393	O	2-Me	5-Me	H	H	H	7.50	Derva
394	O	2-Me	6-Me	H	H	H	7.50	Derva
395	O	3-Me	4-Me	H	H	H	7.50	Derva
396	O	3-Me	5-Me	H	H	H	7.51	Vaškas
397	OCH ₂	4-Br	H	H	H	H	7.47	Alyva

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
398	CO ₂ CH ₂	H	H	H	H	H	7.47	Derva
399	SCH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7.47	74-78
400	SCH ₂	4-NO ₂	H	H	H	H	7.48	Derva
401	S(O)CH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7.60	Derva
402	S(O) ₂ CH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7.59	Derva
403	(<u>E</u> / <u>Z</u>)-CH=CH ⁺	4-NO ₂	H	H	H	H	7.49	Derva
404	PH ₂ ⁺ PCH ₂ Br ⁻	H	H	H	H	H	7.40	176-177
405	CH ₂ O	4-tert-C ₄ H ₉	H	H	H	H	7.31	Derva
406	CH ₂ OCO	H	H	H	H	H	7.46	Derva
407	CH ₂ NHCO	H	H	H	H	H	7.41	Derva
408	CH ₂ SCO	H	H	H	H	H	7.45	Derva
409	O ₂ C	3-NO ₂	H	H	H	H	7.50	Derva
410	OCH ₂ O	4-Cl	H	H	H	H	7.47	Alyva
411	S(O)CH ₂ O	H	H	H	H	H	7.47	Alyva
412	COCH(CH ₃)O	H	H	H	H	H	7.45	Alyva
413	(<u>E</u>)-CH ₂ ON:CH	H	H	H	H	H	7.49	Derva
414	(<u>Z</u>)-CH ₂ ON:CH	H	H	H	H	H	7.46	Derva
415	(CH ₂) ₃ O	H	H	H	H	H	7.48	Alyva
416	(CH ₂) ₄ O	H	H	H	H	H	7.47	Alyva
417	(CH ₂) ₅ O	H	H	H	H	H	7.48	Alyva
418	(<u>E</u>)-N:N	4-OH	H	H	H	H	7.50	Alyva
419	(<u>E</u>)-N:N	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7.49	Derva
420	CO.NH	2-Br	H	H	H	H	7.49	Putą
421	CO.NH	3-Br	H	H	H	H	7.47	Putą

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
422	CO.NH	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7.48	Puta
423	OCH ₂ CH ₂ O	H	H	H	H	H	7.45	Derva
424	SO ₂ O	ϕ	ϕ	H	H	H	7.29	Derva
425	SCH ₂ O	H	H	H	H	H	7.47	Alyva
426	CH ₂ O	2-(CH ₃ O ₂ C- C=CH.OCH ₃)	H	H	H	H	7.40 ar- ba 7.52	Derva
427	SO ₂ O	4-CF ₃ O	H	H	H	H	nematoma	Derva
428	SO ₂ O	2-CH ₃ O ₂ C	H	H	H	H	7.41	Derva
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	7.40	64-65
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		
443	CH ₂ OCO.NH	H	H	H	H	H	7.47	Derva
444	SO ₂ NH	4-Br	H	H	H	H		

1 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp. (°C)
445	CH ₂ NH	3-CH ₃	H	H	H	H		
68	N(CH ₃)CO	H	H	H	H	H	7.43	Derva
433	CH(OH)	4-Cl	H	H	H	H	7.40	64-65
446	SO ₂ NH	3-NO ₂	H	H	H	H	7.46	55-57
447	NH	2-Cl	4-Cl	H	H	H	7.47	Derva
448	NH	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7.45	Derva
449	SO ₂ NH	4-CH ₃	H	H	H	H	7.45	Derva
450	NHCO	2-CH ₃ O	H	H	H	H	7.48	110-114
451	NHCO	3-Cl	H	H	H	H	7.40	Derva
452	NHCO	4-Cl	H	H	H	H	7.40	164-165.5
453	CH(OH)	4-CH ₃	H	H	H	H	7.45	Derva
454	CH(OH)	2-CH ₃	H	H	H	H	7.45	Derva
455	CO	2-CH ₃	H	H	H	H	7.49	Derva
456	CH(OH)	4-F	H	H	H	H	7.45	Derva
457	CO	4-F	H	H	H	H	7.48	Derva
458	NHCO	2-OH	H	H	H	H	7.41	138-138.5
459	NHCO	2-CN	H	H	H	H	7.49	Derva
460	O	2-CN	6-CN	H	H	H	7.59	Derva
461	NHCO	2-Cl	H	H	H	H	7.47	134.5-136

I lentelės išnašos:

5

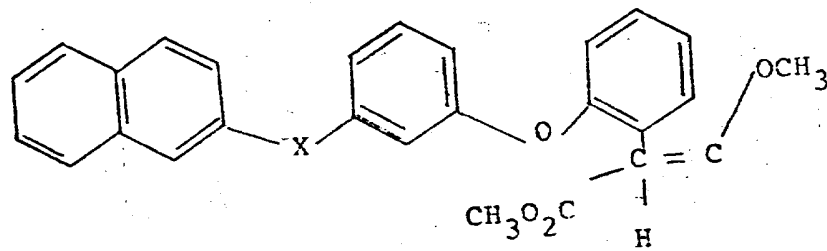
+ Cheminis beta-metoksipropenoato grupės olefininio protono singletas poslinkis (mln⁻¹ nuo tetrametilsilano).

Jei nėra kitų nurodymų, CDCl₃ tirpiklis.

⊕ D ir G pakaitai kartu sudaro kondensuotą žiedą.

Toku būdu junginių Nr. 168, 169, 247, 248, 332 ir 333 formulės:

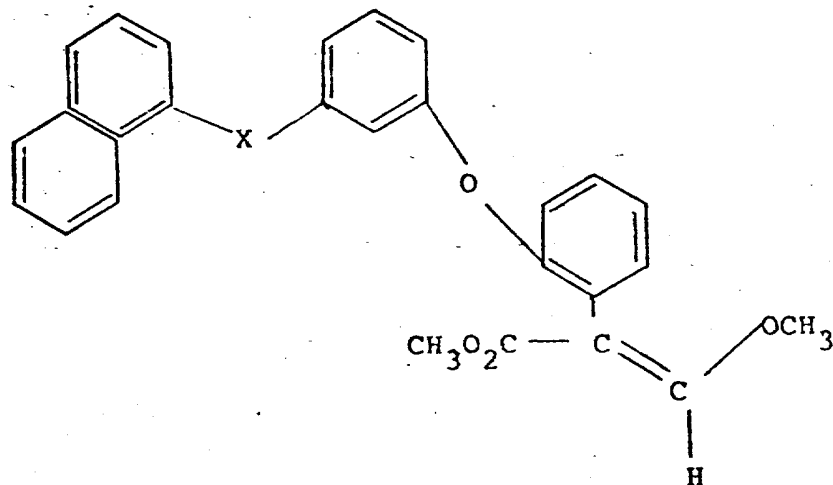
5



10

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

15

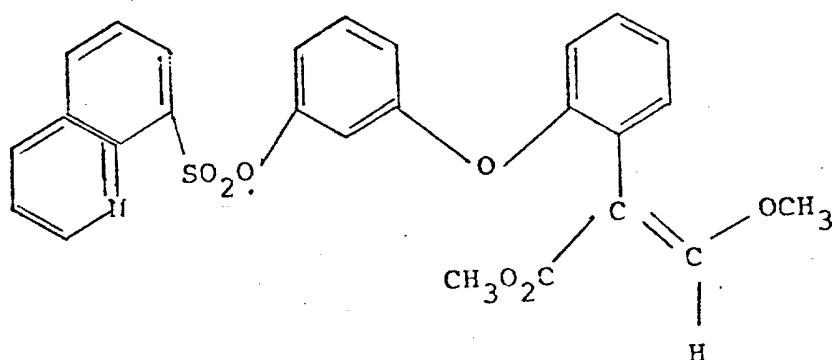


20

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

25 Junginio Nr. 424 formulė:

5



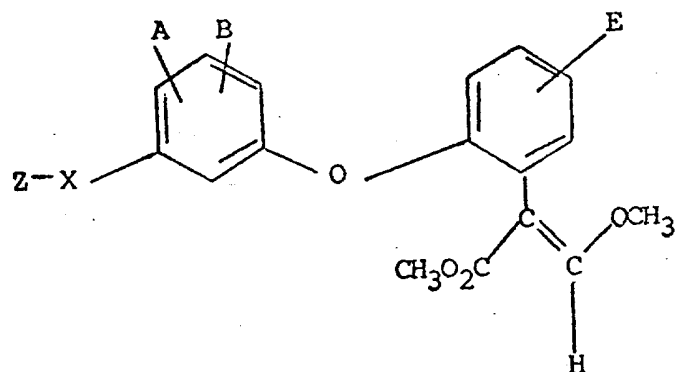
10 *+ Kiekvienu atveju rodo, kad junginio struktūra gali būti apkeista. Taip, pavyzdžiui, junginį Nr. 180 charakterizuojantys duomenys gali priklausyti junginiui Nr. 367 ir atvirkščiai. Tas pats tinka junginiams Nr. 365 ir 366.

15

≠ (E):(Z) santykis = 85:15 (pavyzdys 20)

Ph yra fenilas.

2 lentelė



Jungi- nio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefini- nis ⁺	Lyd. temp (°C)
1	Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
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	7.48	Derva
7	Piridin-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H	7.47	Derva
8	Piridin-3-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
9	Piridin-3-ilas	S	H	H	H		
10	Piridin-3-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
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	7.49	Derva
15	Piridin-4-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
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		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
19	Piridin-4-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
20	Pyridin-4-ilas	OCH ₂	H	H	H		
21	Pyridin-4-ilas	CH ₂ O	H	H	H	7.48	Derva
22	Pyrimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.38	Derva
23	Pyrimidin-2-ilas	S	H	H	H	7.49	Derva
24	Pyrimidin-4-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
25	Pyrimidin-4-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
26	Pyrimidin-5-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
27	Pyrimidin-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	Pyrazin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
31	Pyrazin-2-ilas	S	H	H	H		
32	Pyrazin-2-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
33	Pyrazin-2-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
34	Pyrazin-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
35	Pyridazin-3-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
36	Pyridazin-3-ilas	S	H	H	H		
37	Pyridazin-3-ilas	SO ₂ O	H	H	H		
38	Chinolin-2-ilas	O	H	H	H	7.43	109-110
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		
42	Benzoksazol-2-ilas	O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
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	Benztiazol-2-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
47	Benztiazol-2-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.49	Derva
48	Benztiazol-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
49	Tien-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
50	Tien-2-ilas	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
51	Tien-3-ilas	O	H	H	H		
52	Tien-2-ilas	SO ₂ O	H	H	H	7.40	Derva
53	5-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Alyva
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		
57	3-Cl-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.48	84-87
58	4-Br-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Alyva
59	5-CH ₃ -Piridin	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		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
65	5-(CH ₃ O ₂ C)-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
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	7.49	Derva
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		
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	7.48	Derva
82	1,2,3,-Triazol-1-ilas	CH ₂	H	H	H		
83	Benzotiazol-2-ilas	O	H	H	H	7.38	Derva
84	3-Chlorochinoksalin-2-ilas	O	H	H	H	7.50	117-119

2 lentelė (tesinys)

Jungi- nio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp (°C)
85	Pirimidin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.49	Alyva
86	3,5-di-Cl-1,3,5-tria- zin-2-ilas	O	H	H	H	7.52	Derva
87	Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H	7.47	Alyva
88	3-Cl,5-(CH ₃ O)-1,3,5- triazin-2-ilas	O	H	H	H	7.50	Derva
89	6-Cl-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H	7.49	Alyva
90	5-Br-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
91	5-Cl-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.48	Alyva
92	Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H	7.48	Alyva
93	2,6,-Di-CH ₃ O-Pirimidin- 4-ilas	O	H	H	H	7.48	Alyva
94	2-Cl-6-CH ₃ -Pirimidin-4- ilas	O	H	H	H	7.50	113-118
95	2,6-Di-Cl-Pirimidin-4- ilas	O	H	H	H	7.50	113-115
96	2,5,6-Tri-Cl-Pirimi- din-4-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
97	2-Cl-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H	*	Alyva
98	2-CH ₃ -Triazol-4-ilas	CH ₂ O	H	H	H	7.48	Alyva
99	Benzoksazol-2-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.50	Derva
100	Pirazin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.49	Derva
101	6-Cl-Pirazin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.49	Derva
102	Chinolin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.49	Derva
103	6-Cl-Piridazin-3-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.49	Derva

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
104	Piridin-4-il, N-oksidas	OCH ₂	H	H	H	7.49	Puta
105	5-CF ₃ -Piridin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.48	Derva
106	3-Cianopiridin-2-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
107	5-NO ₂ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
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	7.50	Derva
111	Pirimidin-2-ilas	N(CH ₃)	H	H	H	7.50	Derva
112	Pirimidin-2-ilas	CH ₂	H	H	H		
113	Pirimidin-2-ilas	CH(OH)	H	H	H	7.47	Derva
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		
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		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
128	Pirimidin-5-ilas	CH ₂	H	H	H		
129	Pirimidin-5-ilas	CH(OH)	H	H	H		
130	6-Chloropyridazin-3-ilas	O	H	H	H	7.50	Derva
131	6-Chloropyridazin-3-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
132	6-Chloropyridazin-3-ilas	NH	H	H	H		
133	6-Chloropyridazin-3-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		
134	6-Chloropyridazin-3-ilas	CH(OH)	H	H	H		
135	Piridazin-4-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
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		
147	1,2,4-Triazin-6-ilas	N(CH ₃)	H	H	H		

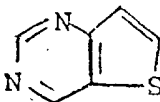
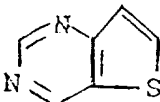
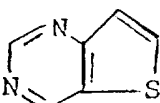
2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
148	Pirimidin-2-ilas, <u>N</u> -(oxide)oksidą	O	H	H	H		
149	Pirimidin-4-ilas, 1- <u>N</u> -(oxide)oksidą	O	H	H	H		
150	Pirimidin-4-ilas, 3- <u>N</u> -(oxide)oksidą	O	H	H	H		
151	Piridin-2-ilas, <u>N</u> -(oxide)oksidą	O	H	H	H		
152	Piridin-3-ilas, <u>N</u> -(oxide)oksidą	O	H	H	H		
153	Pirazin-2-ilas, 1- <u>N</u> -(oxide)oksidą	O	H	H	H		
154	Pirazin-2-ilas, 4- <u>N</u> -(oxide)oksidą	O	H	H	H		
155	Piridazin-3-ilas, 1- <u>N</u> -(oxide)oksidą	O	H	H	H		
156	Piridazin-3-ilas, 2- <u>N</u> -(oxide)oksidą	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		
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		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
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		
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-Chlorochirin-6-ilas	NH	H	H	H		
184	5-NO ₂ -Tien-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		
185	5-NO ₂ -Tien-2-ilas	O	H	H	H		
186	Tiazol-2-ilas	CH ₂ O	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
187	Tiazol-2-ilas	O	H	H	H		
188	Tiazol-2-ilas	NH	H	H	H		
189	Tiazol-4-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
190	Tiazol-4-ilas	O	H	H	H		
191	Tiazol-4-ilas	NH	H	H	H		
192	Tiazol-5-ilas	CH ₂ O	H	H	H		
193	Tiazol-5-ilas	O	H	H	H		
194	Tiazol-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	H	H	H		
198	5-CF ₃ -1,3,4-Tiadiazol-2-ilas	O	H	H	H		
199	5-CF ₃ -1,3,4-Tiadiazol-2-ilas	OCH ₂	H	H	H		
200	4-Cl-1,2,5-Tiadiazol-3-ilas	O	H	H	H		
201		O	H	H	H	7.49	115-116
202		NH	H	H	H		
203		N(CH ₃)	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
204	4-Cl-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	77-79,5
205	4-Br-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
206	4-F-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
207	4-CH ₃ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	
208	4-CH ₃ O-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	95
209	4-CH ₃ CH ₂ O-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		90
210	4-NO ₂ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
211	4-Ciano-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	46
212	4-CF ₃ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.50	Alyva
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	7.49	96-100
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	7.49	
220	5-Ciano-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		Derva
221	5-CF ₃ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H		
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		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
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		
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		

2 lentelė (tesinys)

Jungi- nio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp (°C)
243	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		
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-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		

2 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp (°C)
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		
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-Pirimi- din-5-ilas	O	H	H	H		
270	Pirrol-2-ilas	CONH	H	H	H	7.48	Puta
271	6-Cl-3-NO ₂ -Piridin-2-il ir 6-Cl-5-NO ₂ -Piridin- 2-ilas, 1:1 mišinys	O	H	H	H	7.50	Derva
272	3,6-Di-CH ₃ -Pirazin-2- ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
273	6-Cl-Pirazin-2-ilas	O	H	H	H	7.50	Derva
274	6-CH ₃ O-Piridazin-3-ilas	O	H	H	H	7.50	Derva
275	6-Cl-4-CH ₃ -Piridazin-3- ilas	O	H	H	H		
276	6-Cl-5-CH ₃ -Piridazin-3- ilas	O	H	H	H		
277	4-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
278	6-Cianopiridin-2-ilas	O	H	H	H	7.50	113,5- 116
279	4-Cianopiridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva

2 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp (°C)
280	4-Acetylpiridin-2-ilas	O	H	H	H		
281	6-C ₆ H ₅ -Piridazin-3-ilas	O	H	H	H	7.49	50-54
282	2-(CH ₃ O ₂ C)-Piridin-2- ilas	O	H	H	H	7.49	95-98
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	7.49	Derva
285	3,5-Di-CF ₃ -Piridin-2- ilas	O	H	H	H		
286	6-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	72-74
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 -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		
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		

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
299	5-CH ₃ S-1,2,4-Oksadiazol-3-ilas	O	H	H	H		
300	Piridin-2-ilas	CH(OH)	H	H	H	7.47	Derva
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	7.50	101-102
304	Piridin-3-ilas	CO	H	H	H		
305	Piridin-4-ilas	CO	H	H	H		
306	Tien-2-ilas	CH(OH)	H	H	H	7.45	Derva
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	7.47	Derva
310	6-Br-Piridin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.49	Alyva
311	4-Cl-Pirimidin-2-ilas ir 2-Cl-Pirimidin-4-ilas (3:1 mišinys nebūtinai nurodytu santykiu)	OCH ₂	H	H	H	7.49	Alyva
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	7.48	Derva
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	7.47	Derva
316	5-CF ₃ -Piridin-2-ilas	NH	H	H	H	7.49	Derva
317	2-Cl-Pirimidin-4-ilas	NH	H	H	H		

2 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp (°C)
318	4-Cl-Pirimidin-2-ilas	NH	H	H	H	7.48	Derva
319	5-NO ₂ -6-(CH ₃) ₂ N-Piri- din-2-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
320	6-Cl-4-CH ₃ -Piridazin-3- ilas ir 6-Cl-5-CH ₃ -Pi- ridazin-3-ilas (3:2 - mišinys nebūtinai nu- rodytu santykiu)	O	H	H	H	7.50	Derva
321	6-(CH ₃ O ₂ C)-Piridin-3- ilas	O	H	H	H	7.49	Alyva
322	Piridin-3-ilas	CONH	H	H	H	7.46	Alyva
323	2-Cl-6-CH ₂ Cl-Pirimidin- 4-ilas	O	H	H	H	7.50	Derva
324	3,5-di-CH ₃ -Izoksaazol- 4-ilas	O	H	H	H	7.47	Derva
325	2,4,6-tri-Cl-Pirimi- din-5-ilas ir 5-CH ₂ Br ⁻ Pirimidin-4-ilas (2:1 mišinys)	CH ₂ O	H	H	H	7.51	Derva
326	Pirimidin-2-ilas	NHSO ₂	H	H	H	7.47	165
327	6-Br-Piridin-2-ilas	H	H	H	H	7.49	111.5- 113
328	5-Br-Piridin-3-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
329	6-F-Piridin-2-ilas	SO ₂ NH	H	H	H	7.49	Derva
330	Tiazol-2-ilas	NHCO	H	H	H	7.47	52-56
331	1,3,4-Tiadiazol-2-ilas	NHCO	H	H	H	7.49	177-180
332	Piridin-2-ilas	NHCO	H	H	H	7.48	Derva

2 lentelė (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- ninis ⁺	Lyd. temp (°C)
333	5-Br-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
334	3,6-di-Cl-Piridazin-4- ilas ir 4,6-di-Cl-Pi- ridazin-3-ilas (16%)	O	H	H	H	7.48	132- 135.5
335	1,3-di-CH ₃ -5-Cl-Pira- zol-4-ilas	SO ₂ O	H	H	H	7.46	Derva
336	3,5-di-CH ₃ -Izoksazol-4- ilas	SO ₂ O	H	H	H	7.48	Derva
337	5-(1-CH ₃ -5-CF ₃ -Pirazol- 3-il)-Tien-2-ilas	SO ₂ O	H	H	H	7.45	Derva
338	2-Cl-Piridin-3-ilas	CONH	H	H	H	7.44	Derva
339	Piridin-2-ilas	NH	H	H	H	7.48	Derva
340	5,6-di-Cl-Pirimidin-4- ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
341	5-(Piridin-2-il)-Tien- 2-ilas	SO ₂ O	H	H	H	7.55	Derva
342	2,4-di-CH ₃ -Tiazol-5- ilas	SO ₂ O	H	H	H	7.47	Derva
343	4,5-di-Br-Tien-2-ilas	SO ₂ O	H	H	H	7.45	Derva
344	5-C ₆ H ₅ -Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
345	3-Cianopiridin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.50	Derva
346	1H-Pirrol-2-ilas	CO	H	H	H	7.49	Derva
347	5-C ₆ H ₅ -1,2,4-Triazin-3- ilas	O	H	H	H	7.50	Derva
348	2,5-di-Cl-Tien-3-ilas	SO ₂ O	H	H	H	7.46	Derva
349	3-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
350	3-NO ₂ -Piridin-2-1-Tien-2-ilas	O	H	H	H	7.48	103-104.5
351	6-(NH ₂ CO)-Piridazin-3-ilas	O	H	H	H	7.49	135-139
352	4-(CH ₃ SO ₂)-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
353	2-(CH ₃ SO ₂)-Pirimidin-4-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
354	3-NH ₂ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
355	3-Ciano-4,6-di-CH ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.48	145-148
356	4-(HO ₂ C)-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	65
357	Piridin-2-ilas	CONH	H	H	H	7.48	Alyva
358	Tien-2-ilas	CO	H	H	H	7.48	Derva
359	4-Cl-Pirimidin-2-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.49	Derva
360	Tiazol-2-ilas	CO	H	H	H	7.50	Derva
361	Tieno(2,3-d)-pirimidin-4-ilas	NH	H	H	H	7.48	70
362	3-NO ₂ -6-CH ₃ O-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
363	3-Cianopiridin-2-ilas	NH	H	H	H	7.49	139-141
364	Pirazin-2-ilas	CH(OH)	H	H	H	7.46	Derva
365	3-Cianopiridin-2-ilas	N(CH ₃)	H	H	H	7.53	Derva
366	6-Cl-Pirimidin-4-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.49	66.5-68
367	4-Cianopiridin-2-ilas	NH	H	H	H	7.49	60

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
368	3,5-di-CF ₃ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
369	3-NH ₂ -6-CH ₃ O-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.44	Derva
370	3-1-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
371	4-(CH ₃ O ₂ C)-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	84-85
372	Pirazin-2-ilas	CO	H	H	H	7.50	Derva
373	2,6-di-F-Pirimidin-4-ilas	OCH ₂	H	H	H	7.49	Derva
374	2,6-di-Cl-Pirimidin-4-ilas ir 4,6-di-Cl-Pirimidin-2-ilas (3:1 mišinys)	OCH ₂	H	H	H	7.49	Derva
375	4-CH ₃ S-Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	94-96
376	3-NO ₂ -Piridin-2-ilas	NH	H	H	H	7.50	Alyva
377	3-(CH ₃ CONH)-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	54
378	3-(CH ₃ SO ₂) ₂ N-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.50	167-169
379	3-NH ₂ -6-Cl-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.50	Derva
380	5-NH ₂ -6-Cl-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	99-100
381	3-(CHONH)-Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	75
382	5-Cianopiridin-2-ilas	N(CH ₃)	H	H	H	7.48	Alyva

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	Z	X	A	B	E	Olefininis ⁺	Lyd. temp (°C)
383	3-Ciano-5-NO ₂ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
384	3-Ciano-5-NH ₂ -Piridin-2-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
385	4,6-di-Cianopiridin-2-ilas	O	H	H	H	7.50	Derva
386	4-Cianopiridin-3-ilas	O	H	H	H	7.48	97-99
387	3-NO ₂ -Piridin-2-ilas	N(CH ₃)	H	H	H	7.51	Putra
388	2-Cianopiridin-3-ilas	O	H	H	H	7.46	93-95
389	3-Cianopirazin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	91-93
390	5-NO ₂ -Thiazol-2-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
391	2-F-Piridin-4-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva
392	6-Ciano-Pirazin-2-ilas	O	H	H	H	7.50	Alyva

2 lentelėje nurodyti pažymėjimai:

5

⁺ Cheminis beta- netoksipropenoato grupės olefininio protono singleto poslinkis (mln⁻¹ nuo tetrametilsilano), jei nėra kitų nurodymų,

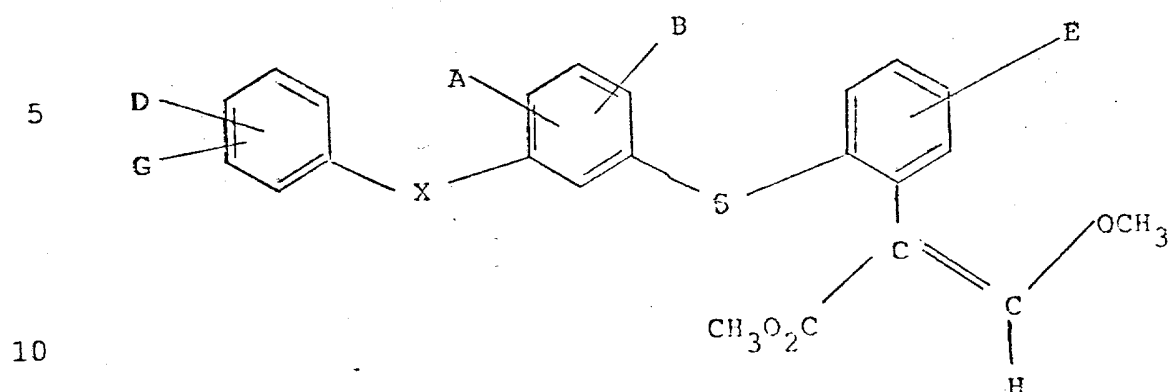
10 CDCl₃ tirpiklis, jei nėra kitų nurodymų.

* BMR ¹³C duomenis žiūrėti 5 lentelėje.

** Svarbiausi 3:1 mišinio komponentu yra 2-Cl-pirimidin-4-il izomeras.

15

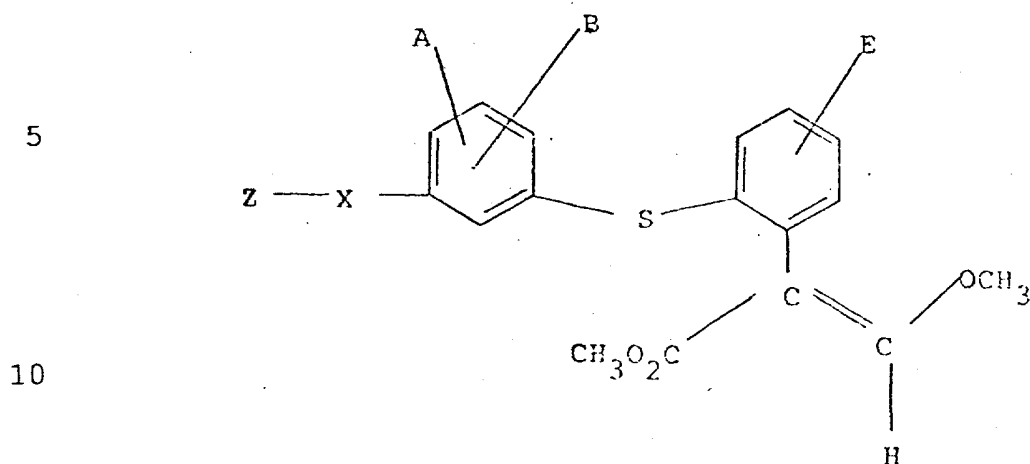
3 lentelė



3 lentelė apima 446 aukščiau pateiktos formulės junginių. Pirmų 445 junginių visos X, D, G, A, B ir E reikšmės pateiktos 1 lentelėje, t. y. junginiai Nr. 1 - 445 3 lentelėje tokie patys, kaip ir I lentelėje, išskyrus K reikšmę, nes 1 lentelėje - tai deguonis, o 3 lentelėje - siera. Junginio Nr. 446 struktūra atitinka aukščiau pateiktą formulę, kai X yra deguonis, o A, B, D, E ir G visi reiškia vandenilį. Junginio Nr. 446 gavimas pateiktas 11 pavyzdyje.

Junginys Nr.	XX	D	G	A	B	E	Olefino ⁺	Lyd. temp., °C
23	CH ₂ O	H	H	H	H	H	7.49	derva
51	SO ₂ O	H	H	H	H	H	7.46	derva
131	O	2-NO ₂	H	H	H	H	7.48	derva
212	CH ₂ O	4-NO ₂	H	H	H	H	7.49	derva
446	O	H	H	H	H	H	7.48	48-51,5

4 lentelė



4 lentelė apima 320 aukščiau pateiktos formulės junginius, kur visos Z, X, A, B ir E reikšmės pateiktos 2 lentelėje, t.y. junginiai Nr. 1 - 320 4 lentelėje yra tokie patys, kaip 2 lentelėje, išskyrus K, kuris 2 lentelėje yra deguonis, o 4 lentelėje - siera.

Junginys Nr.	Z	X	A	B	E	Olefino ⁺	Lyd. temp., (°C)
22	Pirimidin-2-ilas	O	H	H	H	7.49	Derva
87	Pirimidin-5-ilas	O	H	H	H	7.48	Derva

5 lentelė. Atskiri BMR-¹H spektrų duomenys

5 lentelėje pateikti protoninio BMR duomenys kai kuriems 1, 2, 3 ir 4 lentelės junginiams. Cheminiai poslinkiai matuojami mln⁻¹ nuo tetrametilsilano ir visais atvejais naudojamas deuteruoto chloroformo tirpiklis. Stulpelyje, pavadintame "dažnumas", pateikti darbiniai BMR spektrometro dažnumai. Lentelėje naudojami tokie sutrumpinimai:

br - plati juosta, a-singletas, d-dubletas, t-tripletas, k-kvartetas, m-multipletas.

5 lentelė

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	2	60	3.36 (3H, s), 3.46 (3H, s), 6.6-7.6 (14H, m)mln ⁻¹ (m. d.)
I	7	60	1.98 (3H, s), 3.48 (3H, s), 3.59 (3H, s), 6.6-7.3 (13H, m), 7.39 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	15	270	2.88 (4H, s), 3.60 (3H, s), 3.77 (3H, s), 6.76-3.93 (4H, m), 7.07-7.33 (9H, m), 7.49 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	25	270	(3.59 (3H, s), 3.74 (3H, s), 4.05 (2H, s), 6.80-7.32 (13H, m), 7.47 (1H, s)mln ⁻¹ (m. d.)
I	27	270	3.60 (3H, s), 3.77 (3H, s), 3.98 (2H, q), 6.60-6.90 (4H, m), 7.10-7.30 (4H, m), 7.39-7.50 (5H, m)7.48 (1H, s)mln ⁻¹ (m. d.)
I	29	400	3.59 (3H, s), 3.77 (3H, s), 4.26 (2H, s), 6.70-6.90 (4H, m), 7.10-7.30 (5H, m), 7.45-7.52 (1H, m), 7.48 (1H, s), 7.60-7.70 (3H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
I	38	270	2.99 (3H, s), 3.56 (3H, s), 3.69 (3H, s), 4.46 (2H, s), 6.65-6.73 (3H, t), 6.79 (1H, d), 6.85-6.95 (3H, t), 7.10 (1H, t), 7.16-7.29 (5H, m), 7.44 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	62	270	3.61 (3H, s), 3.78 (3H, s), 6.7-7.6 (11H, m), 7.46 (1H, s), 7.8 (3H, m) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	67	270	3.59 (3H, s), 3.79 (3H, s), 7.02-7.40 (10H, m), 7.40 (1H, s), 7.70 (2H, d), 8.32 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	84	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.97 (1H, d), 7.14-7.53 (11H, m), 7.50 (1H, s), 7.59 (1H, d), 7.70 (1H, d) mln ⁻¹ (m. d.)
I	86	400	3.60 (3H, s), 3.74 (3H, s), 6.99 (1H, d), 7.09 (1H, d), 7.12-7.41 (9H, m), 7.49 (1H, s), 7.50 (1H, s), 7.59 (1H, d), 8.38 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	96	400	3.07 (2H, t), 3.60 (3H, s) 3.75 (3H, s), 4.10 (2H, t) 6.5-7.4 (13H, m), 7.48 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	115	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 4.63 (2H, d), 6.3-7.4 (15H, m), 7.47 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	119	270	3.60 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.58-6.72 (3H, m), 6.96-7.32 (8H, m), 7.41-7.50 (1H, m), 7.48 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.),
I	120	270	3.60 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.62-7.36 (12H, m), 7.48 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	122	90	3.61 (3H, s), 3.77 (3H, s), 6.5-6.8 (3H, m), 6.9-7.4 (9H, m), 7.50 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	123	90	3.64 (3H, s), 3.79 (3H, s), 6.6-6.9 (2H, m), 6.9-7.5 (10H, m), 7.51 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	125	90	2.23 (3H, s), 3.61 (3H, s), 3.77 (3H, s), 6.5-6.8 (3H, m), 6.8 (3H, m), 6.8-7.5 (9H, m), 7.51 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	126	400	2.33 (3H, s), 3.61 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.62-7.3 (12H, m), 7.49 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	127	90	2.32 (3H, s), 3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.62-7.40 (12H, m), 7.49 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	128	270	3.58 (3H, s), 3.74 (3H, s), 3.82 (3H, s), 6.56-6.65 (3H, m), 6.84-7.00 (4H, m), 7.06-7.28 (5H, m), 7.46 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	130	60	3.6 (3H, s), 3.75 (3H, s), 3.8 (3H, s), 6.57-7.3 (12H, m), 7.48 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	131	270	3.61 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.62-6.79 (3H, m), 6.97-7.34 (7H, m), 7.47 (1H, s), 7.48-7.56 (1H, m), 7.94 (1H, d) mln^{-1} (m. d.)
I	135	90	3.62 (3H, s), 3.78 (3H, s), 6.6-6.9 (3H, m), 6.9-7.6 (9H, m), 7.51 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	138	270	3.60 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.62-6.76 (3H, m), 6.90-7.02 (2H, m), 7.12-7.38 (7H, m), 7.48 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	141	250	3.59 (3H, s), 3.70 (3H, s), 6.6-6.8 (3H, m), 6.9-7.1 (1H, m), 7.1-7.5 (8H, m), 7.49 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	143	90	3.56 (3H, s), 3.68 (3H, s), 6.54-7.36 (17H, m), 7.46 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	144	400	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.65-6.76 (5H, m), 6.97 (1H, d), 7.02 (2H, d), 7.10-7.38 (9H, m), 7.48 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	145	90	3.62 (3H, s), 3.77 (3H, s), 6.64-7.49 (17H, m), 7.50 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	150	90	3.59 (3H, s), 3.74 (3H, s), 6.6-6.9 (3H, m), 6.9-7.7 (14H, m), 7.50 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	157	90	3.64 (3H, s), 3.79 (3H, s) 6.6-7.5 (11H, m), 7.53 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	171	90	3.61 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.6-6.8 (2H, m), 6.8-7.5 (10H, m), 7.51 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	175	90	3.57 (3H, s), 3.73 (3H, s), 6.50 (1H, t), 6.58 (2H, d), 6.9-7.4 (9H, m), 7.41 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	177	90	2.25 (3H, s), 3.60 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.4-6.6 (3H, m), 6.9-7.4 (9H, m), 7.47 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	179	90	3.57 (3H, s), 3.68 (3H, s), 3.72 (3H, s), 6.20 (3H, m), 6.8-7.4 (9H, m), 7.42 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	180	250	3.61 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.4-6.6 (2H, m), 6.9-7.0 (3H, m), 7.07 (1H, t), 7.11 (1H, t), 7.2-7.4 (4H, m), 7.46 (1H, d), 7.47 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	205	60	2.11 (3H, s), 3.35 (3H, s), 3.40 (3H, s), 4.71 (2H, s), 6.2-7.2 (12H, m), 7.24 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	206	90	2.32 (3H, s), 3.55 (3H, s), 3.7 (3H, s), 4.9 (2H, s), 6.45-7.28 (12H, m), 7.40 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	208	90	3.54 (3H, s), 3.7 (3H, s), 3.77 (3H, s), 6.44-7.3 (12H, m), 7.39 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	214	90	3.56 (3H, s), 3.73 (3H, s), 5.0 (2H, s), 6.5-7.65 (12H, m), 7.41 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	216	90	3.56 (3H, s), 3.69 (3H, s), 5.04 (2H, s), 6.49-7.57 (12H, m), 7.41 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	217	60	3.55 (3H, s), 3.65 (3H, s), 4.90 (2H, s), 7.45 (1H, s), 6.4-7.5 (12H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
I	218	90	3.54 (3H, s), 3.7 (3H, s), 4.9 (2H, s), 6.42-7.48 (12H, m), 7.4 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	220	60	3.40 (3H, s), 3.49 (3H, s), 4.85 (2H, s), 6.2-7.5 (13H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
I	230	60	3.44 (3H, s), 3.52 (3H, s), 4.87 (2H, s), 6.3-7.6 (18H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
I	247	90	3.5 (3H, s), 3.61 (3H, s), 5.07 (2H, s), 6.41-7.79 (15H, m), 7.42 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	248	90	3.56 (3H, s), 3.7 (3H, s), 5.4 (2H, s), 6.5-8.4 (15H, m), 7.42 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	283	60	3.45 (3H, s), 3.59 (3H, s), 6.5-8.0 (13H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
I	284	60	3.45 (3H, s), 3.57 (3H, s), 6.3-7.8 (13H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
I	285	250	3.57 (3H, s), 3.72 (3H, s), 6.55-7.78 (12H, m), 7.45 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	288	60	3.39 (3H, s), 3.52 (3H, s), 6.4-7.4 (10H, m) 7.45 (1H, s), 7.7-8.0 (2H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
I	290	60	2.25 (3H, s), 3.43 (3H, s), 3.55 (3H, s), 6.4-7.7 (13H, m) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	291	90	2.43 (3H, s), 3.54 (3H, s), 3.71 (3H, s), 6.5-7.68 (12H, m), 7.38 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	295	60	3.52 (3H, s), 3.67 (3H, s), 6.6-8.0 (13H, m), mln ⁻¹ (m. d.)
I	296	90	3.54 (3H, s), 3.72 (3H, s), 6.48-8.69 (12H, m), 7.41 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	318	60	3.59 (3H, s), 3.72 (3H, s), 6.7-8.0 (12H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
I	332	90	3.48 (3H, s), 3.63 (3H, s), 6.48-8.3 (15H, m), 7.34 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	333	90	3.44 (3H, s), 3.61 (3H, s), 6.41-8.71 (15H, m), 7.35 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	360	250	3.55 (3H, s), 3.71 (3H, s), 6.15 (1H, s), 6.48-7.39 (14H, m), 7.44 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	367	250	3.56 (3H, s), 3.70 (3H, s), 6.5-6.7 (2H, m), 6.95 (3H, t), 7.12 (2H, q), 7.2-7.4 (4H, m), 7.45 (1H, s), 7.48 (1H, d) mln ⁻¹ (m. d.)
I	368	90	3.57 (3H, s), 3.73 (3H, s), 6.33 (3H, s), 6.9-7.5 (14H, m), 7.46 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	369	60	3.5 (3H, s), 3.6 (3H, s), 4.1 (2H, br s), 6.6-7.3 (12H, m), 7.43 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	370	90	3.6 (3H, s), 3.76 (3H, s), 5.24 (2H, s), 6.51-8.04 (13H, m), 7.47 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	371	400	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 3.76 (3H, s), 4.95 (2H, s), 6.80-6.94 (6H, m), 7.03 (1H, s), 7.08-7.16 (2H, q), 7.24-7.30 (3H, m), 7.49 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	373	270	3.60 (3H, s), 3.76 (3H, s), 5.02 (2H, s), 6.88-6.96 (2H, d), 6.98-7.40 (10H, m), 7.48 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	374	270	3.61 (3H, s), 3.76 (3H, s), 5.05 (2H, s), 6.76-7.60 (m), 7.48 (s) mln^{-1} (m. d.)
I	376	270	3.59 (3H, s), 3.73 (3H, s), 5.08 (2H, s), 6.84-6.96 (4H, m), 7.04-7.40 (8H, m), 7.46 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	377	400	3.59 (3H, s), 3.75 (3H, s), 3.87 (3H, s), 5.10 (2H, s), 6.8-6.95 (6H, m), 7.05-7.15 (3H, m), 7.22-7.30 (3H, m), 7.48 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	*
I	378	400	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 5.14 (2H, s), 6.90-7.04, (5H, m), 7.13-7.19 (2H, m), 7.24-7.32 (3H, m), 7.47 (1H, s), 7.48-7.60 (2H, m) mln^{-1} (m. d.)
I	381	270	3.59 (3H, s), 3.75 (3H, s), 5.17 (2H, s), 6.75 (1H, d), 6.88-7.35 (11H, m), 7.48 (1H, s), 7.50 (1H, m), 7.85 (1H, d) mln^{-1} (m. d.)
I	382	400	3.60 (3H, s), 3.77 (3H, s), 5.10 (2H, s), 6.94 (2H, d), 7.50 (1H, s), 7.10-7.18 (2H, m), 7.40-7.33 (4H, m), 7.42 (1H, t), 7.48 (1H, s), 7.78 (1H, s), 7.84 (1H, d) mln^{-1} (m. d.)
I	383	270	3.60 (3H, s), 3.72 (3H, s), 4.97 (2H, s), 6.84-7.36 (12H, m), 7.47 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	384	400	3.53 (3H, s), 3.68 (3H, s), 4.91 (2H, s), 6.73-7.26 (12H, m), 7.40 (1H, s), mln^{-1} (m. d.)
I	385	270	3.58 (3H, s), 3.73 (3H, s), 4.95 (2H, m), 6.58 (2H, m), 6.66 (1H, d), 6.86-7.35 (14H, m) mln^{-1} (m. d.)
I	386	270	3.59 (3H, s), 3.73 (3H, s), 4.97 (2H, s), 6.80-6.92 (4H, m), 7.0-7.32 (8H, m), 7.47 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)

5 lentelė (tesinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	387	270	3.60 (3H, s), 3.77 (3H, d), 3.96 (2H, s), 6.60 (1H, s), 6.70-6.90 (3H, m), 7.18 (2H, q), 7.24-7.36 (3H, m), 7.27 (1H, s), 7.40-7.48 (3H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
I	388	400	3.60 (3H, s), 3.78 (3H, s), 4.25 (2H, d), 6.68 (1H, s) 6.75 (1H, d), 6.82 (1H, d), 6.90 (1H, d), 7.13 (4H, m), 7.27 (1H, s), 7.42-7.48 (3H, m), 7.57 (2H, d) mln ⁻¹ (m. d.)
I	389	270	3.58 (3H, s), 3.72 (3H, s), 5.08 (2H, s), 6.80-6.96 (4H, m), 7.08-7.32 (7H, m), 7.46 (1H, s), 7.54 (1H, d), mln ⁻¹ (m. d.)
I	391	250	2.22 (6H, s), 3.65 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.60-7.30 (11H, m), 7.50 (1H, s), mln ⁻¹ (m. d.)
I	392	90	2.17 (3H, s), 2.34 (3H, s), 3.55 (3H, s), 3.70 (3H, s), 6.50-7.24 (11H, m), 7.51 (1H, s), mln ⁻¹ (m. d.)
I	393	90	2.14 (3H, s), 2.27 (3H, s), 3.59 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.53-7.28 (11H, m), 7.50 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	394	250	2.08 (6H, s), 3.52 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.40-7.20 (11H, m), 7.50 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	395	90	2.24 (6H, s), 3.61 (3H, s), 3.77 (3H, s), 6.63-7.30 (11H, m) 7.50 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	396	90	2.28 (6H, s), 3.60 (3H, s), 3.77 (3H, s), 6.63-7.24 (11H, m), 7.51 (1H, s), mln^{-1} (m. d.)
I	397	270	3.58 (3H, s), 3.73 (3H, s), 4.96 (2H, s), 6.80 (2H, d), 6.86-6.92 (2H, m), 7.0-7.16 (3H, m), 7.20-7.38 (5H, m), 7.47 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	399	270	3.60 (3H, s), 3.76 (3H, s), 4.08 (2H, s), 6.80-7.58 (12H, m), 7.47 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	400	400	3.59 (3H, s), 3.75 (3H, s), 4.18 (2H, s), 6.85 (2H, d), 7.00 (1H, s), 7.05 (1H, d), 7.10-7.35 (5H, m), 7.48 (1H, s), 8.10 (2H, d) mln^{-1} (m. d.)
I	401	400	3.72 (3H, s), 3.88 (3H, s), 4.22 (2H, q), 6.83 (1H, s), 6.88-7.0 (3H, m), 7.21-7.42 (4H, m), 7.50 (3H, d), 7.60 (1H, s), 7.66 (1H, m), mln^{-1} (m. d.)
I	402	400	3.70 (3H, s), 3.87 (3H, s), 4.70 (2H, s), 6.80 (1H, d), 6.95-7.05 (3H, m), 7.22-7.48 (5H, m), 7.59 (1H, s), 7.65 (2H, s), 7.92 (1H, d), mln^{-1} (m. d.)
I	405	60	1.21 (9H, s), 3.42 (3H, s), 3.46 (3H, s), 4.80 (2H, s), 6.3-7.3 (12H, m), 7.31 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	406	270	3.57 (3H, s), 3.71 (3H, s), 5.32 (2H, s), 6.92 (1H, d), 7.16 (2H, t), 7.24-7.43 (8H, m), 7.46 (1H, s), 7.66 (1H, d), 7.76 (1H, d) mln^{-1} (m. d.)
I	407	270	3.51 (3H, s), 3.73 (3H, s), 4.59 (2H, d), 6.70 (1H, t), 6.96 (1H, d), 7.08 (1H, dd), 7.19 (1H, d), 7.22-7.37 (9H, m), 7.41 (1H, s), 7.48 (1H, d) mln^{-1} (m. d.)
I	408	270	3.59 (3H, s), 3.71 (3H, s), 4.29 (2H, s), 6.94 (1H, d), 7.13-7.38 (10H, m), 7.45 (1H, s), 7.51 (1H, t), 7.63 (1H, d) mln^{-1} (m. d.)
I	409	270	3.61 (3H, s), 3.78 (3H, s), 6.99 (1H, d), 7.15-7.36 (4H, m), 7.44 (1H, t), 7.50 (1H, s), 7.53-7.65 (2H, m), 7.78 (1H, t), 7.89 (1H, d), 8.10-8.19 (2H, m) mln^{-1} (m. d.)
I	410	400	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 5.63 (2H, s), 6.6-7.3 (12H, m), 7.47 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	411	400	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 4.8 (1H, d), 4.94 (1H, d), 6.6-7.7 (13H, m), 7.47 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	412	270	1.67 (3H, d), 3.55 (3H, s), 3.70 (3H, s), 5.45 (1H, q), 6.5-8.1 (13H, m), 7.45 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	413	270	3.59 (3H, s), 3.73 (3H, s), 5.17 (2H, s), 6.90-6.99 (2H, m), 7.12-7.43 (1H, m), 7.49 (1H, s), 8.08 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	414	270	3.55 (3H, s), 3.70 (3H, s), 5.21 (2H, s), 6.91-7.0 (2H, m), 7.10-7.19 (1H, m), 7.21-7.38 (9H, m), 7.46 (1H, s), 7.53-7.60 (2H, m) mln^{-1} (m. d.)
I	415	270	2.05 (2H, m), 2.78 (2H, t), 3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 3.90 (2H, t), 6.5-7.3 (13H, m), 7.48 (1H, s), mln^{-1} (m. d.)
I	416	270	1.78 (4H, m), 2.65 (2H, m), 3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 3.9 (2H, m), 6.5-7.3 (13H, m), 7.47 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	417	270	1.44-1.85 (6H, m), 2.62 (2H, t), 3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 3.87 (2H, t), 6.48-7.31 (13H, m), 7.48 (1H, s) mln^{-1} (m. d.)
I	418	270	3.61 (3H, s), 3.76 (3H, s), 5.68 (1H, s), 6.8-7.6 (10H, m), 7.50 (1H, s), 7.8 (2H, m) mln^{-1} (m. d.)
I	419	270	3.60 (3H, s), 3.74 (3H, s), 3.89 (3H, s), 6.9-7.6 (10H, m), 7.49 (1H, s), 7.9 (2H, m) mln^{-1} (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
I	420	270	3.62 (3H, s), 3.78 (3H, s), 6.72-7.67 (13H, m), 7.49 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	422	270	3.62 (3H, s), 3.80 (3H, s), 3.87 (3H, s), 6.72-7.48 (12H, m), 7.48 (1H, s), 7.78 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	423	270	3.60 (3H, s), 3.70 (3H, s), 4.23 (4H, m), 6.53-7.3 (13H, m), 7.45 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	424	60	3.40 (3H, s), 3.50 (3H, s), 6.40-8.4 (15H, m), 8.95 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	425	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 5.40 (2H, s), 6.55-7.5 (13H, m), 7.47 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
I	426	90	3.53 (3H, s), 3.61 (3H, s), 3.63 (3H, s), 3.66 (3H, s), 4.90 (2H, s), 6.40-7.6 (14H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
I	427	90	3.43 (3H, s), 3.61 (3H, s), 6.4-7.4 (10H, m), 7.32 (1H, s), 7.77 (2H, d) mln ⁻¹ (m. d.)
I	428	90	3.55 (3H, s), 3.65 (3H, s), 3.85 (3H, s), 6.7-8.0 (13H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
I	443	270	3.59 (3H, s), 3.74 (3H, s), 5.17 (2H, s), 6.6-7.4 (14H, m), 7.47 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
II	23	270	3.63 (3H, s), 3.74 (3H, s), 6.97-7.05 (3H, m), 7.10 (1H, d), 7.22-7.33 (4H, m), 7.48 (1H, d), 7.49 (1H, s), 8.54 (2H, d) ml ⁿ ⁻¹ (m. d.)
II	30	270	3.60 (3H, s), 3.74 (3H, s), 6.73-7.35 (8H, m), 7.49 (1H, s), 8.10 (1H, m), 8.25 (1H, m), 8.38 (1H, m) ml ⁿ ⁻¹ (m. d.)
II	47	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 5.52 (2H, s), 6.96 (2H, d), 7.07-7.40 (8H, m), 7.49 (1H, s), 7.61-7.71 (2H, q) ml ⁿ ⁻¹ (m. d.)
II	52	60	3.51 (3H, s), 3.64 (3H, s), 7.40 (1H, s), 6.5-7.8 (11H, m) ml ⁿ ⁻¹ (m. d.)
II	53	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.74-7.35 (9H, m), 7.49 (1H, s), 7.88 (1H, m), 8.43 (1H, m) ml ⁿ ⁻¹ (m. d.)
II	69	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.73-7.36 (9H, m), 7.49 (1H, s), 7.89 (1H, m), 8.45 (1H, m) ml ⁿ ⁻¹ (m. d.)
II	81	270	3.63 (3H, s), 3.78 (3H, s), 5.32 (2H, s), 6.84-6.92 (4H, m), 7.10-7.30 (4H, m), 7.48 (1H, s), 7.98 (1H, s), 8.08 (1H, s) ml ⁿ ⁻¹ (m. d.)
II	83	90	3.54 (3H, s), 3.65 (3H, s), 6.76-7.68 (12H, m), 7. s (1H, s) ml ⁿ ⁻¹ (m. d.)
II	86	90	3.62 (3H, s), 3.79 (3H, s), 6.8-7.5 (8H, m), 7.52 (1H, s) ml ⁿ ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
II	87	270	3.61 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.66-6.74 (2H, m), 6.79 (1H, dd), 7.00 (1H, d), 7.16 (1H, m), 7.24-7.34 (3H, m), 7.47 (1H, s), 8.47 (2H, s), 8.96 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	88	90	3.62 (3H, s), 3.76 (3H, s), 4.30 (3H, s), 6.80-7.42 (8H, m), 7.50 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	90	270	3.61 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.77 (1H, t), 6.86 (2H, m), 7.04 (1H, d), 7.15 (1H, m), 7.29 (3H, m), 7.48 (1H,), 8.55 (2H, s), mln ⁻¹ (m. d.)
II	91	270	3.61 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.77 (1H, t), 6.83-6.89 (2H, m), 7.04 (1H, d), 7.15 (1H, t), 7.25-7.35 (3H, m), 7.48 (1H, s), 8.47 (2H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	93	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 3.90 (3H, s), 3.94 (3H, s), 5.67 (1H, s), 6.76 (1H, t), 6.84 (2H, m), 7.00 (1H, d), 7.15 (1H, m), 7.25-7.32 (2H, m), 7.48 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	96	270	3.61 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.75 (1H, t), 6.83 (1H, dd), 6.95 (1H, dd), 7.07 (1H, d), 7.18 (1H, m), 7.29-7.37 (3H, m), 7.49 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
II	97		Anglis su nesuporintu protonu 13BMR esant 67.7 MHz: delta 51.25, 61.59, 106.54, 107.41, 110.85, 114.96, 115.45, 119.58, 123.72. 125.06, 128.90, 130.05, 132.41, 152.29, 153.57, 158.81, 160.03, 160.13, 160.22, 167.49, 169.95 mln ⁻¹ (m. d.)
II	98	270	2.72 (3H, s), 3.60 (3H, s), 3.77 (3H, s), 5.08 (2H, s), 6.5-7.4 (9H, m), 7.48 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	99	270	3.60 (3H, s), 3.74 (3H, s), 5.50 (2H, s), 6.92-7.0 (2H, m), 7.09- 7.36 (9H, m), 7.47 (1H, s), 7.50 (1H, d) mln ⁻¹ (m. d.)
II	100	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 5.33 (2H, s), 6.90-6.96 (2H, m), 7.06-7.18 (3H, m), 7.24-7.34 (3H, m), 7.49 (1H, s), 8.07 (1H, d), 8.14 (1H, d), 8.28 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	101	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 5.31 (2H, s), 6.90-6.99 (2H, m), 7.06 (1H, s), 7.10-7.18 (2H, m), 7.25- 7.34 (3H, m), 7.49 (1H, s), 8.17 (2H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	102	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 5.50 (2H, s), 6.89-6.99 (3H, m), 7.1- 7.42 (7H, m), 7.49 (1H, s), 7.62 (1H, t), 7.71 (1H, d), 7.83 (1H, d), 8.0 (1H, d) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
II	103	270	3.60 (3H, s), 3.77 (3H, s), 5.49 (2H, s), 6.90-6.98 (2H, m), 7.0 (1H, d), 7.08-7.20 (3H, m), 7.24-7.33 (3H, m), 7.39 (1H, d), 7.49 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	104	270	3.44 (3H, s), 3.70 (3H, s), 5.09 (2H, s), 6.82 (2H, d), 6.90 (1H, s), 7.0-7.14 (4H, m), 7.16-7.36 (3H, m), 7.49 (1H, s), 8.05 (2H, d) mln ⁻¹ (m. d.)
II	105	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 5.38 (2H, s), 6.82-6.98 (3H, m), 7.05-7.20 (3H, m), 7.20-7.35 (3H, m), 7.48 (1H, s), 7.78 (1H, d), 8.43 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	106	270	3.60 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.74-7.38 (9H, m), 7.48 (1H, s), 7.98 (1H, m), 8.30 (1H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
II	107	270	3.60 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.75-7.37 (9H, m), 7.49 (1H, s), 8.45 (1H, m), 9.03 (1H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
II	270	270	3.61 (3H, s), 3.78 (3H, s), 6.28 (1H, m), 6.70 (2H, m), 6.9-7.5 (9H, m), 7.48 (1H, s), 9.55 (1H, br, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	271	270	3.60 (3H, s), 3.74 (3H, s), 6.74-7.39 (9H, m), 7.50 (1H, s), 8.32 (1H, m) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
II	272	270	2.32 (3H, s), 2.54 (3H, s), 3.60 (3H, s), 3.76 (3H, s), 6.72-7.35 (8H, m), 7.49 (1H, s), 8.00 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	273	270	3.60 (3H, s), 3.72 (3H, s), 6.72-7.36 (8H, m), 7.50 (1H, s), 8.26 (2H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
II	274	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 4.04 (3H, s), 6.74-7.36 (10H, m), 7.50 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	310	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 5.30 (2H, s), 6.72 (1H, d), 6,87-7.35 (9H, m), 7.43 (1H, t), 7.49 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	311	270	Duomenys abiemis regioizomerams : 3.60 (3H, s), 3.77 (3H, s), 5.38 (2H, s), 6.90-7.18 (5H, m), 7.23-7.33 (3H, m), 7.49 (1H, s) mln ⁻¹ . Pagrindinio izomero duomenys 6.70 (1H, d), 8.32 (1H, d) mln ⁻¹ . Mažesnio izomero duomenys : 6.98 (1H, d), 8.38 (1H, d) ppm. mln ⁻¹ (m. d.)
II	315	270	3.39 (3H, s), 3.60 (3H, s), 3.73 (3H, s), 3.84 (3H, s), 5.63 (1H, m), 5.85 (1H, m), 6.59 (1H, m), 6.7-7.3 (8H, m), 7.47 (1H, m) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
II	8	270	3.60 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.62-7.36 (10H, m), 7.48 (1H, s), 8.38 (2H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
II	15	270	3.60 (3H, s), 3.74 (3H, s), 6.66-7.37 (10H, m), 7.48 (1H, s), 8.45 (2H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
II	35	270	3.60 (3H, s), 3.74 (3H, s), 6.70-7.50 (10H, m), 7.49 (1H, s), 8.92 (1H, m) mln ⁻¹ (m. d.)
II	313	270	2.38 (3H, s), 2.41 (3H, s), 3.59 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.29 (1H, s), 6.75 (1H, t), 6.84 (2H, t of d), 6.98 (1H, d), 7.15 (1H, t), 7.25-7.34 (3H, m), 7.48 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
II	319	270	2.90 (6H, s), 3.60 (3H, s), 3.77 (3H, s), 6.18 (1H, d), 6.75-7.37 (8H, m), 7.48 (1H, s), 8.22 (1H, d) mln ⁻¹ (m. d.)
II	320	270	Bendri duomenys abiemis regioizomerams 3.61 (3H, s), 3.74 (3H, s), 7.50 (1H, s) mln ⁻¹ . Pagrindinio izomero duomenys: 2.35 (3H, s) mln ⁻¹ . Mažesnio izomero duomenys: 2.38 (3H, s) mln ⁻¹ (m. d.)
III	23	270	3.65 (3H, s), 3.75 (3H, s), 4.97 (2H, s), 6.75-6.87 (3H, m), 7.14 (1H, t), 7.21-7.40 (9H, m), 7.49 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)

5 lentelė (tęsinys)

LENTELĖS Nr	JUNGINIO Nr.	Dažnumas (MHz)	
III	51.	270	3.61 (3H, s), 3.73 (3H, s), 6.75-6.82 (2H, m), 7.02-7.17 (2H, m), 7.22-7.38 (3H, m), 7.46 (1H, s), 7.47-7.59 (4H, m), 7.62-7.72- (1H, m), 7.80 (1H, d) mln ⁻¹ (m. d.)
III	131	270	3.63 (3H, s), 3.74 (3H, s), 6.80 (1H, d), 6.86 (1H, s), 6.99 (2H, d), 7.15-7.37 (6H, m), 7.48 (1H, s), 7.46 (1H, d), 7.93 (1H, d) mln ⁻¹ (m. d.)
III	212	270	3.65 (3H, s), 3.77 (3H, s), 5.08 (2H, s), 6.74-6.80 (2H, m), 6.85-6.89 (1H, d), 7.16 (1H, t), 7.20-7.38 (4H, m), 7.49 (1H, s), 7.54 (2H, d), 8.21 (2H, d) mln ⁻¹ (m. d.)
IV	87	270	3.64 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.80 (1H, d), 6.86 (1H, s), 7.03 (1H, d), 7.21-7.38 (4H, m), 7.47 (1H, d), 7.48 (1H, s), 8.44 (2H, s), 8.95 (1H, s) mln ⁻¹ (m. d.)

- (I) formulės junginius galima sintetinti įvairiais būdais, kai kurie iš jų iliustruojami I - VIII reakcijų schemomis. Visose schemose Z, X, A, B, E, K, R¹, R², R³ ir R⁵ yra pažymėti aukščiau. R⁶ yra vandenilis arba metalas (toks kaip natriis arba kalis), R yra alkilas, o L- atskylanti grupė, tokia kaip: halogenidas (bromidas, chloridas arba jodidas), CH₃SO₄-anijonas arba sulfonil-anijonas. Visi I - VIII reakcijų schemose pateikti pavertimai vykdomi tinkamoje temperatūroje ir tinkamame tirpiklyje arba be jo.

I schemeje iliustruojamas būdas, kuriame metil-beta-metoksi-propenoato grupė gaunama galutiniam išradimo sintezės etape, iš anksto sudarius iš pradinių junginių 3 aromatinių žiedų skeletą. Arba metil-beta-metoksipropenoato grupė gali būti sudaroma ankstesnėse sintezės stadijose, ir tuo atveju galutinėje stadijoje arba stadijose įvedamos likusios išradimo junginių detalės, sudarant 3 aromatinių žiedų skeletą. Tokių metodikų pavyzdžiai pateikti III - VIII schemose.

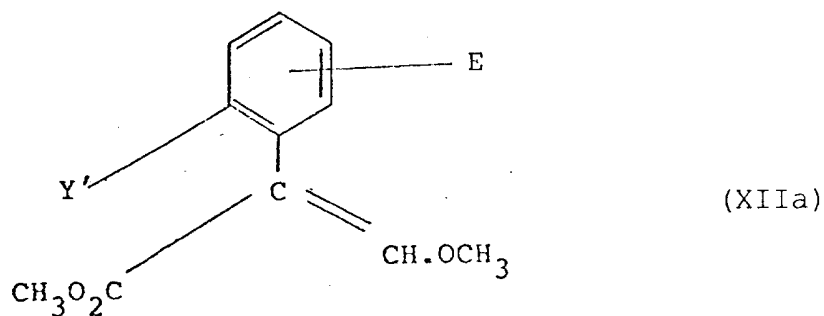
10

Nepriklausomai nuo kitų išradimo junginių sintezės stadijų eilės tvarkos, eterinė arba tioeterinė difenilinė jungtis - bendra visiems išradimo junginiams gali būti sudaroma vienoje iš prisijungimo reakcijų, kuri parodyta II schemeje. Eterinės jungties sintezės pagal Ulmaną (Ullmann) apžvalgą galima rasti literatūroje A. A. Morozas (A. A. Moroz) ir M. S. Šrartsbergas (M. S. Shrartsberg), *Успехи химии*, 1974, 43, 679, o taip pat D. Hands, H. Marley, S. J. Skittrall, S. H. B. Wright ir T. R. Verhoeven, *J. Heterocyclic Chem.*, 1986, 23, 1333. Toks prijungimas dažnai vykdomas, dalyvaujant katalizatoriui iš pereinamojo metalo arba pereinamojo metalo druskos, arba pereinamojo metalo junginio, pavyzdžiui, vario, vario druskos arba vario junginio, arba jų mišinio. II schemeje simbolis W yra arba Z-X-grupė, kur Z ir X yra pažymėti aukščiau, arba grupė, kurią standartiniais būdais galima paversti Z-X-grupe, pavyzdžiui, W gali būti -OH, -SH arba -NHR⁴. Simbolis Y yra išradimo junginių metil-beta-metoksipropenoato grupės alfametilas arba grupė, kurią standartiniais metodais, aprašytais literatūroje ir/arba parodytais I schemeje d) dalyje, galima paversti nurodyta grupe. Pavyzdžiui, Y gali būti -CH₂COOH, -CH₂OOME arba -CHO grupė. II schemeje simbolis L geriau yra halogenas. Taip, (XI) formulės junginys reguoja su (XII) formulės junginiu pagal Ulmano reakcijos sąlygas, susidarant tarpiniam (VIII) formulės junginiui. Viena iš prijungimo reakcijų

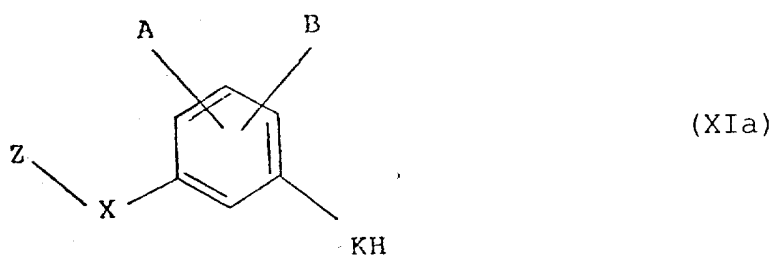
35

parodyta .schemoje II, kai pakeisti 3-fenoksifenoliai (jų druskos) prisijungia 2-brom- arba 2-chlorfenilacto rūgšties druskas, susidarant (parūgštinus) pakeistiems 2-(3-fenoksi-fenoksi) fenilacto rūgšties dariniams (pa-
 5 lyginti, pavyzdžiui, Anglijos patentą Nr. 2078743, fir-
 mos Ihara Chem. Ind., kurio prioritetas - 1980 06 27).
 Arba tarpinius (VIII) formulės junginius galima gauti, reaguojant (IX) formulės junginiams su (X) formulės junginiais Ulmano reakcijos sąlygomis.

Pagal vieną iš išradimo aspektų (I) formulės junginius galima gauti, reaguojant (XIIa) formulės junginiams:



kur Y yra halogenas, su fenoliu arba tiofenoliu, kurio formulė (XIa):



dalyvaujant šarmui arba su fenolio arba (XIa) formulės
 35 tiofenolio druska, geriau dalyvaujant katalizatoriui,
 kurio sudėtyje yra pereinamasis metalas, pereinamojo
 metalo druska arba junginys, arba jų mišinys.

(I) formulės junginius galima gauti, apdorojant (III) formulės fenilacetatus šarmu (tokiu kaip natrio hidridas arba natrio metoksidas) ir metilformiatu. Po to pridedant į reakcijos mišinį CH_3L formulės reagentą, kur L yra pažymėtas aukščiau, galima gauti (I) formulės junginius. Jeigu į reakcijos mišinį pridedama vandenilinė rūgštis, tuo atveju gaunami (II) formulės junginiai, kur R^6 yra vandenilis. Arba iš reakcijos mišinio galima išskirti (II) formulės junginius, kuriuose R^6 yra metalas (toks kaip natriis).

(II) formulės junginius, kuriuose R^6 yra metalas, galima paversti (I) formulės junginiais, kur R^6 yra vandenilis, apdirbant CH_3L formulės reagentu, kur L - pažymėtas aukščiau. (II) formulės junginius, kur R^6 vandenilis, gali paversti (I) formulės junginiais, nuosekliai veikiant šarmu (tokiu kaip kalio karbonatas) ir CH_3 formulės reagentu.

Arba (I) formulės junginius galima gauti iš acetalų (IV), pašalinant metanolį rūgštinėse arba šarminėse sąlygose. Reagentai arba reagentų mišiniai, taikomi tokiame pavertimui, apima ličio diizopropilamidą, kalio sulfonatą (pavyzdžiui, T Yamada, H Hagiwara ir H Uda, J. Chem. Soc., Chemical Communications, 1980, 838 ir darbe nurodytos nuorodos) ir trietilaminą, dažnai esant Luico (Lewis) rūgščiai, tokiai kaip titano tetrachloridas (pavyzdžiui, K Nsunda ir L Heresi, J. Chem. Soc., Chemical Communications, 1985, 1000).

(IV) formulės acetalus galima gauti, apdirbant metilsililketono acetalus (V), kur R yra alkilas, trimetilortoformiatu, dalyvaujant Liuiso (Lewis) rūgščiai, kaip titano tetrachloridas (pavyzdžiui, K Saigo, M Osaki ir T Mukaiyama, Chemistry Letters, 1976, 769).

Metilsililketono acetalus (V) galima gauti iš (III) formulės fenilacetatų, apdirbant šarmu ir trialkilsililhalogenidu R_3SiCl arba R_3SiBr , tokiu kaip trimetilsililchloridas, arba šarmu (tokiu kaip trietilaminas) ir trialkilsililtriflatu $R_3Si-OSO_2CF_3$ (pavyzdžiui, C Ainsworth, F Chen ir Y Kuo, J. Organometallic Chemistry, 1972, 46, 59).

Ne visada būtina išskirti tarpinius (IV) ir (V) formulės junginius, tam tikromis sąlygomis (I) formulės junginius galima gauti iš (III) formulės fenilacetatų "reakcija visame inde", nuosekliai pridodant aukščiau minėtus reagentus.

Arba (I) formulės junginius gali gauti, veikiant (VI) formulės ketoesterius metoksimetileno reagentu, pavyzdžiui, metoksimetilentrifenilfosforanu (pavyzdžiui, W Steglich, G Schramm, T Anke ir F Oberwinkler, Europos patentas EP-0044448, 1980 07 04).

(VI) formulės ketoesterius galima gauti pagal literatūroje aprašytus metodus. Ypač geri būdai apima sekančias operacijas:

1) atitinkamas fenilmagniohalogenidas arba fenilličio darinys reaguoja su dimetiloksalatu pagal metodiką, aprašytą L M Weinstock, R B Currie ir A V Lovell, Synth. Commun., 1981, 11, 943 ir jo nuorodose;

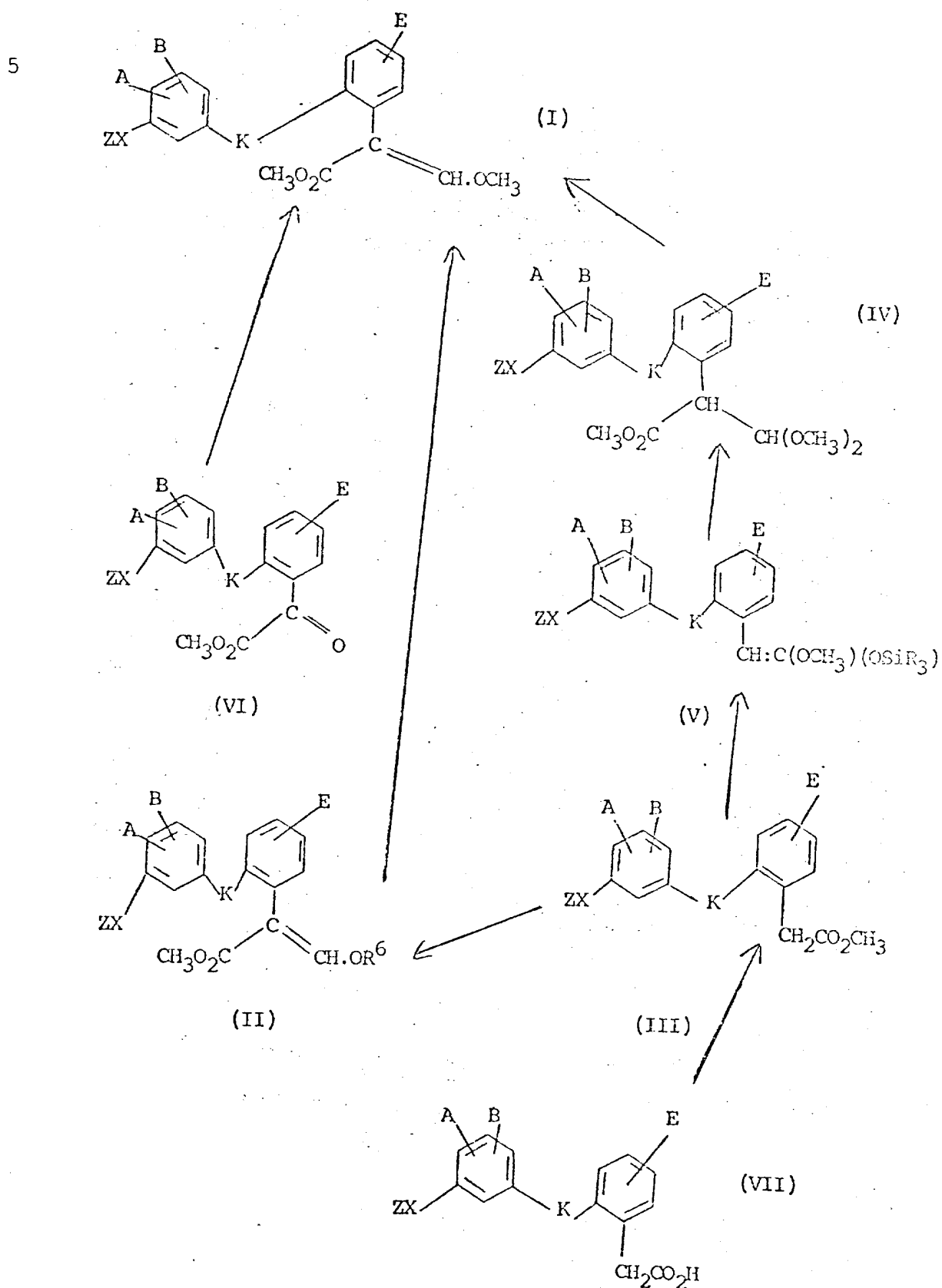
2) (III) formulės fenilacetatai oksiduojami seleno dioksidu, kaip taisyklė, be tirpiklio ir aukščiau $100^\circ C$ temperatūroje;

3) migdolų rūgšties esteriai oksiduojami mangano dioksidu atitinkamame tirpiklyje.

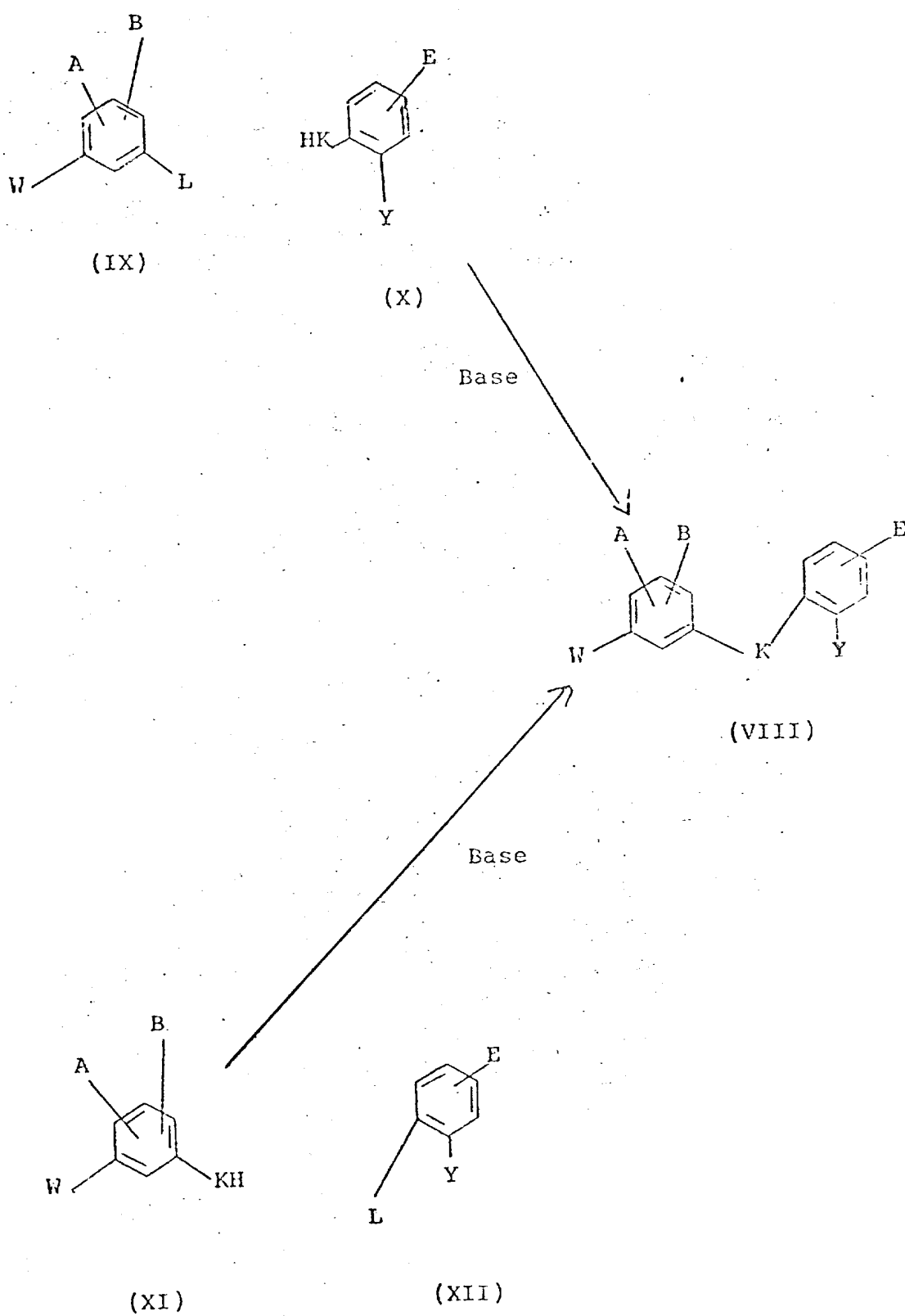
(III) formulės fenilacetatus ir atitinkamas fenilacto rūgštis (VII) galima taip pat susintetinti įvairiais

- kitais literatūroje aprašytais būdais. Pavyzdžiui, keletas tinkamų metodų aprašyta D C Atkinson, K E Godfrey, B Meek, J F 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 Welbourn, J. Med. Chem., 1983, 26, 1361. Daugelis būdų, sintetinant 2-arilpropiono rūgščių esterius ir pačias rūgštis, o taip pat gaunant (III) formulės fenilacetatus ir fenilacto rūgštis (VII), naudojant atitinkamus pradinis darinius, kuriuose jau yra ortopakeistas fenoksipakaitas ir yra E pakaitas, yra aprašyta J-P Rieu, A Boucherle, H Cousse ir G Mouzin, Tetrahedrons, 1986, 42, 4095.

Schema I



Schema II



III, IV, V, VI ir VII schemose iliustruojami tarpinių junginių pavyzdžiai, turintys metil-beta-metoksipropenoato grupę, ir rodoma, kaip tie tarpiniai junginiai gali būti paverčiami kai kuriais specifiniais (I) formulės junginių tipais.

Taip pagal III schemą, esant šarmui, o kartais dalyvaujant tarpinio metalo arba jo druskos katalizatoriui, tokiam kaip varis arba vario druska, (XIII) formulės junginys reaguoja su aromatinio ZL formulės junginiu, kur Z ir L pažymėti aukščiau, arba su jodonio druskomis $Z_2I^+T^-$, kur Z yra pažymėta aukščiau, o T^- yra priešingas jonas, toks kaip halogeno jonas, arba su aril- arba heteroarilbismuto reagentais, susidarant (XIV) formulės junginiams.

Be to, susidarant (XV) formulės junginiams, (XIII) formulės junginiai reaguoja su aril- arba heteroaril-sulfonilhalogenidais ZSO_2OQ kur Z yra pažymėta aukščiau, o Q yra halogenas, dalyvaujant šarmui. Dar daugiau, dalyvaujant šarmams, (XIII) formulės junginiai reaguoja su arilalkilo arba heteroarilalkilo dariniu $ZCHR^1L$, kur Z, R^1 ir L yra pažymėti aukščiau, susidarant (XVI) formulės junginiui.

Pagal IV schemą tiolai (XVII) reaguoja su aromatiniais arba heteroaromatiniais ZL formulės junginiais arba su jodonio druskomis $Z_2I^+T^-$, arba su aril- arba heteroarilbismuto dariniais, esant šarmui, susidarant (XVIII) formulės junginiams pagal reakcijas, kurios yra analogiškos (XIII) formulės gavimo reakcijoms, pateiktoms III schemoje. Analogiškai, dalyvaujant šarmui, (XVII) formulės tiolai reaguoja su arilalkilo arba heteroarilalkilo dariniu $ZCHR^1L$, susidarant (XIX) formulės junginiams. (XVIII) formulės ir (XIX) formulės sulfidus galima oksiduoti, gaunant atitinkamus sulfoksidus arba

sulfonus pagal standartinius, aprašytus literatūroje metodus.

- Pagal V schema junginiai (XX) reaguoja su ZOH formulės
 5 aromatinių arba heteroaromatinių junginių hidroksidais, kur Z yra pažymėta aukščiau, dažniausiai dalyvaujant šarmui ir susidarant (XXI) formulės junginiams. Be to, (XX) formulės junginiai reaguoja su $P(OR)_3$ formulės
 10 trialkilfosfitytais arba reagentai $M^+P^-(O)(OR)_2$, kur R kiekvienu atveju yra pažymėtas aukščiau, o M yra metalas, toks kaip natriis arba litis, susidarant (XXII) formulės fosfonatams. (XXII) formulės fosfonatai reaguoja, dalyvaujant šarmui, su aldehidais arba ketonais
 15 $ZR^1C:O$, kur Z ir R^1 yra pažymėti aukščiau, susidarant (XXIV) formulės olefinams. Be to, aldehidai arba ketonai (xxIII), veikiami $ZR^1C^+P(O)(OR)_2M^+$ formulės fosfonat-anijonai, kur Z, R, R^1 ir M yra pažymėti aukščiau, arba atitinkamais fosforo junginiais taip pat
 20 sudaro (XXIV) formulės olefinus. (XXIV) formulės olefinus galima redukuoti hidrinant atitinkamu katalizatoriumi ir gauti (XXV) formulės junginius.

- Pagal VI schema junginiai (XXVI) reaguoja, dalyvaujant
 25 šarmui, su rūgščių halogenanhidridais $ZCOQ$, kur Z ir Q yra pažymėti aukščiau, arba, esant atitinkamai dehidratuojančiais medžiagais, reaguoja su ZCO_2H formulės rūgštimis, kur Z yra pažymėta aukščiau, gaunant (XXVII) formulės junginius.

- 30 Tarpinius junginius (XXVI) galima paversti kitais išradimo (I) formulės junginių tipais pagal būdus, aprašytus cheminėje literatūroje. Pavyzdžiui, (XXVI) formulės junginius, kur R^4 yra vandenilis, galima paversti atitinkamais sulfonilchloridais diazotinant (palyg.
 35 Organic Syntheses, 1981, 60, 121), o po to sulfono rūgščių esteriais, apdirbant alkoholiais arba fenoliais, dalyvaujant šarmui.

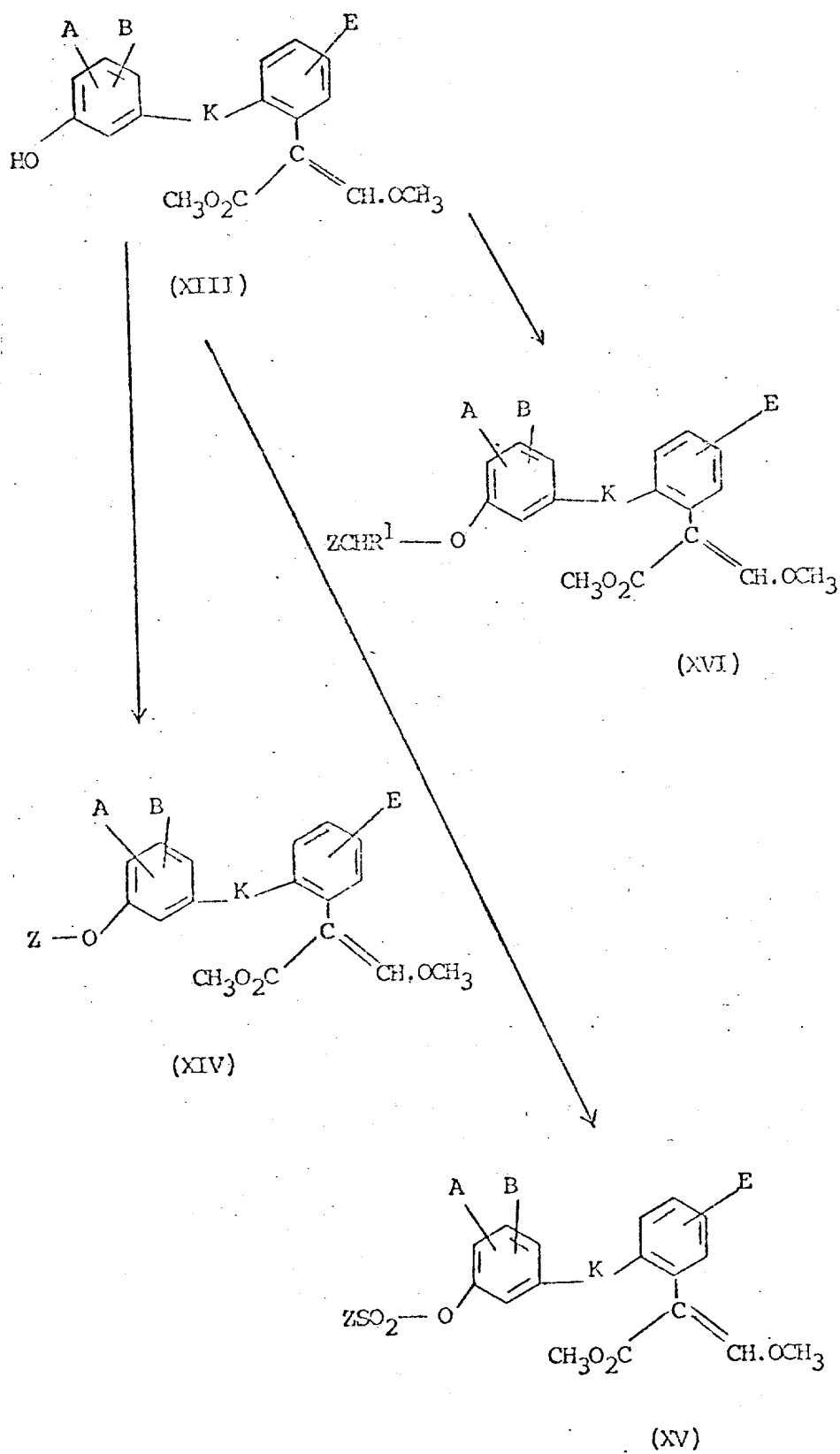
(I) formulės išradimo junginių, kuriuose bent vienas iš A ir B yra vandenilis, gali paversti išradimo (I) formulės junginiais, kuriuose bent vienas A ir B yra tam tikras pakaitas (toks kaip halogenas, nitrogrupė arba acilas) pagal elektrofilinio pakeitimo reakcijas, aprašytas cheminėje literatūroje.

Tarpinius (XIII), (XVII), (XX), (XXIII) ir (XXVI) formulės junginius galima gauti pagal būdus, aprašytus cheminėje literatūroje arba būdus, atskleistus schemose I ir II. Pavyzdžiui, (XX) formulės junginius, kur L yra bromas, galima gauti iš (XX) formulės junginių, kur L yra vandenilis, reaguojant su N-bromsukcinimidu arba N,N-dibromdimetilhidantoinu veikiant šviesa arba be šviesos.

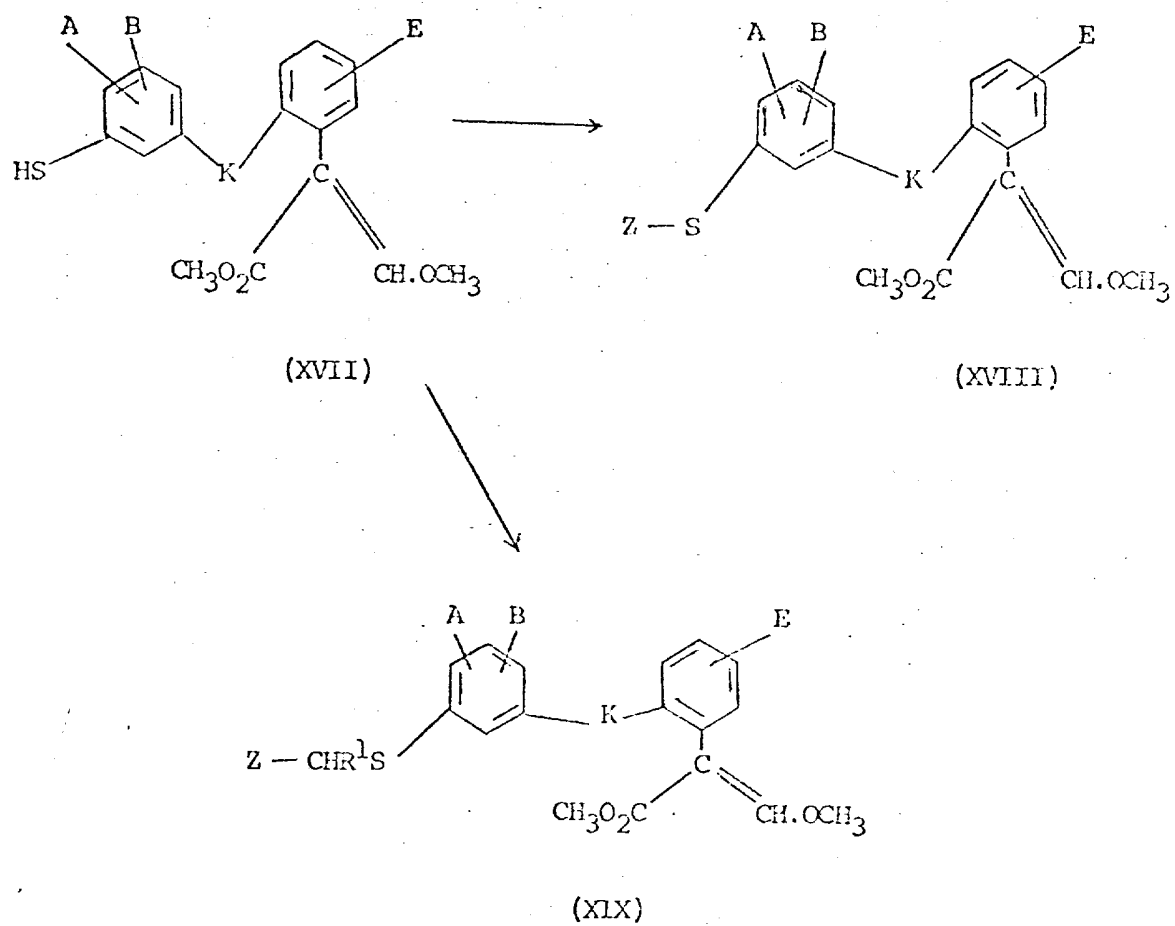
Tarpinius junginius (IX), (X), (XI), ZL , Z_2I^+T , $ZCHR^1L$, ZSO_2O , ZOH , $ZR^1C:O$, $ZR^1C^+P(O)(OR)_2M^+$, $ZCOQ$ ir $ZCOQ$ ir ZCO_2H galima gauti literatūroje aprašytais būdais.

Toliau pateikiamos III, IV, V ir VI schemas.

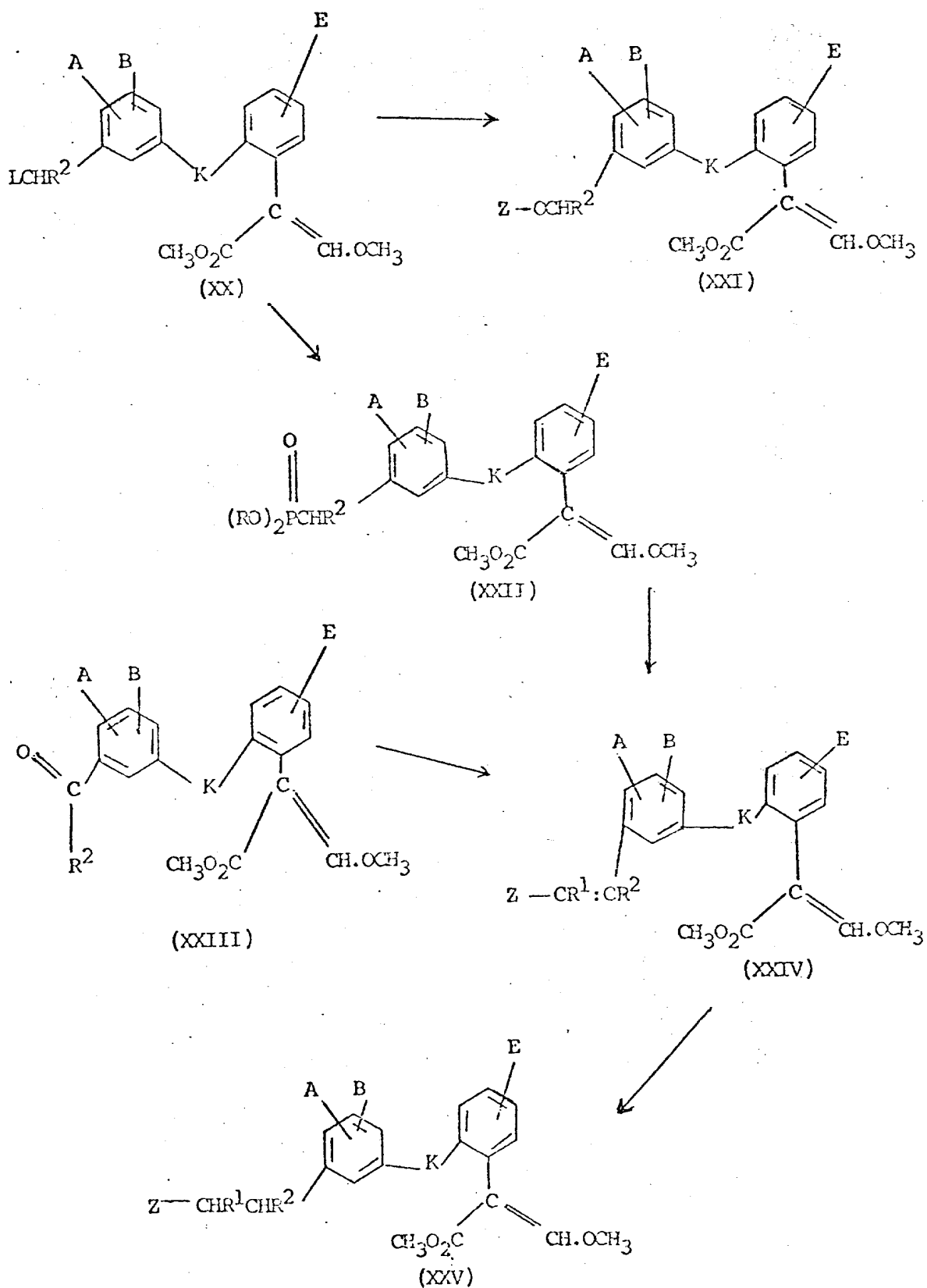
Schema III

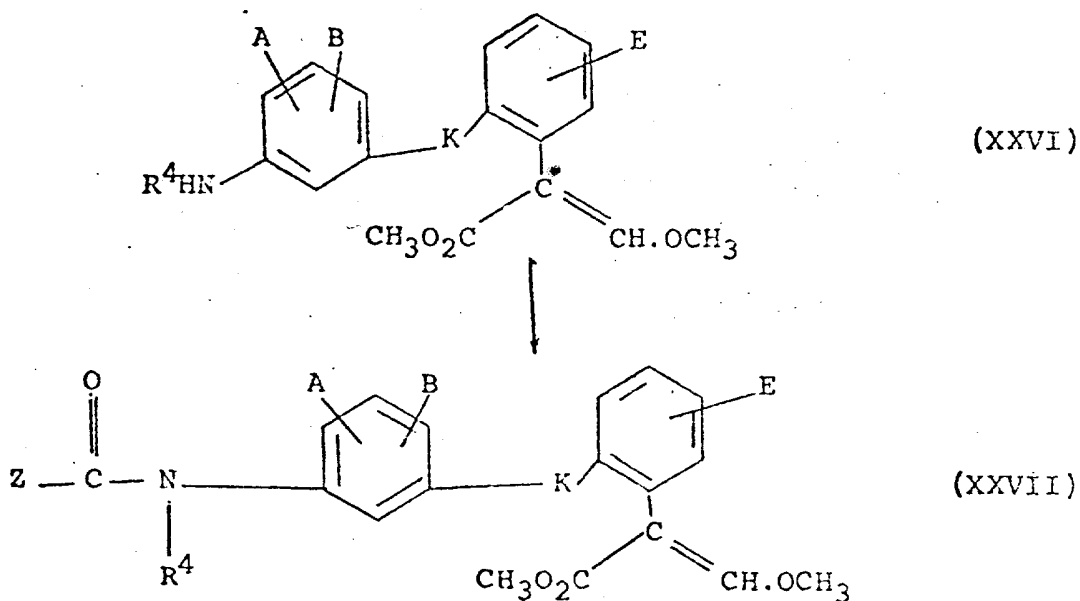


Schema IV



Schema V





15

Pagal VII schemą junginius (XXVIII) galima oksiduoti, pavyzdžiui, piridinio dichromatu tinkamame tirpiklyje (tokiame, kaip metileno chloridas) arba oksalilchloridu dimetilsulfokside, dalyvaujant šarmui (oksidavimas pagal Šverną (Swern)), susidarant aldehydams (kur R^2 yra vandenilis) arba ketonams (R^2 yra alkilas) (XXIII). Aldehydai arba ketonai (XXIII) gali reaguoti su $ZONH_2$ arba $ZCHR^1ONH_2$ formulės oksiaminais arba hidrazinais ZNR^1NH_2 , kur Z ir R^1 yra pažymėti aukščiau, susidarant (I) formulės junginiais, kur X yra atitinkama $ON=CR^2$, $CHR^1ON=CR^2$ arba $NR^1N=CR^2$ grupė. (XXIII) formulės junginiai taip pat gali reaguoti su Grinjaro (Grignard) reagentais $ZMgHal$ arba ZCR^1R^2MgHal , kur hal yra chloras, bromas arba jodas, o Z , R^1 ir R^2 yra pažymėti aukščiau, susidarant (I) formulės išradimo junginiais, kur X yra atitinkama CR^2 (OH) arba $CR^1R^2CR^2$ (OH) grupė. (XXIII) formulės junginiai gali reaguoti su $ZNHR^1$ arba $ZCR^1R^2NHR^1$ aminais, kur Z , R^1 ir R^2 yra pažymėti aukščiau, dalyvaujant reduktoriui (tokiam kaip natrio cianoborhidridas arba dujinis vandenilis, esant atitinkamam katalizatoriui), susidarant (I) formulės junginiais, kuriuose X yra NR^1CHR^2 arba $CR^1R^2NR^1CHR^2$ grupė.

20

25

30

35

Nesant reduktoriaus ir kai $R^1=H$ pagal ką tik aukščiau pateiktą metodiką, gaunami (I) formulės junginiai, kur X yra $N=CR^2$ arba $CR^1R^2N=CR^2$ grupė.

- 5 (XXVIII) formulės junginius, kur $R^2=H$, taip pat galima oksiduoti, gaunant karbonines rūgštis (XXIX), naudojant, pavyzdžiui, Džonso (Jones') reagentą (chromo trioksida sieros rūgštyje). Karbonines rūgštis (XXIX) galima betarpiškai paversti (I) formulės junginiais,
- 10 kur, pavyzdžiui, $X=O_2C$, CHR^1OCO , SCO , CHR^1SCO , NR^4CO arba CHR^1NR^4CO , naudojant vieną iš standartinių prijungimo reagentų, gerai žinomų literatūroje, tokių kaip dicikloheksilkārbodiimidai arba karbonildiimidazolas tinkamame tirpiklyje.
- 15 Arba (XXIX) formulės karbonines rūgštis galima paversti (XXX) formulės chloranhidridais, apdirbant, pavyzdžiui, tionilo chloridu arba oksalilchloridu. Po to (XXX) formulės chloranhidridai gali reaguoti, pavyzdžiui, su junginiais ZOH , $ZCHR^1OH$, ZSH , $ZCHR^1SH$, ZNR^4H arba $ZCHR^1NR^4H$
- 20 tinkamame tirpiklyje, dalyvaujant šarmui ir susidarant (I) formulės junginiams, kur X atitinkamai lygus O_2C , CHR^1OCO , SCO , CHR^1SCO , NR^4CO arba CHR^1NR^4 .
- 25 (XXVIII) formulės junginiai taip pat gali betarpiškai reaguoti su ZL formulės junginiais, kur Z yra reaktyvi aromatinė grupė (pavyzdžiui, nitrofenilas) arba heteroaromatinė grupė (pavyzdžiui, 2-piridilas arba 2-pirimidinilas), dalyvaujant šarmui, susidarant (XXI) formulės junginiams. Iš pradžių būtina gauti deguoninį
- 30 (XXVIII) formulės junginio anijoną, veikiant stipriu šarmu, tokiu kaip natrio hidridas.
- Be to, (XXVIII) formulės junginius galima paversti (XX) formulės junginiais, veikiant, pavyzdžiui, halogeninancia medžiaga, tokia kaip tionilchloridas arba fosforo tribromidas (L - chloras arba bromas) arba vei-
- 35

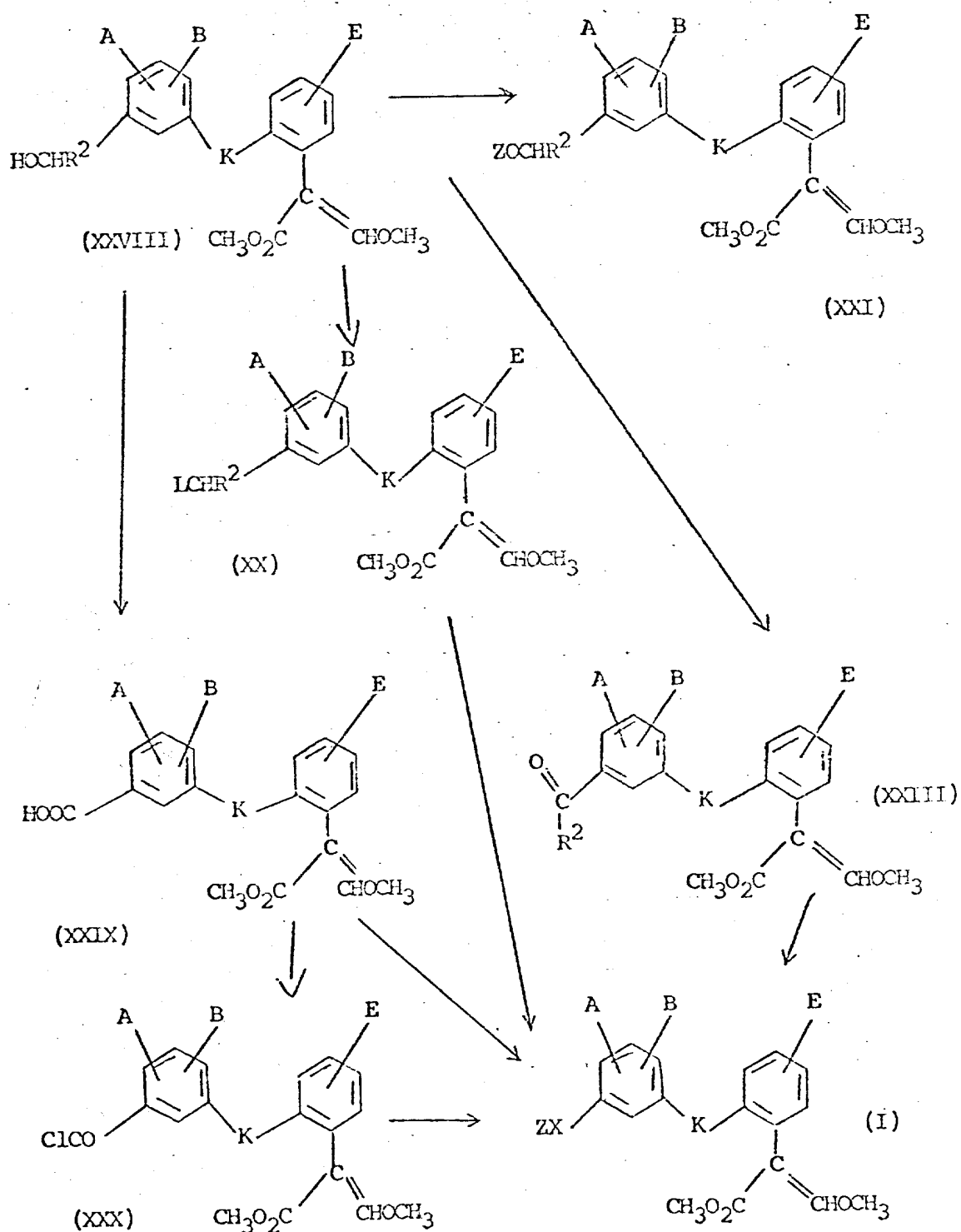
kiant sulfonilhalogenidu, tokiu kaip p-toluol-sulfo-
 nilhalogenidas, dalyvaujant surišančiai rūgšti medžia-
 gai (L yra sulfoniloksigrupė). Po to (XX) formulės jun-
 ginius galima panaudoti kaip parodyta V schemeje. Be
 5 to, kai L yra halogenas, juos galima pakeisti (I)
 formulės junginiais, kur X yra $(R^5)_2P^+CHR^2Q^-$ grupė,
 reaguojant su $Z(R^5)_2P$ formulės fosfinu, kur R^5 yra pažy-
 mėta aukščiau. Po to gauti junginiai gali nuosekliai
 reaguoti su šarmu ir karbonilo dariniu $ZCOR^1$, kur Z ir
 10 R^1 yra pažymėti aukščiau, gaunant (XXIV) formulės
 olefinus.

VIII schemeje pateikiami tarpinių junginių (VIII)
 pavyzdžiai, parodyti II schemeje, kur W yra bet kokia
 15 grupė, kuri gali būti paversta ZX-grupe, o Y yra grupė,
 kuri gali būti paversta metil-beta-metoksipropenoato
 grupe.

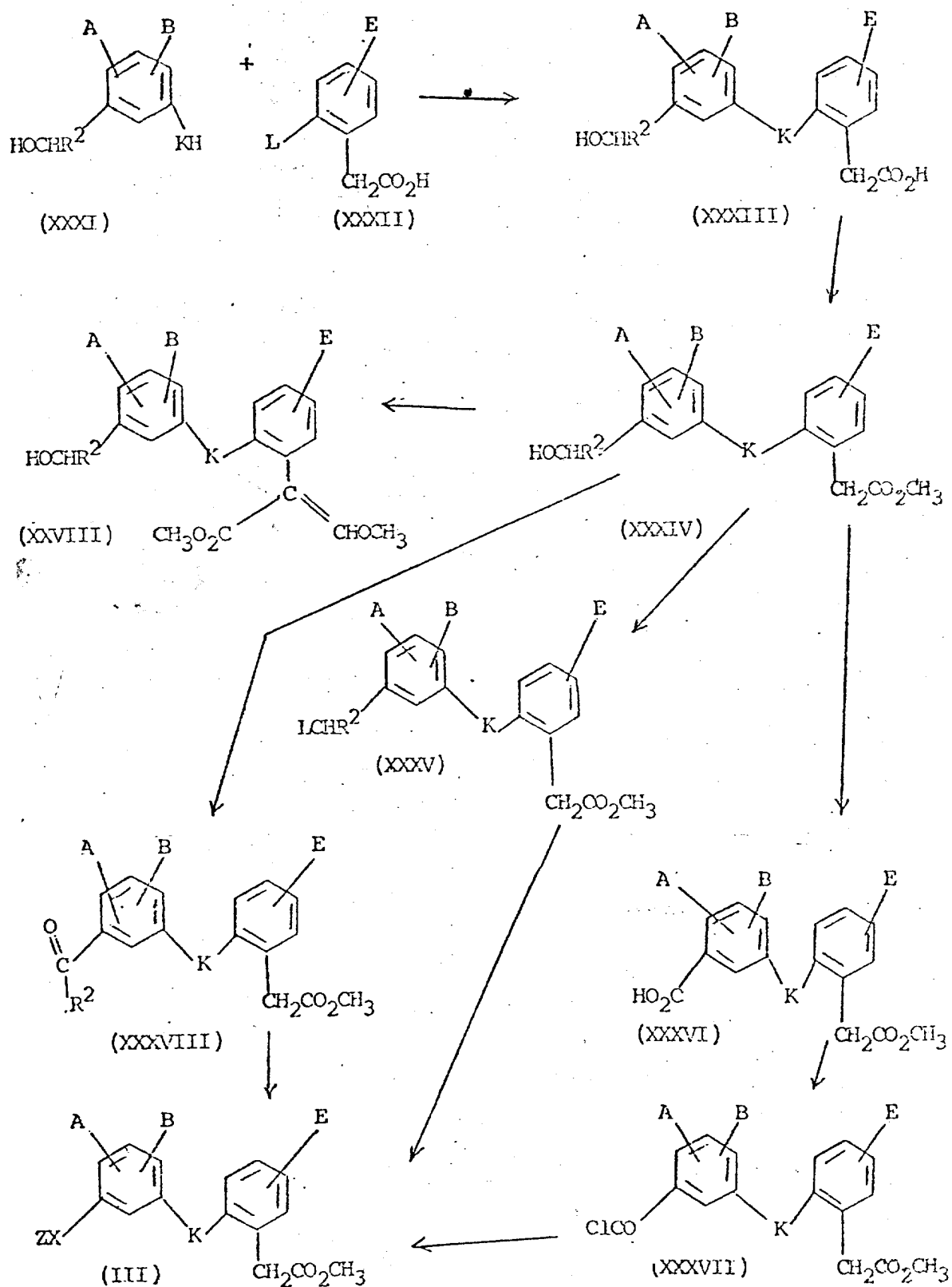
(XXXI) formulės junginiai gali reaguoti su (XXXII) for-
 20 mulės junginiais, susidarant (XXXIII) formulės jungi-
 niams įprastomis Ulmano (Ullmann) prijungimo reakcijos
 sąlygomis, smulkiai aprašytomis II schemos junginiams
 (XI) ir (XII). (XXXIII) formulės rūgštis galima pa-
 versti (XXXIV) formulės metilo esteriais reaguojant su
 25 metanoliu, dalyvaujant rūgščiai (pavyzdžiui, druskos
 rūgščiai). Po to (XXXIV) formulės junginius galima pa-
 versti (XXVIII) formulės metil-beta-metoksipropenoatais
 būdais, detalčiai išaiškintais I schemeje.

30 Arba (XXXIV) formulės tarpinius junginius galima pa-
 versti (XXXVIII), (XXXV), (XXXVI), (XXXVII) ir (III)
 formulių tarpiniais junginiais pagal būdus, pateiktus
 VII schemeje, kurioje (XXVIII) formulės propenoatai pa-
 verčiami (XXIII), (XX), (XXIX), (XXX) ir (I) formulių
 35 junginiais. (III) formulės junginius galima paversti
 (I) formulės junginiais pagal I schemą.

Schema VII



Schema VIII



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

5

Junginiai yra aktyvūs fungicidai, kuriuos galima pritaikyti prieš tokius patogenus:

Pyricularia oryzae ryžiuose.

10

Puccinia recondita, Puccinia striiformis ir kitas rūdis kviečiuose; Puccinia hordei, Puccinia striiformis ir kitas rūdis miežiuose, o taip pat rūdis kituose kultūriniuose augaluose, pavyzdžiui, kavoje, kriaušėse, obuoliuose, arachise, daržovėse ir dekoratyviniuose augaluose; Erysiphe graminis (tikrąją miežių ir kviečių miltligę) ir kitas tikrosios miltligės rūšis skirtinguose kultūriniuose augaluose, tokias kaip Sphaerotheca macularis apyniuose; Sphaerotheca fuliginea agurkiniuose (pavyzdžiui, agurkuose); Podosphaera leucotricha obuoliuose ir Uncinula necator vynuogėse; Helminthosporium spp., Rhynchosporium spp., Septoria spp., Pseudocercospora herepotrichoides ir Gaeumannomyces graminis grūdiniuose; Cerospora arachidicola ir Cercosporidium personata arachise ir kitas Cercospora rūšis kituose kultūriniuose augaluose, pavyzdžiui, cukriniuose runkeliuose, bananuose, sojos pupelėse ir ryžiuose; Botrytis cinerea (sieros miltligę) pomidoruose, braškėse ir kituose kultūriniuose augaluose bei daržovėse; Alternaria rūšis daržovėse (pavyzdžiui, agurkuose), rapsų sėklose, obuoliuose, pomidoruose ir kituose kultūriniuose augaluose; Venturia inaequalis (obuolių susna); Plasmopara viticola vynuogėse. Kitas netikros miltligės rūšis, tokias kaip Bremia lactucae salotose, Peronospora spp. sojos pupelėse, tabake, svogūnuose ir kituose kultūriniuose augaluose, Pseudoperonospora humuli apyniuose ir Pseudoperonospora cubensis agurki-

35

niuose; Phytophthora infestans bulvėse ir pomidoruose ir prieš kitas Phytophthora spp. rūšis daržovėse, žemuogėse, avokado, pipiruose, dekoratyviniuose augaluose, tabake, kavoje ir kituose kultūriniuose augaluose; 5 Thanatephorus cucumeris ryžiuose ir kitas Rhizoctonia rūšis kituose kultūriniuose augaluose, tokiuose kaip kviečiai ir miežiai, daržovės, medvilnė ir gazonų žolė.

10 Kai kurie junginiai yra labai aktyvūs in vitro prieš grybelius. Junginiai taip pat gali aktyviai veikti vaisių ligas, atsiradusias po derliaus nuėmimo (pavyzdžiui, Penicillium digitatum ir italicum ir Trichoderma viride apelsinuose, Gloeosporium musarum bananuose ir Botrytis cinerea vynuogėse).

15 Be to, kai kuriuos junginius galima naudoti grūdų beicavimui prieš Fusarium spp., Septoria spp., Tilletia spp. tipo grybelius (kietąją kūlę kviečiuose), Ustilago spp., Helminthosporium spp. grūdiniuose, Rhizoctonia 20 solani medvilnėje ir Pyricularia oryzae ryžiuose.

Junginiai gali sistemiškai veikti augalus. Be to, junginiai yra pakankamai lakūs, todėl yra aktyvūs garų fazėje prieš grybelius.

25 Daugelis (I) formulės junginių, o taip pat tie junginiai, kuriuose $X=O$, yra mažiau kenksmingi kultūriniam augalam (pavyzdžiui, vynuogėms), palyginus su žinomais artimos struktūros junginiais.

30 Tokiu būdu išradime siūlomas kovos su grybeliais būdas, veikiant augalus, augalų sėklas arba vietą, kurioje yra augalai arba sėklos, efektyviu išradimo junginiu arba kompozicijos jų pagrindu kiekiu.

35 Junginiai taip pat gali būti naudojami kaip pramoniniai (priešingai žemės ūkio) fungicidai, apsaugant, pavyz-

džiui, medieną, išdirbtą odą, odos dirbinius ir ypač dažų plėveles nuo grybelių užkratų.

5 Junginiai gali būti tiesiai naudojami kaip fungicidai, bet paprastai gaminamos kompozicijos junginių pagrindu su nešėjais arba praskiedėjais. Tokiu būdu, išradime siūlomos fungicidinės kompozicijos, turinčios (I) formulės junginių ir fungicidiškai tinkamą nešėją arba praskiedėją.

10

Fungicidinius junginius galima naudoti įvairiu būdu. Pavyzdžiui, juos galima naudoti kompozicijose ir tiesiogiai veikiant augalų lapus, sėklas arba augalų buvimo arba augimo vietą, arba jas galima naudoti kaip 15 priemonę apipurškimui, dustą, kremą arba pastą, kaip garus arba prailginto veikimo granules. Apdoroti galima bet kurią augalų dalį: lapus, stiebą, šakas arba šaknis, arba žemę apie šaknis, arba sėklas prieš sėją, arba žemę aplamai, o taip pat vandenį laistymui arba 20 hidroponinio augalų auginimo sistemas. Išradimo junginius galima įvesti injekcijomis į augalus arba purkšti juos, naudojant elektrodinaminę purškimo techniką arba kitus mažo imlumo būdus.

25 Sąvoka "augalas" apima daigus, krūmus ir medžius. Fungicidinis šio išradimo būdas taikomas augalų prevencijai, apsaugai, profilaktikai ir apdorojimui.

30 Geriau junginius naudoti kompozicijų pavidalo žemės ūkio ir sodų reikmėms, be to, kiekvienu atveju naudojamos kompozicijos tipas priklauso nuo konkretaus pritaikymo.

35 Kompozicijos gali būti dustų arba granulių pavidalo, kuriose yra aktyvus komponentas (išradimo junginys) ir kietas nešėjas arba praskiedėjas, pavyzdžiui, tokie užpildai, kaip kaolinas, bentonitas, kizelguras, dolo-

mitas, kalcio karbonatas, talkas, magnio oksido milteliai, fulero žemė, gipsas, diatominė žemė ir ki-
nietiškas molis. Tokias granules galima naudoti be
5 papildomo apdirbimo. Tokias granules galima gauti su-
drėkinant tabletuotą nešėją aktyviu komponentu arba
tabletuoiant aktyvaus komponento ir nešėjo miltelių
mišinį. Sėklų beicavimo kompozicijoje gali būti me-
džiaga (pavyzdžiui, mineralinis aliejus), kurios dėka
užpilama kompozicija prilimpa prie sėklų. Arba aktyvų
10 komponentą galima įvesti į sėklų beicavimo sastatą,
naudojant organinį tirpiklį (pavyzdžiui, N-me-
tilpirolidoną, propilenglikolį arba dimetilformamidą).
Kompozicija taip pat gali būti sudrėkinamų miltelių
arba vandenyje disperguojamų granulių pavidalo, kuriose
15 yra drėkinančių ar disperguojančių medžiagų, paleng-
vinančių dispergavimąsi skysčiuose. Milteliuose ir gra-
nulėse gali būti užpildų ir suspenduojančių medžiagų.

Emulguojami koncentratai arba emulsijos gali būti
20 gaunami tirpinant aktyvų komponentą organiniame tir-
piklyje, kuriame gali būti sudrėkinančių arba emul-
guojančių medžiagų, po to mišinys išpilamas į vandenį,
kuriame taip pat gali būti sudrėkinančių arba emul-
guojančių medžiagų. Tinkami organiniai tirpikliai apima
25 aromatinis tirpiklius, tokius kaip alkilbenzoliai ir
alkilnaftalinai, ketonus, tokius kaip izoforonas, cik-
loheksanonas, metilcikloheksanonas, chlorintus angli-
vandenilius, tokius kaip chlorbenzolas ir trichlor-
etanas, alkoholius, tokius kaip benzilo alkoholis, fur-
30 furilo alkoholis, butanolis ir glikolio eteris.

Beveik netirpių kietų produktų suspensijas galima gauti
sumalant rutuliniame malūne su disperguojančia medžiaga
ir įjungiant suspenduojančią medžiagą, neleidžiančią
35 nusėsti kitam produktui.

Kompozicijos, skirtos išpurškimui, gali būti aerozolių formos, tuo atveju sąstatas laikomas konteineryje su-
spaustas, esant propelentui, pavyzdžiui, fluortri-
chlormetanui arba difluordichlormetanui.

5

Išradimo junginius sausame pavidale galima sumaišyti su
pirotechniniu mišiniu, gaunant kompoziciją, kuri už-
daroje aplinkoje gali skleisti dūmus, kuriuose yra nu-
rodytų junginių.

10

Arba junginius galima naudoti mikrokapsulių pavidalo,
arba juos galima įvesti į biodegraduojančius polimerus,
gaunant sąstatą su reguliuojamu aktyvios medžiagos
išskyrimu.

15

Įvedant atitinkamus priedus, galima apdorojamuose pa-
viršiuose pagerinti dalelių pasiskirstymą, padidinti
sulipimą ir patvarumą lietai, t.y. skirtingas kompo-
zicijas galima geriau pritaikyti skirtingiems tikslams.

20

Išradimo junginius galima naudoti mišinyje su trąšomis
(pavyzdžiui, azoto, kalio ir fosforo). Rekomenduojamos
kompozicijos, kuriose trąšų granulės yra padengtos
išradimo junginiais. Tokiose granulėse yra geriau iki
25 svorio % išradimo junginių. Tokiu būdu, išradime pa-
teikiamos kompozicijos, susidedančios iš trąšų ir
(I) formulės junginio arba jo druskos, arba jo komplek-
so su metalu.

25

30

Sudrėkinamuose milteliuose, emulsiniuose koncentratuose
ir centruotose suspensijose paprastai yra pavir-
šiaus-aktyvi medžiaga, pavyzdžiui, drėkinanti medžiaga,
disperguojanti medžiaga, emulgatorius arba suspen-
duojanti medžiaga. Tos medžiagos gali būti katijoninio,
anijoninio arba nejoninio tipo.

35

Tinkamos katijoninės paviršiaus-aktyvios medžiagos - tai ketvirtiniai amonio junginiai, pavyzdžiui, cetil-trimetilamonibromidas. Tinkamos katijoninės paviršiaus-aktyvios medžiagos apima: muilus, sieros rūgšties alifatinių monoesterių druskas (pavyzdžiui, natrio laurilsulfatą) ir sulfonintų aromatinių junginių druskas (pavyzdžiui, natrio dodecilbenzolsulfonata, natrio arba amonio lignosulfonata, butilnaftalinsulfonata, natrio diizopropil- ir triizopropilnaftalinsulfonato mišinį).

Tinkamos nejoninės paviršiaus-aktyvios medžiagos yra etileno oksido kondensacijos produktai su riebiaisiais alkoholiais, tokiais kaip oleilo arba cetilo alkoholis arba su alkilfenoliais, tokiais kaip oktil- arba nonilfenolis ir oktilkrezolis. Kitomis nejoninėmis paviršiaus-aktyviomis medžiagomis gali būti daliniai esteriai, susidarę iš ilgos grandinės riebiųjų rūgščių ir heksitolo anhidridų, be to, nurodytų dalinių esterių kondensacijos su etileno oksidu ir lecitinais kondensacijos produktai. Tinkamomis suspenduojančiomis medžiagomis gali būti hidrofiliniai koloidai (pavyzdžiui, polivinilpirolidonas ir natrio karboksimetilceliuliozė), o taip pat išbrinkstantys moliai, kaip bentonitas ir atapulgitas.

Kompozicijos, naudojamos kaip vandeninės dispersijos ir emulsijos, gaunamos koncentracijos formos, kuriose didelė aktyvaus komponento koncentracija, todėl tokius koncentratų prieš naudojimą reikia praskiesti vandeniui. Tie koncentratai turi būti paruošti taip, kad po ilgo laikymo būtų galima padaryti vandeninius preparatus, galinčius ilgą laiką išlikti homogeniškais, kas būtina išpurškiant atitinkama aparatūra. Aktyvus komponentas, kaip taisyklė, tuose koncentratuose sudaro iki 95, geriau 10-85, pavyzdžiui, 25-60 svorio %. Praskiesti vandeniniai preparatai gali turėti skirtingą

aktyvaus komponento kiekį, priklausanti nuo numatomo preparato panaudojimo, pavyzdžiui, galima naudoti vandeninius preparatus, turinčius 0,00055 arba 0,01-10 svorio % aktyvaus komponento.

5

Šio išradimo kompozicijose gali būti kitų biologiškai aktyvių junginių, pavyzdžiui, junginių, pasižyminčių analogišku fungicidiniu arba papildomu fungicidiniu poveikiu arba augalų augimo reguliavimu, herbicidiniu arba insekticidiniu poveikiu.

10

Fungicidiniu junginiu kompozicijoje gali būti junginys, veikiantis prieš grūdinių kultūrų varpų (pavyzdžiui, kviečių) ligas, sukeltas Septoria, Gibberella ir Helminthosporium spp., prieš sėklų ir dirvos užkratus, tikrą ir netikrą vynuogių miltligę, tikrą obuolių miltligę ir susną ir t.t. Papildomo fungicido įvedimas praplečia veikimo ribas, palyginus su vieno (I) formulės junginio poveikiu. Be to, kitas herbicidas gali (I) formulės junginio fungicidinį aktyvumą veikti sinergetiškai. Fungicidinių junginių, galinčių būti išradimo kompozicijoje, pavyzdžiai apima: karbendazimą, benomilą, tiofanatmetilą, tiabendazolą, fuberidazolą, etridazolą, dichlorfuanidą, emoksanilą, oksadiksilą, ofuraną, metilaksilą, furalaksilą, fozetil-aliuminį, fenarimolą, iprodioną, protiokarbą, procimidoną, vinchlozolį, penkonazolą, miklobutanilą, propamokarbą, dinikonazolą, pirazofosą, etirimolą, ditalimfosą, tridemorfą, triforiną, nuarimolą, triazbutilą, guazatiną, 1,1'-iminodii (oktametilen)diguamido triacetato druską, butiobatą, propikonazolą, prochlorazolą, flutriafolą, (2RS, 5RS)-5-(2,4-dichlorfenil)tetrahidro-5-(1H-1, 2, 4-triazol-1-ilmetil)-2-furil-2, 2, 2-trifluormetilo eterį, cikprokonazolą, terbukonazolą, 1-/(2RS, 4RS, ; 2RS, 4RS)-4-brom-2-(2,4-dichlorfenil)tetrahidrofurfuril/-1H-1,2,4-triazolą, pirolnitriną, 5-etil-5,8-dihidro-8-okso(1,3)-dioksolo(4,5-g)chinolin-7-karbono rūgštį, 3-(2,4-di-

15

20

25

30

35

chlorfenil)-2-(1H-1, 2, 4-triazol-1-il)chinazolin-4(3H)-oną, (RS)-1-aminopropilfosfonio rūgštį, fluzilazolą, triadimefoną, triademenolą, dichlobutrazolą, ferpropimorfa, pirifenoksa, fenpropidina, chlorozolinatą, imazolilą, fenfuramą, karboksina, oksikarboksina, metfuroksamą, dodemorfa, BAS 454, kasugamicina, edifenfosa, kitazina P, cikloheksimida, ftalida, probenazolą, izoprotiolaną, triciklazolą, 4-chlor-N-(ciano(etoksi)metil)benzamida, pirochiloną, chlorbenztiazoną, neoazoziną, polioksiną D, validamiciną A, mepronilą, flutolanilą, pencikuroną, dichlormeziną, fenazin-oksida, nikeldimetilditiokarbamata, techloftalamą, bitertanolą, bupirimatą, etakoranolą, hidroksiizoksazolą, streptomiciną, ciprofuramą, biloksazolą, chinometionatą, dimetirimolą, 1-(2-ciano-2-metoksiiminoacetil)-3-etilkarbamidą, fenapanilą, tolchlofosmetilą, piroksifurą, poliramą, maneą, mankozėą, kaptafolą, chlorotalonilą, anilaziną, tiramą, kaptaną, folpetą, zineą, propineą, sierą, dinokapą, dichlorą, chloroneą, binapakrilą, nitrotalizopropilą, dodiną, ditianoną, fentihidroksidą, funtinacetatą, teknaziną, chintozeną, dichloraną, vari turinčius junginius, tokius kaip vario oksichloridas, vario sulfatas ir Bordo mišinys, o taip pat gyvsidabrio organinius junginius.

(I) formulės junginius galima sumaišyti su dirva, durpėmis arba kita terpe šaknims, apsaugant augalus nuo užkrečiančių sėklas, dirvą arba lapiją grybelinių infekcijų.

Tinkami išradimo kompozicijoms insekticidai apima: pirimikarbą, dimetoatą, demeton-s-metilą, formotioną, karbazilą, izoprokarbą, XMG, BPMC, karbofuraną, karbo-sulfaną, diacinoną, fentioną, fenitrotoną, fentoatą, chlorpirifosą, izoksationą, propafosą, monokrotofasą, buprofeziną, entroproksifeną, cikloprotriną.

Augalų augimo regulatoriai yra junginiai, reguliuojantys piktžolių arba daigų susidarymą, arba selektyviai reguliuojantys mažiau reikalingų augalų augimą (pavyzdžiui, žolės).

5

Tinkamų naudoti kartu su išradimo junginiais augalų augimo regulatoriai apima: giberilinus (pavyzdžiui, GA_3 , GA_4 arba GA_7), auksinus (pavyzdžiui, indolacto rūgštį, indolriebiąją rūgštį, naftoksiacto rūgštį, arba naftilacto rūgštį), citokininus (pavyzdžiui, kinetinus, difenilkarbamidą, benzimidazolą, arba benzilaminofurinę), fenoksiacto rūgštis (pavyzdžiui, 2,4-D arba MCPA), pakeistas benzoinės rūgštis (pavyzdžiui, trijodobenzoinę rūgštį), morfaktinus (pavyzdžiui, chlorfluorokolą), maleino rūgšties hidrazidą, glifozatą, glifoziną, ilgos grandinės riebiuosius alkoholius ir rūgštis, dikegulaką, paklobutazolą, fluoridamidą, mefluidiną, pakeistus ketvirtinius amonio arba fosfonio darinius (pavyzdžiui, chlorofonio chlormekvatą arba merkvatchloridą), etefoną, karbetamidą, metil-3,6-dichloramizatą, daminozidą, azultamą, abscizo rūgštį, izopirimolą, 1-(H-chlorfenil)-4,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboninę rūgštį, hidroksibenzonitrilus (pavyzdžiui, bromksinilą), difenzokvatą, benzoilpropenil-3,6-dichlorpikolino rūgštį, fenpenterolą, inabenfidą, triapentenolą ir teknazemą.

Žemiau pateikiami pavyzdžiai iliustruoja išradimą. Vi-
suose pavyzdžiuose "eteris" reiškia dietilo eterį, tirpalų džiovinimui naudojamas magnio sulfatas, tirpalai koncentruojami pažemintame slėgyje. Jautrių drėgmei tarpinių junginių reakcijos vykdomos azoto atmosferoje, o tirpikliai prieš naudojimą išdžiovinami, jei būtina. Jei nėra ypatingų nurodymų, chromatografuojama per silikagelio kolonėlę. Ten, kur nurodyta, IR ir BMR spektroskopijos duomenys yra selektyvūs, nenurodant visais atvejais visų absorbcijos juostų. 1H -BMR-spekt-

35

rai užrašomi; naudojant CDCl_3 tirpiklį, jei kitaip nėra nurodyta. Visur naudojami tokie sutrumpinimai:

DME - dimetoksietanas

5 DMFA - N,N-dimetilformamidas

THF - tetrahidrofuranas

BMR - branduotinis magnetinis rezonansas

IR - infraraudonas

s - singletas

10 d - dubletas

t - tripletas

m - multipletas

Lyd. temp. - lydymosi temperatūra

GC - dujinė chromatografija

15 TLC - plono sluoksnio chromatografija

HPLC - labai efektyvi skysta chromatografija

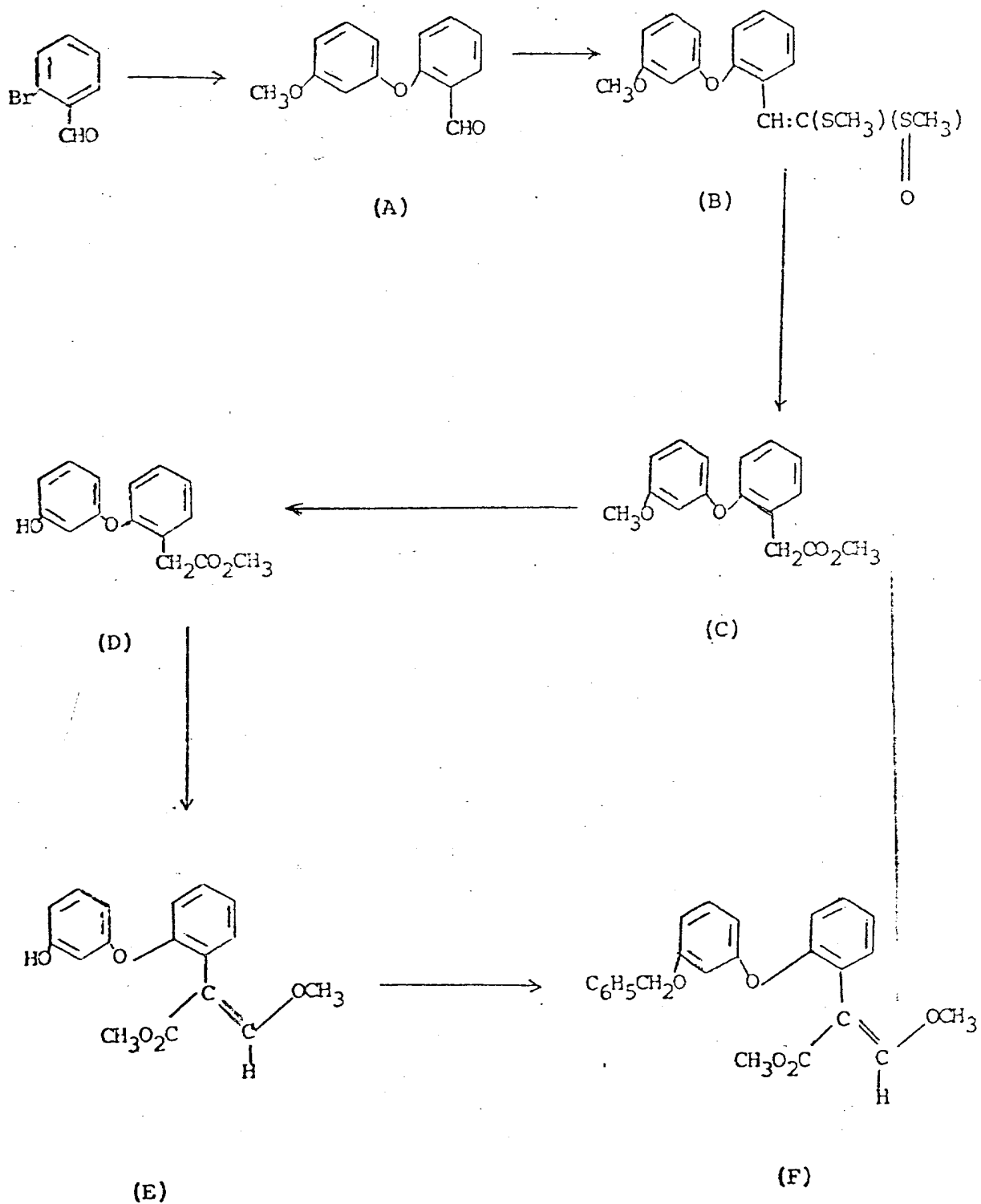
br - plati

mln^{-1} (m.d.) - milijoninės dalys

20 1 Pavyzdys

(E)-metil-2-/2-(3-benziloksifenoksi)fenil/-3-metoksi-
propenoato gavimas (junginys Nr. 23 1 lentelėje).

25



100 g (0,54 mol) 2-brombenzaldehido, 67,03 g (1,08 mol) etilenglikolio, 0,5 g p-toluensulfoninės rūgšties ir tolueno mišinys palaikomas iki virimo temperatūros ir virinamas toje temperatūroje su grįžtamu šaldytuvu 6
5 valandas. Tuo metu nudistiliuojama 23 ml vandens ir etilenglikolio azeotropinio mišinio. Po to mišinys atšaldomas ir pridedama 1 l eterio. Eterinis tirpalas praplaunamas 200 ml sotaus natrio bikarbonato tirpalo, po to vandeniu (3x150 ml) ir 150 ml sotaus natrio
10 chlorido tirpalo. Džiovinama, filtruojama ir nugarinamas eterinis tirpalas. Gaunama 121,9 g (98,6 % išeiga) 2-(2-bromfenil)-1,3-dioksolano riebalinio skysčio.

15 ^1H BMR: (60 MHz) delta: 3,4 (4H, m), 8,0 (1H, s) 6,9-7,6 (4H, m), m.d.

Gautas produktas naudojamas kitoje stadijoje be valymo.

20 35,2 g (0,63 molio) granuliuoto kalio hidroksido ištirpinama 50 ml vandens ir į gaunamą tirpalą pridedama 78 g (0,63 mol) 3-metoksifenolio ir 250 ml tolueno. Reakcijos mišinys pakaitinamas iki virimo temperatūros ir virinamas toje temperatūroje su grįžtamu šaldytuvu,
25 kol baigiamas nudistiliuoti vanduo (iš viso surenkama 65 ml vandens). Po to mišinys atšaldomas iki 80°C ir į jį pridedama 120 g (0,524 mol) 2-(2-bromfenil-1,3-dioksolano, 200 ml DMF ir 0,2 g vario chlorido. Mišinys lėtai pakaitinamas iki 150-155°C ir nudistiliuojamas
30 tolueinas. Po to mišinys 6 valandas laikomas 150-155°C temperatūroje, o po to atšaldomas iki 25°C ir pridedama 500 ml vandens. Mišinys filtruojamas, liekana praplaunama 200 ml eterio, o filtratas ekstrahuojamas eteriu (tris kartus), porcijomis po 150 ml. Sujungtos eterinės frakcijos du kartus plaunamos 2N natrio hidroksido tirpalu (150 ml porcijomis), keturis kartus
35 vandeniu (150 ml porcijomis) ir po to 200 ml sūrymo.

Gautas tirpalas išdžiovinamas ir filtruojamas, o eterinis tirpalas nugarinamas. Gaunama 124,1 g (išeiga 87,1 %) 2-/2-(3-metoksifenoksi)fenil/-1,3-dioksolano riebalinio skysčio.

5

^1H BMR (60 MHz) delta: 3,65 (3H, s), 3,95 (4H, d), 6,12 (1H, s), 6,6-7,6 (8H, m), m.d.

Gautas produktas kitoje stadijoje naudojamas be valymo.

10

32,7 g (0,12 mol) 2-/2-(3-metoksifenoksi)fenil/-1,3-dioksolano 19 valandų maišoma 95 ml vandens ir 5 ml koncentruotos druskos rūgšties mišinyje aplinkos temperatūroje. Po to mišinys du kartus ekstrahuojamas eteriu po 60 ml, eteriniai ekstraktai sujungiami ir praplaunami 30 ml sotaus vandeninio natrio bikarbonato tirpalu, tris kartus vandeniu (po 30 ml) ir 30 ml surymo. Gautas tirpalas išdžiovinamas, filtruojamas ir koncentruojamas, gaunant 26,17 g (išeiga 95,4 %) pakankamai švaraus 2-(3-metoksi-fenoksi)benzaldehido (A) riebalinio skysčio. Gaunamas produktas kitoje stadijoje naudojamas be valymo. Analizavimui pavyzdys išvalomas chromatografiškai (eliuentas: eterio ir heksano mišinys). Gaunamas gintaro spalvos riebalinis skystis.

25

^1H BMR (90 MHz) delta: 3,79 (3H, s), 6,58-7,97 (8H, m), 10,49 (1H, d), m.d.

IR_{maks} (plėvelė): 1691, 1599 cm^{-1} .

30

25,0 g (0,109 mol) 2-(3-metoksifenoksi)-benzaldehido, 13,64 g (0,11 mol) metil-metiltiomethylsulfoksido, 8,0 ml 30 % benziltrimetilamonio hidroksido tirpalo metanolyje ir 150 ml THF mišinys 45 min. maišomas, virinant su grįžtamu šaldytuvu. Susidaręs tirpalas sausai išgarinamas, o liekana chromatografuojama (eliuentas: eterio ir heksano mišinys). Gaunama 27,67 g (75,3 % išeiga)

35

sulfoksido (B), gintaro spalvos dervos. ^1H BMR (60 MHz) delta: 2,2 (3H, s), 2,55 (3H, s) 3,65 (3H, s), 6,35-8,15 (9H, m) m.d.

- 5 20 ml acetilchlorido per 15 minučių sulašinama į 200 ml absoliutaus metanolio, šaldant mišinį vandens vonioje ir palaikant 20-25°C temperatūrą. Po to į mišinį viena porcija pridedama 27,67 g (0,083 mol) sulfoksido (B) tirpalo 40 ml metanolio, o susidaręs tirpalas maišomas
- 10 18 valandų aplinkos temperatūroje. Metanolio tirpalas sausai išgarinamas pažemintame slėgyje, o 22,78 g likusios rudos spalvos dervos ištirpinama 200 ml eterio. Eterinis tirpalas praplaunamas sočiu vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu, nufiltruojamas nedidelis kiekis
- 15 netirpios medžiagos, o eterinis tirpalas sausai išgarinamas. Liekana chromatografuojama (eliuentas: eterio ir heksano mišinys). Gaunama 15,62 (69,3 % išeiga) 2-(3-metoksifenoksi)-fenilacetato (C), klampaus riebalinio skysčio.
- 20 ^1H BMR (60 MHz) delta: 3,5 (3H, s), 3,59 (2H, s), 3,63 (3H, s), 6,35-7,32 (8H, m) m.d.
- 25 12,89 g (0,051 mol) boro tribromido ištirpinama 50 ml dichlormetano ir gautas tirpalas atšaldomas iki 0-5°C. Po to, 1 valandą maišant, į šį tirpalą pridedama 70 g (0,026 mol) metil-2-(3-metoksifenoksi)fenilacetato tirpalo 80 ml dichlormetano. 20 minučių maišoma 0-5°C temperatūroje, po to maišomas mišinys sulašinamas į 100 ml absoliutaus metanolio, palaikant 0-5°C temperatūrą. Gautas tirpalas išpilamas į 250 ml vandens, kuriame ištirpinta 12 g natrio bikarbonato, o gautas mišinys ekstrahuojamas 500 ml eterio. Organinė fazė praplaunama vandeniu (3 x 200 ml) ir 150 ml sotaus sūrymo. Po to
- 35 džiovinama ir filtruojama, o eterio tirpalas išgarinamas. Gaunama 6,12 g (92,3 % išeiga) metil-2-(3-oksifenoksi)fenilacetato (D) rudos dervos. Gautas produktas

kitoje stadijoje naudojamas be valymo. Produktą galima išvalyti chromatografiškai (eliuentas: eterio ir hek- sano mišinys), gaunant labai švarų aukso spalvos rie- balinį skystį, kuris, laikomas ore, greitai tamsėja.

5

Metil-2-(3-oksifenoksi)fenilacetatą (D) galima gauti ir kitu būdu:

10 30 g (0,18 mol) 2-chlorfenilacto rūgšties, 48,6 g (0,34 mol) kalio karbonato ir 43,5 g (0,35 mol) 3-me- toksifenolio mišinys maišomas ir virinamas 140°C tem- peratūroje, dalyvaujant katalitiniam vario (I) chlorido kiekiui. Po 3 valandų GT ir TLC analizės duomenys rodė, kad pradinė rūgštis silpnai sureagavo. Reakcijos mi-
15 šinys atšaldomas (pridedant 5 ml sauso DMF) iki 70°C, kad mišinys perdaug nesutirštėtų, išpilamas į vandenį ir parūgštinamas koncentruota druskos rūgštimi. Gautas mišinys ekstrahuojamas eteriu, o eteriniai ekstraktai sujungiami ir plaunami vandeniu iki neutralios reak-
20 cijos, išdžiovinami ir išgarinami. Gaunamas 3-metok- sifenolio (49 %) ir 2-(3-metoksifenoksi)fenilacto rūgš- ties (41 %) mišinys, rudas judrus riebalinis skystis, kuris kitoje stadijoje naudojamas be valymo.

25 Rudas riebalinis skystis 2,5 valandos virinamas su grižtamu šaldytuvu 70 ml metanolio, į kurią pridėta 2 ml koncentruotos sieros rūgšties. Reakcijos mišiniui lei- džiamas atšalti iki kambario temperatūros, po to jis iš- pilamas į vandenį. Gautas mišinys ekstrahuojamas (X 2)
30 eteriu, eteriniai ekstraktai sujungiami ir praplaunami praskiestu vandeniniu natrio hidroksido tirpalu, o po to vandeniu iki neutralios reakcijos ir išdžiovinami. Išgarinus gauta 34,9 g nešvaraus metil-2-(3-metok- sifenoksi)metilacetato, oranžinio-rudo riebalinio skys-
35 čio (86 % produkto, pagal dujinę chromatografiją). Gau- tas nešvarus produktas sujungiamas su kita 8,2 g tokio pat produkto, gauto tuo pačiu būdu, porcija. Pakar-

totinio molekulinio distiliavimo būdu (50-120°C, esant 4×10^{-2} mbar slėgiui) gaunama 37,1 g išvalyto (švarumo laipsnis 95 %, išeiga apie 60 % nuo 2-chlorfenilacto rūgšties) metil-2-(3-metoksifenoksi)-fenilacetato. Papildomi produkto kiekiai gaunami kitomis operacijomis.

97 g (0,36 mol) metil-2-(3-metoksifenoksi)fenilacetato 8 valandas virinama 110°C temperatūroje su 194 ml bromo vandenilio rūgšties 150 ml acto rūgšties. Mišinys pašildomas kambario temperatūroje per naktį, po to į jį pridedama 100 ml bromo vandenilio rūgšties ir reakcijos mišinys pakaitinamas iki 110°C. 7 valandas mišinys laikomas toje temperatūroje, to pasekoje sureaguoja visos pradinės medžiagos. Reakcijos mišiniui leidžiama atšalti iki kambario temperatūros, po to jis išpilamas į sūrymą ir du kartus ekstrahuojamas dichlormetanu. Dichlormetanas išgarinamas, gaunant riebalinį skystį, kuris 2 valandas virinamas 70°C temperatūroje su 400 ml metanolio ir 2 ml koncentruotos sieros rūgšties. Reakcijos mišiniui leidžiama atšalti iki kambario temperatūros, jis išpilamas į sūrymą ir ekstrahuojamas du kartus dichlormetanu. Ekstraktai sujungiami, praplaunami vandeniu iki neutralios reakcijos, o po to išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami. Gaunama 92,8 g rudo riebalinio skysčio. Po dalies produkto (72,8 g) molekulinio distiliavimo (150°C, 1×10^{-3} mbar), gauta 41,9 g (57 % išeiga nuo metil-2-(3-metoksifenoksi)fenilacetato)metil-2-(3-oksifenoksi)fenilacetato (D), geltono sirupo.

30

^1H BMR (60 MHz) delta: 3,57 (3H, s), 3,63, (2H, s), 5,82 (1H, s), 6,4-7,35 (8H, m) m.d.

IR maks. (plėvelė): 3408, 1713 cm^{-1} .

35

Į 0,558 g (0,023 mol) natrio hidrido 20 ml DMF suspensiją sulašinamas 2,0 g (0,0077 mol) metil-2-(3-oksi-

fenoksi)fenilacetato (D) 10 ml DMF ir 10 g (0,167 mol) metilformamido tirpalas. Mišinys maišomas 45 minutes, po to pridedama 100 ml vandens ir mišinys ekstrahuojamas 50 ml eterio. Vandeninis sluoksnis parūgština-
5 namas druskos rūgštimi iki pH 3 - 4 ir mišinys ekstrahuojamas du kartus eterio porcijomis po 40 ml. Eteriniai ekstraktai sujungiami, praplaunami vandeniu (3 x 30 ml), 30 ml sūrymo, o po to džiovinami. Eteris nugarinamas, o liekana ištirpinama 20 ml DMF, pridedama
10 0,64 g (0,0064 mol) bevandenio kalio karbonato ir 0,55 g (0,0044 mol) dimetilsulfato. Mišinys 1 valandą maišomas aplinkos temperatūroje, po to pridedama 100 ml vandens ir mišinys du kartus ekstrahuojamas eteriu (2 x 40 ml). Eteriniai ekstraktai sujungiami, praplaunami vandeniu
15 (3 x 20 ml) ir 20 ml sūrymo, išdžiovinami, filtruojami, sausai išgarinami, po to chromatografuojami (eliuentas: eterio ir heksano mišinys). Gaunama (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato (E) gintaro spalvos dervos, kuri sutrinama su heksano ir dichlormetano
20 mišiniu, gaunant 0,7 g baltos kietos medžiagos 30 % išeiga nuo metil-2-(3-oksifenoksi)fenilacetato (D), lyd. temp. 115 - 116°C.

Be to, (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)-fenil/-3-metoksipropenoatas (E) gaunamas tokiu būdu:
25

12 g (0.0465 mol) metil-2-(3-oksifenoksi)fenilacetato (D) ir 55,8 g (0,93 mol) metilformiato tirpalas 35 ml sauso DMF per 45 minutes sulašinamas į maišomą (6,696 g
30 50%-nės dispersijos alyvoje, 0,1395 mol, praplautos 40-60 ml petrolio eterio) natrio hidrido suspensija 65 ml sauso DMF. Reakcijos mišinys 2,5 valandos maišomas kambario temperatūroje, išpilamas į 200 ml vandens, parūgštinamas koncentruota druskos rūgštimi iki pH 3 ir
35 po to ekstrahuojamas du kartus eteriu (2 x 200 ml). Organiniai ekstraktai sujungiami, praplaunami sūrymu

(2 x 200 ml), išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant 12,5 g (0,0433 mol) geltono riebalinio skysčio.

5 12,5 g (0,0433 mol) gauto riebalinio skysčio ištirpinama 100 ml sauso DMF ir pridedama 5,98 g (0,0433 mol) kalio karbonato. Mišinys 10 minučių maišomas ir viena porcija pridedama 5,19 g (0,042 mol) dimetilsulfato 10 ml DMF tirpalo. Gautas mišinys maišomas kambario temperatūroje per naktį, išpilamas į 200 ml vandens ir
10 du kartus ekstrahuojamas eteriu (2 x 200 ml). Eteriniai ekstraktai sujungiami, praplaunami sūrymu (3 x 200 ml), išdžiovinami, filtruojami ir išgarinami, gaunant lipnią dervą. Ši kristalizuojama iš dichlormetano-heksano, gaunant 9,54 g (73 %) (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato (E), lyd. temp. 117 -
15 118°C.

¹H BMR (90 MHz) delta: 3,58 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,38
20 (1H, s), 6,39-7,33 (8H, m), 7,4 (1H, s) m.d.

IR maks. (nujolas): 3295, 1672, 1630 cm⁻¹.

1,09 g 0,0033 mol (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)-fenil/-3-metoksipropenoato, 0,57 g (0,0033 mol) benzilo bromido, 0,8 g (0,0053 mol) kalio karbonato ir 15 ml sauso DMF mišinys 3 valandas maišomas aplinkos temperatūroje. Pridedama 50 ml vandens ir mišinys du kartus ekstrahuojamas (2 x 30 ml). Organiniai sluoksniai
25 sujungiami, praplaunami vandeniu (2 x 20 ml), išdžiovinami, filtruojami, o eterinis tirpalas sausai nugarinamas. Liekana chromatografuojama (eliuentas: eterio ir heksano mišinys), gaunant 1,11 g (85 % išeiga) bespalvės junginio (F) dervos.
30

35

¹H BMR (90 MHz) delta: 3,55 (3H, s), 3,7 (3H, s), 4,97 (2H, s), 6,5-7,32 (13H, m), 7,44 (1H, s) m.d.

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

2 Pavyzdys

- 5 (E)-metil-3-metoksi-2-/2-(3-fenilsulfoniloksifenoksi)fenil/propenoato gavimas (Junginys Nr. 51 1 Lentelėje).

0,5 g (0,00166 mol) (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato, gauto pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką, 0,36 g (0,002 mol) benzolsulfonilchlorido ir 10 ml piridino mišinys 3 valandas maišomas 60-70°C temperatūroje. Mišinys atšaldomas iki 25°C, pridėdama 60 ml vandens ir mišinys ekstrahuojamas eteriu (2 x 30 ml). Eteriniai ekstraktai sujungiami, praplaunami 20 ml vandens, 20 ml praskiestos druskos rūgšties, vandeniu (3 x 200 ml) ir 20 ml sotaus natrio chlorido tirpalo. Eterinis tirpalas išdžiovinamas, filtruojamas, koncentruojamas ir chromatografuojamas (eliuentas: chloroformo ir heksano mišinys), gaunant 0,21 g (28,7 % išeiga) bespalvės dervos.

^1H BMR (90 MHz) delta: 3,56 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,52- 7,96 (13H, m), 7,40 (1H, s) m.d.

25 3 Pavyzdys

(E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-(4-nitrofenoksi)fenoksi/phenil)-propenoato gavimas (Junginys Nr. 133 1 lentelėje).

30 1,2 g (0,004 mol) E-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato, gauto pagal 1 pavyzdžio metodiką, 0,68 g (0,008 mol) 4-nitrofluorbenzeno, 1,1 g (0,008 mol) kalio karbonato ir 15 ml DMF mišinys 16 valandų maišomas aplinkos temperatūroje, o po to išpilamas į 80 ml vandens ir ekstrahuojamas eteriu (2 x 30 ml). Organiniai ekstraktai sujungiami, praplaunami vandeniu (3 x 25 ml) ir 25 ml sotaus natrio chlorido tirpalu. Po to

jie išdžiovinami, filtruojami, koncentruojami ir chromatografuojami (eliuentas: chloroformo ir heksano mišinys), gaunant 0,93 g (55,2 % išeiga) gintaro spalvos dervos.

5

^1H BMR (90 MHz) delta: 3,55 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,67- 8,41 (12H, m), 7,44 (1H, s) m.d.

4 Pavyzdys .

10

(E)-metil-2-(2-/3-(4-fluorfenoksi)fenoksi/fenil)-3-metoksi-propenoato gavimas (Junginys Nr. 124 1 lenteleje).

15

1,0 g (0,0033 mol) (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)-fenil-3-metoksipropenoato, gauto pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką, 2,63 g (0,0069 mol) bis-(4-fluorfenil)jodonio bromido, 0,5 ml trietilamino, 0,5 g vario miltelių ir 15 ml abs. metanolio mišinys 6 valandas virinamas su grįžtamu šaldytuvu. Po to pridedama 1 g (0,0069 mol). (4-fluorfenil)jodonio bromido ir mišinys 3 valandas maišomas, virinant su grįžtamu šaldytuvu. Mišinys atšaldomas ir filtruojamas, į filtratą pridedama 80 ml vandens ir mišinys ekstrahuojamas eteriu (2 x 30 ml). Eteriniai ekstraktai sujungiami, praplaujami vandeniu (3 x 15 ml) ir 15 ml sūrymo. Po to džiovinama ir filtruojama, o eterinis tirpalas koncentruojamas, gaunant 0,16 g (12,3 % išeiga) gintaro spalvos dervos.

25

30

^1H BMR (60 MHz) delta: 3,42 (3H, s), 3,51 (3H, s), 6,35- 7,30, (12H, m), 7,35 (1H, s) m.d.

IR maks (plėvelė): 1710, 1641 cm^{-1} .

35

5 Pavyzdys

(E)-metil-2-/2-(3-benzoiloksifenoksi)fenil/-3-metoksi-propenoato gavimas (Junginys Nr. 40 1 lentelėje).

5

0,5 g (0,00166 mol) (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)-fenil/-3-metoksipropenoato, gauto pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką, 0,26 g (0,00185 mol) benzoilo chlorido, 0,23 g (0,00166 mol) kalio karbonato ir 10 ml DMF 1,5 valandos maišoma aplinkos temperatūroje. Į mišinį pridedama 0,26 g (0,00166 mol) benzoilo chlorido ir 0,23 g (0,00166 mol) kalio karbonato ir mišinys 16 valandų maišomas aplinkos temperatūroje. Pridedama 80 ml vandens ir mišinys ekstrahuojamas eteriu (2 x 40 ml). 15 Eteriniai ekstraktai sujungiami, praplaunami vandeniu (3 x 20 ml) ir 20 ml sūrymo, po to išdžiovinami, filtruojami, koncentruojami ir chromatografuojami (eliuentas: eterio ir heksano mišinys), gaunant baltą kietą medžiagą. Medžiaga perkristalinama iš vandeninio metanolio, gaunant 0,32 g (47,7 % išeiga) švaraus balto kieto junginio, lyd. temp. 94-95°C.

20

^1H BMR (90 MHz) delta: 3,62 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,76- 8,38 (13H, m), 7,46 (1H, s) m.d.

25

IR maks. (nujolas): 1741, 1698, 1627 cm^{-1} .

6 Pavyzdys

30 (E,E)-metil-2-/2-(3-/4-chlorofenilazo/-4-hidroksifenoksi)-fenil/-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys Nr. 282 1 lentelėje).

35

2,5 ml 1 M druskos rūgšties pridedama į 6,64 ml 0,25 M vandeninį 3-chloranilino hidrochlorido tirpalą ir mišinys atšaldomas žemiau 10°C. Į mišinį sulašinama 3,32 ml 0,5 M vandeninio natrio nitrito tirpalo ir 10 minučių

maišoma, esant temperatūrai žemiau 10°C. Gautas 3-chlor-benzoldiazonio chlorido tirpalas sulašinamas į maišomą 0,5 g (0,00166 mol) (E)-metil-2-/2-(4-oksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato (gauto pagal 1 pavyzdys ap-
5 rašytą metodiką 3-oksi-junginiui gauti), 16,6 ml 0,1 M vandeninio natrio hidroksido ir 30 ml acetono mišinį. Tuo pat metu pastoviai pridedama vandeninio natrio chlorido tirpalo išlaikant pH 8 - 10 ribose ir temperatūra palaikoma žemiau 10°C. Mišinys 20 minučių mai-
10 šomas, po to ekstrahuojamas eteriu (2 x 40 ml). Eteriniai ekstraktai sujungiami, praplaunami vandeniu (3 x 15 ml) ir 15 ml sūrymo, po to išdžiovinami, filtruojami, koncentruojami ir chromatografuojami (eliuentas: eterio ir heksano mišinys), gaunant kietą
15 oranžinės spalvos medžiagą. Perkristalinama iš heksano ir dichlormetano mišinio, gaunant 99,3 mg (13,6 % išeiga) švaraus junginio, lyd. temp. 143-144°C.

7 Pavyzdys

20 (E)-metil-2-/2-(3-/3-metoksifenoksi/fenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys Nr. 129 1 lentelėje).

25 Į maišomą 0,61 g natrio tirpalą 10 ml metanolio viena porcija pridedama 4,34 g rezorcinolio. Gautas mišinys 0,5 valandos maišomas kambario temperatūroje, o metanolio perteklius pašalinamas vakuume. Į gautą oranžinį riebalinį skystį pridedama 6,6 ml piridino, 14,74 g
30 3-bromanizolo ir 192 mg vario chlorido. Mišinys 66 valandas maišomas 125°C temperatūroje. Mišinys atšaldomas ir po to išpilamas į praskiestą druskos rūgštį ir ekstrahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai dar kartą ekstrahuojami praskiestu vandeniniu natrio hidroksidu
35 ir šie vandeniniai ekstraktai parūgštinami praskiesta druskos rūgštimi ir ekstrahuojami eteriu. Gauti eteriniai ekstraktai praplaunami vandeniu ir sūrymu, po to

išdžiovinami ir koncentruojami, gaunant 3,72 g raudonos spalvos riebalinio skysčio. Šis skystis distiliuojamas (170°C krosnies temperatūroje, slėgis 0,05 mmHg), gaunant 1,71 g 3-(3-metoksifenoksi)fenolio, tiršto gelsvo riebalinio skysčio.

^1H BMR delta: 3,78 (3H, s), 4,93 (1H, s) m.d.

Į maišomą 0,18 g natrio tirpalą 4 ml metanolio pridedama 1,70 g 3-(3-metoksifenoksi)fenolio viena porcija. Gautas mišinys 0,5 valandos maišomas kambario temperatūroje, o metanolio perteklius pašalinamas pažemintame slėgyje. Į likusią oranžinės spalvos riebalinį skystį pridedama 0,85 g 0-bromfenilacto rūgšties ir 40 mg vario chlorido ir reakcijos mišinys 1 valandą maišomas 130°C temperatūroje. Po to papildomai pridedama 0,4 g 0-bromfenilacto rūgšties ir 0,13 g natrio etoksido ir mišinys toliau 3 valandas maišomas 130°C temperatūroje, po to atšaldomas, parūgštinamas praskiesta druskos rūgštimi ir ekstrahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai praplaunami vandeniu ir sūrymu, po to išdžiovinami ir koncentruojami, gaunant 3,12 g raudonos spalvos riebalinio skysčio, turinčio 2-/3-(3-metoksifenoksi)-fenoksi/fenilacto rūgšties. Į šią nešvarią rūgštį (3,12 g) pridedama 40 ml metanolio ir 3 lašai koncentruotos sieros rūgšties. Šis reakcijos mišinys 1 valandą maišomas 90°C temperatūroje, po to atšaldomas, išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai praplaunami praskiestu vandeniniu natrio hidroksidu, vandeniu ir sūrymu, po to išdžiovinami ir koncentruojami, gaunant 1,33 g geltonos spalvos riebalinio skysčio. Šis riebalinis skystis distiliuojamas (krosnies temperatūra 160°C, slėgis 0,07 mm Hg), gaunant 1,03 g (36 % išeiga, nuo 3-(3-metoksifenoksi)fenolio) metil 2-/3-(3-metoksifenoksi)fenoksi/ fenilacetato.

^1H BMR delta: 3,62 (3H, s), 3,68 (2H, s), 3,78 (3H, s) m.d.

1,00 g metil-2-/3-(3-metoksifenoksi)fenoksi/fenilacetato ir 3,34 ml metilformiato 1 ml DMF mišinys per 10 minučių sulašinamas į maišomą 0,13 g natrio hidrido suspensiją 10 ml DMF, atšaldytą ledu žemiau 10°C temperatūros (vyko dujų išsiskyrimas). Po to reakcijos mišinys 2 valandas maišomas kambario temperatūroje, išpilamas į vandenį, parūgštinamas praskiesta druskos rūgštimi, o po to ekstrahuojamas eteriu. Ekstraktai praplaunami vandeniu, išdžiovinami ir koncentruojami, gaunant 1,09 g geltonos spalvos riebalinio skysčio. Į maišomą geltonos spalvos riebalinį skystį 20 ml DMF pridama 0,76 g kalio karbonato ir 0,33 g dimetilsulfato ir gautas mišinys 2,5 valandas maišomas, išpilamas į vandenį ir po to ekstrahuojamas eteriu. Ekstraktai praplaunami vandeniu, išdžiovinami, koncentruojami ir chromatografuojami (eliuentas: eterio ir benzino mišinys), gaunant 0,61 g (5,5 % išeiga nuo metil-2-/3-(3-metoksifenoksi)-fenoksi/fenilacetato/ bespalvio klampaus riebalinio skysčio.

^1H BMR delta: 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,55-6,72 (5 H, m), 6,97 (1H, d), 7,10-7,30 (6H, m), 7,48 (1H, s) m.d.

IR maks (nujolas) 1713, 1638 cm^{-1} .

30 8 Pavyzdys

(E)-metil-3-metoksi-2-/2-(3-/fenoksimetil/fenoksi)fenil/propenoato gavimas (Junginys Nr. 21 1 lentelėje).

35 0,50 g (E)-metil-3-metoksi-2-/2-(3-metilfenoksi)fenil/propenoato (gauto iš 3-metilfenolio ir 2-brombenzaldehido pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką) ir 0,30 g

N-bromsukcinimido 4,5 valandos virinama su grįžtamu šaldytuvu 25 ml anglies tetrachlorido, esant pėdsakams azobisisobutironitrilo (AIBN), kas 1,5 valandos pridedant AIBN pėdsakus. Reakcija kontroliuojama dujinės chromatografijos būdu. Reakcijos mišinys paliekamas per naktį, po to pridedami AIBN pėdsakai ir virinimas tęsiamas tol, kol GS rodo, kad sureagavo beveik visa pradinė medžiaga (1 valandą). Reakcijos mišinys filtruojamas per celitą, praplaunamas vandeniu ir išgarinamas, gaunant 0,69 g gelsvos dervos. Dujinė chromatografija ir BMR parodė, kad dervos sudėtis tokia: 80 % (E)-metil-2-/2-(3-brommetilfenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato, 11 % atitinkamo dibrommetilo junginio ir 8 % propenoato, nesureagavusios pradinės medžiagos.

¹H BMR duomenys pagrindiniam komponentui: 3,61 (3H, s), 3,77 (3H, s), 4,42 (2H, s), 6,90-7,40 (3H, m), 7,48 (1H, s), m.d.

Gauta medžiaga toliau naudojama be valymo.

Dalis nešvarios medžiagos 0,42 g (80 % koncentracija) maišoma su 0,105 g fenolio 0,077 g kalio karbonato 20 ml DMF ir 1 valandą virinama 60°C temperatūroje. Mišinys paliekamas per naktį kambario temperatūroje, po to vėl virinamas 1 valandą 60°C temperatūroje, atšaldomas, išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas etilo acetatu. Organinė frakcija praplaunama vandeniu, išdžiovinama ir išgarinama, gaunant 0,42 g gelsvo riebalinio skysčio. Produktas išvalomas labai efektyvia skysta chromatografija, išplaunant benzino ir etilo acetato mišiniu (3:1). Gaunama 0,13 g bespalvės dervos, kurioje 20 % sudaro (E)-metil-2-/2-(3-dibrommetilfenoksi)fenil/-3-metoksipropenoatas.

35

^1H BMR, junginio pagal pavadinimą duomenys: delta: 3,58 (3H, s), 3,70 (3H, s), 4,98 (2H, s), 6,88-7,36 (s), (13H, m), 7,46 (1H, s) m.d.

5 9 Pavyzdys

(E)-metil-2-/2(2-acetil-5-fenoksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato ir (E)-metil-2-/2-(4-acetil-3-fenoksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys Nr. 366 ir Nr. 365 1 lentelėje).

Metil 2-(3-fenoksifenoksi)fenilacetatas gautas iš 3-fenoksifenolio ir 2-brombenzaldehido pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką metil 2-(3-metoksifenoksi)fenilacetatui gauti. Gautas produktas paverstas (E)-metil-3-metoksi-2-(3-fenoksifenoksi)fenil/ propenoatu ^1H BMR (250 MHz) 3,61 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,68-7,35 (13H, m), 7,48 (1H, s) m.d./, naudojant natrio hidridą ir metilformiatą, o po to kalio karbonatą ir dimeilsulfatą pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką (E)-metil 2-/2-(3-oksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoatui gauti, tik šiuo atveju naudojami 2 ekvivalentai natrio hidrido.

I maišomą 0,722 g (1,92 mol) (E)-metil-3-metoksi-2-/2-(3-fenoksifenoksi)fenil/ propenoato tirpalą 20 ml sauso dichlormetano 0-5°C temperatūroje pridedama 0,512 g (3,84 mmol) aliuminio chlorido miltelių. Į šį tirpalą per 10 minučių sulašinama 0,151 g (1,92 mol) acetilchlorido 3 ml sauso dichlormetano ir gautas mišinys maišomas per naktį, leidžiant mišiniui sušilti iki aplinkos temperatūros. Reakcijos mišinys praskiedžiamas 125 ml. eterio ir praplaunamas du kartus 2N druskos rūgštimi, 10 % vandeniniu natrio karbonato tirpalu ir vandeniui. Tirpiklis nudistiliuojamas, o liekana išvaloma fleš-chromatografijos būdu (eliuentas: eterio ir benzino mišinys), gaunant 0,424 g bespalvės dervos,

- dviejų junginių mišinį (apytikslis junginių santykis 3:1, o junginiai neišskirti į atskirus komponentus. Dalis šios dervos (0,400 g) atskiriama didelio efektyvumo skysčių chromatografija per silikagelį (eluentas: heksano, dichlormetano ir metil tret-butilo eterio mišinys (70:25:5). Gaunama (I) 0,179 g regioizomero A, kuris išėjo pirmas ir yra didžiausias mišinio komponentas (balta kristalinė medžiaga, lyd. temp. 90-92°C).
- 10 ^1H BMR (250 MHz) delta: 2,52 (3H, s), 3,56 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,48 (1H, d), 6,64 (1H, k), 6,9-7,4 (9H, m), 7,43 (1H, s), 7,84 (1H, d) m.d.
- 15 ir (II) 0,061 g regioizomero B (5 % regioizomero A priemaišų), kuris išėjo antras ir yra mažesnis mišinio komponentas (balta kristalinė medžiaga, lyd. temp. 82-85°C).
- 20 ^1H BMR (250 MHz): delta 2,51 (3H, s), 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,45 (1H, d), 6,59 (1H, k), 6,9-7,4 (9H, m), 7,48 (1H, s), 7,82 (1H, d) m.d.
- 10 Pavyzdys
- 25 (E)-metil-3-metoksi-2-/2-(3-pirimidin-2-iloksifenoksi)fenil/-propenoato gavimas (Junginys Nr. 22 2 lėte).
- 30 0,5 g (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)fenil/-3-metoksi-propenoato (gauto pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką), 0,46 g kalio karbonato, 0,23 g 2-chlor-pirimidino ir 0,01 g vario chlorido 15 ml DMF mišinys 4 valandas virinamas su grįžtamu šaldytuvu. Mišinys atšaldomas, išpilamas į vandenį ir filtruojamas. Filtratas ekstrahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai sujungiami, praplaunami vandeniu ir sūrymu, išdžiovinami, koncent-
- 35

ruojami ir chromatografuojami (eliuentas: eterio ir heksano mišinys), gaunant 0,26 g dervos (41 % išeiga).

IR (plėvelė): 1707, 1633 cm^{-1} .

5

^1H BMR (90 MHz): delta: 3,54 (3H, s), 3,68 (3H, s), 6,74-7,34 (9H, m), 7,38 (1H, s), 8,28 (2H, d) m.d.

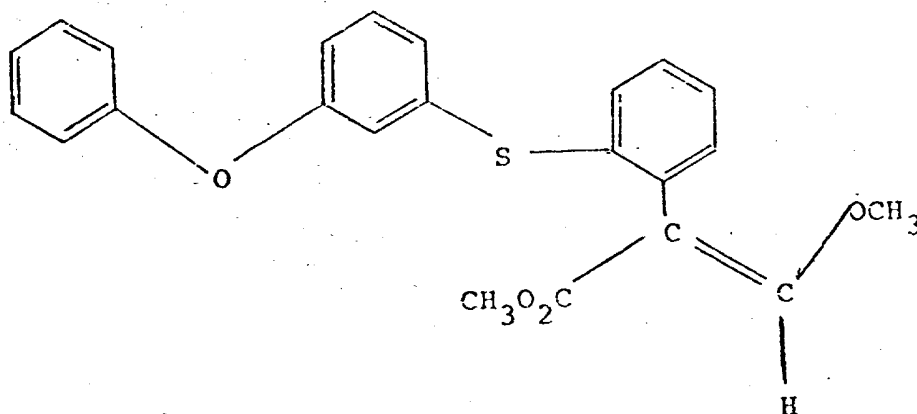
11 Pavyzdys

10

(E)-metil-3-metoksi-2-/2-(3-fenoksifeniltio)fenil/propenoato gavimas (Junginys Nr. 446 3 lentelė).

15

20



25 2-Merkaptofenilacto rūgštis gaunama pagal metodą, aprašytą cheminėje literatūroje (žiūrėti D. Papa et al, J. Org. Chem., 1949, 24 723, R.H. Glauert ir F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1952, 2127 ir jų nuorodas). Į maišomą 0,8 g natrio hidroksido 10 ml metanolio tirpalą
30 pridedama 1,68 g 2-merkaptafenilacto rūgšties (palyginti D. C. Atkinson et al, J. Med. Chem., 1983, 26, 1361). Susidaręs oranžinis tirpalas 90 minučių maišomas kambario temperatūroje, po to koncentruojamas pažemintame slėgyje, pašalinant likusį metanolį acetropinio distiliavimo su toluenu būdu. Gaunama kieta geltona medžiaga. Į maišomą šio geltono produkto tirpalą
35 20 ml DMF pridedama 0,2 g vario chlorido ir 2,49 g

3, fenoksibrombenzeno tirpalo (gauto iš 3-fenoksifenolio ir trifenilfosfino dibromido pagal J. P. Schaefer et al, Org. Synth., Coll. Vol. 5, 142) 10 ml DMF. Susidaręs mišinys $1\frac{3}{4}$ valandos virinamas 95°C temperatūroje, 2 valandas 125°C temperatūroje ir po to 2 valandas virinamas grįžtamam šaldytuvu. Reakcijos mišinys atšaldomas, po to išpilamas į vandeninį natrio hidroksidą ir po to tris kartus praplaunamas eteriu. Vandeninis tirpalas parūgštinamas koncentruota druskos rūgštimi ir tris kartus ekstrahuojamas eteriu. Šie ekstraktai praplaunami vandeniu, išdžiovinami ir koncentruojami, gaunant 2,2 g tamsiai raudonos spalvos riebalinio skysčio, kuriame daugiausia buvo 2-(3-fenoksifeniltio)-fenilacto rūgšties. Šis riebalinis skystis 20 ml metanolio supilamas į rūgštų metanolį (gautą atsargiai veikiant 30 ml metanolio 3,5 ml acetylchlorido), o susidaręs mišinys 90 minučių maišomas kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys koncentruojamas, o nuosėdos padalijamos eteriu ir vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu. Organinis sluoksnis atskiriamas ir praplaunamas 2 kartus vandeniniu natrio hidroksido tirpalu ir tris kartus vandeniu, po to išdžiovinamas ir koncentruojamas, gaunant 2,06 g nešvaraus metil-2-(3-fenoksifeniltio) fenilacetato, tamsiai raudono riebalinio skysčio.

IR maks. (plėvelė): 1740 cm^{-1} , 94 % grynumo (nustatyto dujine chromatografija).

Nešvarus metil-2-(3-fenoksifeniltio)fenilacetatas paverčiamas junginiu pagal pavadinimą (53 % išeiga) dviem pakopomis, aprašytomis 7 pavyzdyje, paverčiant metil-2-/3-(3-metoksifenoksifenoksi/fenilacetatą (E)-metil-2-/2-(3-/3-metoksifenoksi)fenoksi)fenil-/3-metoksipropenoatu, tai yra formijuojant metilformatu ir natrio hidridu, o po to O-metilinant dimetilsulfatu ir kalio karbonatu. Gaunama oranžinės spalvos derva (98 %

švarios medžiagos nustačius dujinės chromatografijos būdu) kuri stovint išsikristalino. Lyd. temp. 48-51,5°C.

5 IR maks. (plėvelė): 1710 ir 1632 cm^{-1} .

^1H BMR (270 MHz): delta 3,62 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,78 (1H, dd), 6,88-7,00 (4H, m), 7,05-7,36 (7H, m), 7,42 (1H, d), 7,48 (1H, s) m.d.

10

12 Pavyzdys

(E)-metil-2-/2-(3-pirimidin-2-iloksifeniltio)fenil/-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys Nr. 22 4 lentelėje).

15

Natrio 3-metoksitiofenolio druskos (gautos 2,8 g 3-metoksitiofenolio veikiant 0,8 g natrio hidroksido 20 ml metanolio, po to sausai išgarinant), 4,3 g 2-bromfenilacto rūgšties ir 0,4 g vario (I) chlorido 25 ml sauso DMF mišinys virinamas grįžtamu šaldytuvu per naktį. Reakcijos mišinys atšaldomas, išpilamas į vandenį ir parūgštinamas praskiesta druskos rūgštimi. Vandeninis mišinys ekstrahuojamas eteriu (x 3), o 25 eteriniai ekstraktai sujungiami ir ekstrahuojami du kartus praskiestu natrio hidroksido tirpalu. Vandeniniai hidroksidiniai ekstraktai sujungiami praskiesta druskos rūgštimi ir perekstrahuojami eteriu 3 kartus. Eteriniai ekstraktai sujungiami, tris kartus 30 praplaunami vandeniu, išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 3,5 g (96,8 %, nustačius dujinės chromatografijos būdu) oranžinės spalvos riebalinio skysčio. Gautas riebalinis skystis veikiamas per naktį kambario temperatūroje rūgštiniu metanolio. Apdorojus reakcijos 35 mišinį įprastu būdu, gaunama 2,9 g (91 %, nustačius dujinės chromatografijos būdu) metil-2-(3-metoksife-

niltio)fenilacetato, geltono skysčio, kuris kitoje stadijoje naudojamas be valymo.

¹H BMR delta: 3,64 (3H, s), 3,74 (3H, s), 3,86 (2H, s)
5 m.d.

IR maks. (plėvelė): 1739 cm⁻¹.

0,86 g metil-2-(3-metoksifeniltio)fenilacetato ir 2,08 g
10 (perteklius) piridinio hidroklorido 3 valandas virinama 200°C temperatūroje azoto atmosferoje. Po to reakcijos mišinys atšaldomas ir padalijamas praskiesta druskos rūgštimi ir etilacetatu. Rūgštus vandeninis sluoksnis du kartus ekstrahuojamas etilacetatu, organiniai sluoksniai sujungiami ir tris kartus ekstrahuojami praskiestu natrio hidroksidu. Sujungti šarminiai ekstraktai parūgštinami konc. druskos rūgštimi ir tris kartus ekstrahuojami etilacetatu. Organiniai ekstraktai sujungiami ir praplaunami tris kartus vandeniui, išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 0,64 g beveik baltos spalvos kietos medžiagos. Ši medžiaga
20 veikiama metanoliniu vandenilio chloridu standartinėmis sąlygomis, gaunant 0,44 g metil-2-(3-oksifeniltio)fenilacetato (švarumo laipsnis 90,5 %, nustatytas dujinės chromatografijos būdu), raudonos spalvos riebalinio
25 skysčio, kuris kitoje stadijoje naudojamas be valymo.

IR maks.: 3394, 1738 cm⁻¹.

0,44 g nešvaraus metil-2-(3-oksifeniltio)fenilacetato
30 ir 1,92 ml metilformiato tirpalas 2 ml sauso DMF sulašinamas į maišomą 0,21 g natrio hidrido suspensiją (5,5 % dispersiją alyvoje, praplauta petrolio eteriu), 3 ml sauso DMF 0-5°C temperatūroje. Po 15 minučių mišiniui leidžiama sušilti iki kambario temperatūros.
35 Šioje temperatūroje reakcijos mišinys laikomas 2,5 valandas, po to išpilamas į vandenį, parūgštinamas konc.

- druskos rūgštimi ir ekstrahuojamas tris kartus eteriu. Sujungti eteriniai ekstraktai tris kartus praplaunami vandeniu, išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 0,49 g raudonos spalvos dervos. Raudona derva ištirpinama 5 ml
- 5 DMF ir atšaldoma iki 0°C. Į gautą tirpalą pridedama 0,132 g kalio karbonato, o po to sulašinama 0,111 g dimetilsulfato tirpalas DMF. Reakcijos mišinys 4,5 valandos maišomas, po to išpilamas į vandenį ir tris kartus ekstrahuojamas eteriu. Sujungti eteriniai ekstraktai tris kartus praplaunami vandeniu, išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 0,45 g metil 2-/2-(3-oksifeniltio)fenil/-3-metoksipropenoato, raudonos spalvos dervos.
- 10
- 15 IR maks. 3240, 1709, 1665 cm^{-1} ; M^+316
- ^1H BMR delta: 3,65 (3H, s), 3,76 (3H, s), 7,47 (1H, s) m.d.
- 20 0,4 g nešvaraus (E)-metil-2-/2-(3-oksifeniltio)fenil/-3-metoksi-propenoato veikiamo 0,45 g 2-chlorpirimidino ir 0,17 g kalio karbonato 10 ml sauso DMF azoto atm., esant 80-90°C. Reakcijos mišinio dujinės chromatografijos analizės duomenys po 4,5 valandos rodė, kad susidarė vienas produktas. Reakcijos mišinys atšaldomas,
- 25 išpilamas į vandenį ir keturis kartus ekstrahuojamas eteriu. Sujungti geltonos spalvos eteriniai ekstraktai du kartus praplaunami vandeniu, išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 0,39 g oranžinės spalvos dervos. Derva išvaloma chromatografijos būdu (eliuentas: eteris) gaunant 0,34 g oranžinės spalvos klampios dervos.
- 30
- IR maks. 1706, 1632 cm^{-1} .
- 35 ^1H BMR delta: 3,64 (3H, s), 3.75 (3H, s); 6,97-7,06 (3H, m), 7,08-7,12 (1H, d) 7,25-7,35 (4H, m), 7,46-7,48 (1H, d), 7,49 (1H, s); 8,53-8,56 (2H, d) m.d.

13 Pavyzdys

(E)-metil-2-/2-(3-feniltiofenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys Nr. 1 1 lentelėje).

5

2,02 g (0,01 mol) 3-oksidifenilsulfido, 1,35 g (0,005 mol) (E)-metil-2-(2-bromfenil)-3-metoksipropenoato (gauto iš metil O-bromfenilacetato, metilformiato ir natrio hidrido, po to kalio karbonato ir dimetilsulfato dviem stadijomis, paverčiant analogiškai pagal 7 pavyzdyje aprašytą metodiką), 0,69 g (0,005 mol) bevandenio kalio karbonato sumaišoma su katalitiniu vario chlorido kiekiu, pakaitinama iki 175°C temperatūros ir maišant 10 valandų virinama. Po to mišinys atšaldomas iki aplinkos temperatūros ir ištirpinamas 50 ml DMF. Gautas tirpalas išpilamas į 100 ml vandens, o gauta emulsija ekstrahuojama eteriu (2 x 100 ml). Eteriniai ekstraktai sujungiami, praplaunami vandeniu (2 x 100 ml), 2M natrio hidroksido tirpalu (2 x 100 ml) ir vėl vandeniu (2 x 100 ml). Gautas eterinis tirpalas išdžiovinamas, filtruojamas ir sausai išgarinamas pažemintame slėgyje. Liekana išvaloma chromatografiškai (eliuentas: heksanas ir chloroformas), gaunant 0,83 g klampaus riebalinio skysčio.

25

¹H BMR (60 MHz) delta: 3,52 (3H, s), 3,64 (3H, s), 6,5-7,3 (13H, m), 7,42 (1H, s) m.d.

14 Pavyzdys

30

(E)-metil-2-/2-(3-feniltiofenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato -S,S-dioksido gavimas (Junginys Nr. 3 1 lentelėje).

35

3,66 g (0,0156 mol) 3-oksidifenilsulfono, 1,5 g (0,0055 mol) (E)-metil 2-(2-bromfenil)-3-metoksipropenoato (gauto pagal 13 pavyzdyje aprašytą metodiką) ir 1,1 g (0,0079 mol)

- bevandensio kalio karbonato sumaišoma su katalitiniu vario chlorido ir vario bronzos kiekiu. Mišinys 10 valandų virinamas 170°C temperatūroje azoto atmosferoje. Po to lydalas atšaldomas iki aplinkos temperatūros, o
- 5 liekana ištirpinama 50 ml DMF. Gautas tirpalas praskiedžiamas 100 ml eterio ir tirpalas filtruojamas, pašalinant neorganines druskas. Tirpalas praplaunamas 100 ml vandens, 2M natrio hidroksido tirpalu (2 x 100 ml), 100 ml vandens ir 100 ml sūrymo. Eterinis tirpalas
- 10 išdžiovinamas, filtruojamas ir sausai išgarinamas pažemintame slėgyje. Likutis chromatografuojamas (eliuentas: heksanas ir chloroformas), gaunant 0,66 g junginio.
- 15 ¹H BMR (60 MHz) delta: 3,46 (3H, s), 3,57 (3H, s), 6,6-8,0 (14H, m) m.d.
- 15 Pavyzdys
- 20 (E)-metil-2-/2-(3-anilinfenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys Nr. 4, 1 lentelėje).
- 25 1,365 g (0,0074 mol) 3-oksifenilamino, 1 g (0,0037 mol) (E)-metil-2-(2-bromfenil)-3-metoksipropenoato (gauto pagal 13 pavyzdyje aprašytą metodiką) ir 0,517 g (0,0037 mol) bevandenio kalio karbonato sumaišoma su katalitiniu vario chlorido ir vario bronzos kiekiu. Mišinys 9 valandas virinamas 170°C temperatūroje, po to atšaldomas ir ištirpinamas 20 ml DMF. Po to šis tirpalas padalijamas eteriu ir vandeniu. Eterinis sluoksnis praplaunamas vandeniu (2 x 100 ml), po to 1M natrio hidroksido tirpalu (2 x 100 ml). Po to tirpalas išdžiovinamas, filtruojamas ir sausai išgarinamas pažemintame slėgyje. Devos pavidalo liekanos išvalomos
- 30 chromatografiškai (eliuentas: heksanas ir dichlormetanas), gaunant 0,40 g junginio.
- 35

^1H BMR (60 MHz) delta: 3,57 (3H, s), 3,67 (3H, s), 5,75 (1H, brs), 6,3-7,4 (13H, m), 7,44 (1H, s) m.d.

16 Pavyzdys

5

(E)-metil-2-/2-(3-N-metilanilinofenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys Nr. 5 1 lentelėje).

10 300 mg natrio hidrido (0,01 mol, 80 %-nės dispersijos alyvoje) praplaunama heksanu (2 x 50 ml) alyvai pašalinti. Po to hidridas suspenduojamas 10 ml sauso DMF. Į šią suspensiją pridedamas 290 mg (E)-metil 2-/2-(3-anilinofenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato (gauto pagal 15 pavyzdyje aprašytą metodiką) tirpalo 10 ml sauso DMF

15 tokiu greičiu, kad vienodai išsiskirtų dujų burbuliukai. Pasibaigus dujų išsiskyrimui, mišinys 15 minučių maišomas, o po to per 5 minutes pridedama 2 ml jodometano (didelis perteklius). Maišoma dar 30 minučių, po to suspensija atsargiai praskiedžiama 50 ml vandens. Vandeninė emulsija du kartus ekstrahuojama eteriu (po 50 ml). Eteriniai ekstraktai praplaunami vandeniu (2 x 50 ml), išdžiovinami, filtruojami ir sausai išgarinami pažemintame slėgyje. Gaunama 211 mg klampaus riebalinio skysčio.

25

^1H BMR (60 MHz) delta: 3,20 (3H, s), 3,54 (3H, s), 3,65 (3H, s), 6,3-7,4 (13H, m), 7,44 (1H, s) m.d.

17 Pavyzdys

30

(E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3(alfa-oksibenzil)fenoksi/-fenil) propenoato gavimas (Junginys Nr. 380 1 lentelėje).

35

Smulkiai sumalama 31,0 g 3-oksibenzilo alkoholio ir sumaišoma su 34,6 g kalio karbonato, 26,9 g 2-bromfenilacto rūgšties ir vario chlorido (pilna lopetėlė)

azoto atmosferoje. Mišinys pakaitinamas iki 140°C ir 3,5 valandos energingai maišomas. Į maišomą lydalą pridedama 60 ml DMF, tirpalas atšaldomas, išpilamas į vandenį ir parūgštinamas praskiesta druskos rūgštimi. 5 Vandeninis sluoksnis ekstrahuojamas eteriu, o eteriniai ekstraktai praplaunami vandeniu, išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 42,03 g 2-(3-oksimetilfenoksi)-fenilacto rūgšties, rudos spalvos riebalinio skysčio, kuris toliau naudojamas be valymo.

10

41,0 g nešvarios rūgšties 3,5 valandos virinama su grižtamu šaldytuvu 600 ml metanolio, turinčio 2,5 ml koncentruotos sieros rūgšties. Metanolis nugarinamas, o likutis ištirpinamas etilo acetate, praplaunamas 15 praskiestu vand. natrio hidroksidu, o po to vandeniu, išdžiovinamas ir išgarinamas, gaunant 26,31 g rudos spalvos riebalinio skysčio. 1,31 g išvalomas didelio efektyvumo skystos chromatografijos būdu (eliuentas: etilo acetatas: heksanas (1:1). Gaunamas švarus metil- 20 2-(3-oksimetilfenoksi)fenilacetatas, gelsvos spalvos riebalinis skystis.

^1H BMR (400 MHz) delta: 2,12 (1H, s), 3,60 (3H, s), 3,69 (3H, s), 4,62 (2H, s), 6,95 (1H, s), 6,85-6,90 25 (2H, t), 7,04-7,14 (2H, m), 7,21-7,32 (3H, m) m.d.

IR maks. (plėvelė): 3450, 1742 cm^{-1} .

25,0 g nešvaraus metil-2-(3-oksimetilfenoksi)fenilacetato ir 56 ml metilformiato 50 ml sauso DMF per 30 minučių sulašinama į natrio hidridą (7,35 g 60 %-nės dispersijos alyvoje, praplautos heksanu) 100 ml sauso DMF 5°C temperatūroje. Maišoma dar 30 minučių 5°C temperatūroje, po to mišiniui leidžiama sušilti iki kambario temperatūros per kelias valandas ir paliekama per naktį. Po to reakcijos mišinys išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas eteriu. Vandeninis sluoksnis parūgš-

35

tinamas praskiesta druskos rūgštimi ir ekstrahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 32,19 g nešvaraus metil-2-(2-/3-oksimetil-fenoksi/-fenilpropenoato, oranžinės spalvos riebalinio skysčio. 32,10 g nešvaraus metilo esterio maišoma 80 ml DMF su 25,4 g kalio karbonato 5-10°C temperatūroje, o po to per 10 minučių sulašinamas 11,6 g dimetilsulfato tirpalas 20 ml DMF. Mišiniui leidžiama sušilti iki kambario temperatūros per kelias valandas, o po to paliekama per naktį. Reakcijos mišinys išpilamas į vandenį, parūgštinamas praskiesta druskos rūgštimi ir ekstrahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai praplaunami vandeniu, išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 14,38 g rusvos spalvos riebalinio skysčio. Išvaloma didelio efektyvumo skysčių chromatografijos būdu, gaunant 7,8 g (E)-metil-3-metoksi/fenil) propenoato, šviesiai rožinės kristalinės medžiagos.

^1H BMR (270 MHz) delta: 2,55 (1H, s), 3,58 (3H, s), 3,74 (3H, s), 4,55 (2H, s), 6,8-7,28 (8H, m), 7,44 (1H, s), m.d.

IR maks. (nujolas): 3515, 1705, 1625 cm^{-1} .

Dalis šio alkoholio (0,314 g) maišoma 5 ml sauso metileno, pridedama 0,564 g piridinio dichlormetano ir mišinys 4 valandas maišomas kambario temperatūroje. Po to mišinys filtruojamas, o nuosėdos praplaunamos eteriu. Po praplovimo metileno chloridas ir eteris sujungiami, nugarinami, gaunant 0,309 g (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-formilfenoksi/fenil)-propenoato, rudos spalvos riebalinio skysčio.

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,59 (3H, s), 3,65 (3H, s), 6,98 (1H, d), 7,17-7,36 (4H, m), 7,40-7,47 (3H, m), 7,47 (1H, s), 7,55 (1H, d) m.d.

IR maks. (plėvelė): 1710, 1640 cm^{-1} .

0,50 g (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-formilfenoksi/fenil)-propenoato maišoma 20 ml sauso THF - 20°C temperatūroje, azoto atmosferoje. Į gautą mišinį lėtai sulašinama 0,53 ml (3M tirpalo eteriye) fenilmagnio bromido praskiesto tirpalo 5 ml sauso TMF. Po to reakcijos mišinys 30 minučių maišomas -20°C temperatūroje, o po to per valandą lėtai sušildomas iki kambario temperatūros ir paliekamas per naktį. Po to mišinys atšaldomas iki 5°C, pridedama vandens ir gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Plaunama sūrymu ir išdžiovinama, o etilacetato tirpalas išgarinamas, gaunant geltonos spalvos riebalinį skystį, kuris išvalomas didelio efektyvumo skysčių chromatografijos būdu (eliuentas: heksanas: eteris (2:1). Gaunama 0,340 g bespalvio riebalinio skysčio.

^1H BMR (400 MHz) delta: 2,30 (1H, d), 3,57 (3H, s), 3,72 (3H, s), 5,78 (1H, d), 6,82 (1H, d), 6,91 (1H, d), 7,02-7,08 (2H, m), 7,10-7,16 (1H, m), 7,20-7,38 (8H, m), 7,45 (1H, s) m.d.

IR maks. (plėvelė): 3469, 1715, 1635 cm^{-1} .

25

18 Pavyzdys

(E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-(2-piridiloksimetil)fenoksi/-fenil)propenoato gavimas (Junginys Nr. 6 2 lentelėje).

30

Į 0,75 g (švarumo laipsnis 70 %) (E)-3-metoksi-2-(2-/3-brommetilfenoksi/fenil) propenoato, gauto pagal 8 pavyzdyje aprašytą metodiką ir 0,19 g 2-piridono 0,19 g heksano mišinį pridedama 0,28 g sidabro karbonato. Gautas mišinys 3 valandas virinamas su grįžtamu šaldytuvu tamsoje (tuo tikslu kolba apvyniojama folija), o

35

po to paliekama per naktį. Po to nugarinamas heksanas, o liekana ištirpinama metilenchloride ir filtruojama per celitą. Filtratas praplaunamas vandeniniu natrio bikarbonatu, o po to vandeniu, išdžiovinamas ir išgarinamas, gaunant 0,72 g oranžinės spalvos dervos. Derva išvaloma didelio efektyvumo chromatografijos būdu (eliuentas: eteris: heksanas (1:1)), gaunant 0,188 g bespalvės dervos.

10 ^1H BMR (270 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 5,32 (2H, s), 6,78 (1H, d), 6,84-6,96 (3H, m), 7,04-7,16 (3H, m), 7,21-7,31 (3H, m), 7,48 (1H, s), 7,52-7,60 (1H, m), 8,15 (1H, d) m.d.

15 IR maks. (plėvelė): 1715, 1670, 1645, 1600 cm^{-1} .

19 Pavyzdys

20 (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-pirimidin-2-iloksimetilfenoksi/-fenil)propenoato gavimas (Junginys Nr. 85 2 lentelėje).

Į maišomą natrio hidridą (0,072 g 60 %-nės dispersijos alyvoje, praplautos heksanu) 10 ml sauso DMF kambario temperatūroje pridedama 0,5 g (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-oksimetilfenoksi/fenil) propenoato, gauto pagal 17 pavyzdyje aprašytą metodiką, keliuose ml sauso DMF. Po to mišinys maišomas 5 minutes, pridedama 0,92 g 2-chlorpirimidino ir paliekama per naktį. Po to mišinys išpilamas į vandenį, parūgštinamas ir ekstrahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 0,95 g geltonos spalvos riebalinio skysčio, kuris išvalomas didelio efektyvumo skystos chromatografijos būdu (eliuentas: etilo acetatas: heksanas (1:1)), gaunant 0,104 g švaraus junginio riebalinio skysčio.

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,39 (2H, s), 6,86-6,96 (3H, m), 7,03-7,31 (6H, m), 7,49 (1H, s), 8,50 (2H, d) m.d.

5 IR maks. (plėvelė): 1713, 1640 cm^{-1} .

20 Pavyzdys

10 (E,E)- ir (E,Z)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-(4-nitrostiril)-fenoksi/fenil) propenoato gavimas (Junginių mišinys Nr. 403 1 lentelėje).

15 Į maišomą natrio hidrido suspensiją (0,61 g 50 %-nės dispersijos alyvoje, praplautos heksanu) 10 ml sauso DMF 20°C temperatūroje sulašinama 1,39 g dimetilfosfito 5 ml sauso DMF. Po to papildomai maišoma 20 minučių ir sulašinama 7,0 g (švarumo laipsnis 70 %) (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-brommetilfenoksi/fenil) propenoato, gauto pagal 8 pavyzdyje aprašytą metodiką. Reakcijos mišinys 20 paliekamas 60 valandų, po to 10 valandų virinamas 55°C temperatūroje, išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas išdžiovinamas ir išgarinamas, gaunant klampią geltonos spalvos dervą, kuri išvaloma 25 fleš-chromatografijos būdu (eliuentas : 5 %-nis metanolis etilo acetate), gaunant 1,50 g beveik bespalvio (E)-metil-3-metoksi-2-/3-(dimetilfosfonometil)fenoksi/fenil propenoato fosfonato riebalinio skysčio.

30 ^1H BMR (400 MHz) delta: 3,13 (2H, d), 3,62 (3H, s), 3,66 (3H, s), 3,68 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,85 (1H, d), 6,92 (2H, d), 7,00 (1H, d), 7,13 (1H, t), 7,20-7,31 (4H, m), 7,48 (1H, s) m.d.

IR maks. (plėvelė): 1715, 1645 cm^{-1} .

35

Į maišomą natrio hidridą (0,072 g 50 %-nės dispersijos alyvoje, praplautos heksanu) 10 ml sauso DMF 5°C tempe-

ratūroje ir azoto atmosferoje sulašinama 0,61 g fosforato 5 ml sauso DME. Po to reakcijos mišinys pakaitinamas iki kambario temperatūros ir 15 minučių maišomas. Į jį sulašinama 0,227 g 4-nitrobenzaldehido 5 ml
5 DME ir reakcijos mišinys maišomas per naktį kambario temperatūroje. Po to pridedama vandens ir mišinys ekstrahuojamas eteriu. Eterinis sluoksnis išdžiovinamas ir išgarinamas, gaunant geltoną riebalinį skystį, kuris išvalomas didelio efektyvumo skystos chromatografijos
10 būdu (eliuentas: heksanas: etilacetatas (3:1)). Gaunama 0,20 g geltonos dervos ((Z): (E)-stilbeno izomerų mišinio (5:1)).

¹H BMR (270 MHz) delta: /(Z)-izomero duomenys/ 3,57
15 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,58 (1H, d), 6,72 (1H, d), 6,72-6,98 (3H, m), 7,05-7,36 (7H, m), 7,45 (1H, s), 8,06 (2H, d) m.d.

Virinant mišinį su grižtamu šaldytuvu toluole, esant
20 jodo pėdsakams, gaunamas (E):(Z)-stilbeno izomerų mišinys (85:15).

¹H BMR (400 MHz) delta /(E)-ziomero duomenys/: 3,62 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,92-7,35, (10H, m), 7,49 (1H, s),
25 7,61 (2H, d), 8,22 (2H, d) m.d.

21 Pavyzdys .

3-metoksi-2-(2-/3-benzoiloksimetilfenoksi/fenil)-propenoato (Junginys Nr. 398 1 lentelėje) gavimas.
30

0,5 g (75 % švaraus junginio) (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-brommetil-fenoksi/fenil) propenoato, gauto pagal
8 pavyzdyje aprašytą metodiką, 0,13 g benzoinės rūgšties ir 0,076 g kalio karbonato maišoma sausame DMF
35 kambario temperatūroje per naktį. Po to pridedama vandens ir mišinys ekstrahuojamas praskiestu vandeniniu

bikarbonatu, išdžiovinamas ir išgarinamas, gaunant 0,49 g geltonos spalvos klampaus riebalinio skysčio, kuris išvalomas didelio efektyvumo skystos chromatografijos būdu (eliuentas : heksanas:etilacetatas (5:2). Gaunama 5 0,120 g junginio pagal pavadinimą.

¹H BMR (400 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,31 (2H, s), 6,93 (1H, d), 6,96 (1H, d), 7,06 (1H, s), 7,12 (1H, d), 7,16 (1H, d), 7,44 (2H, t), 7,25-7,32 10 (2H, m), 7,47 (1H, s), 7,55 (1H, d), 8,05 (2H, d) m.d.

22 Pavyzdys

(E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-trifenilfosfoniometil)-fenoksi/fenil) propenoato bromido druskos gavimas (Junginys Nr. 404 1 lentelėje). 15

4,58 g (70 % švarios medžiagos) (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-brommetilfenoksi/-fenil) propenoato, gauto pagal 20 8 pavyzdyje aprašytą metodiką, ir 2,33 g trifenilfosfino 40 ml sauso DMF 4 valandas maišoma kambario temperatūroje ir mišinys paliekamas per naktį. Po to tirpiklis nugarinamas, gaunant lipnią liekaną, kuri sutrinama su eterio ir etilacetato mišiniu. Gaunama 4,38 g 25 gelsvai baltos kristalinės medžiagos, lyd. temp. 176-177°C.

¹H BMR (270 MHz) delta: 3,56 (3H, s), 3,74 (3H, s), 5,28 (2H, d), 6,48 (1H, s), 6,62 (1H, d), 6,77 (1H, d), 30 6,97 (1H, d), 7,04 (1H, t), 7,10-7,28 (3H, m), 7,40 (1H, s), 7,54-7,80 (15H, m) m.d.

23 Pavyzdys

(E,E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-stirilfenoksi/fenil)propenoato gavimas (Junginys Nr. 18 1 lentelėje). 35

1,0 g (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-(trifenilfosfoniometil) fenoksi/fenil) propenoato bromido druskos, gautos pagal 22 pavyzdyje aprašytą metodiką, 5 ml sauso DMF sulašinama į natrio hidridą (0,075 g 50 %-nės dispersijos alyvoje, praplautos heksanu) 5 ml sauso DMF. Gaunamas oranžinis tirpalas. 2 valandas skiriasi vandenilis, o po to į reakcijos mišinį pridedama 0,66 g benzaldehido 5 ml sauso DMF ir mišinys 20 valandų maišomas kambario temperatūroje, o po to 2 valandas virinamas 60°C temperatūroje. Po to pridedama vandens ir mišinys ekstrahuojamas etilo acetatu. Organinis ekstraktas išdžiovinamas ir išgarinamas, gaunant 1,3 g geltonos spalvos riebalinio skysčio, kuris išvalomas didelio efektyvumo skysčių chromatografijos būdu (eliuentas THF/heksanas (1:4)), gaunant 0,362 g junginio pagal pavadinimą ir atitinkamo (Z)-stirilo izomero mišinį (1:1).

Mišinys virinamas kelias valandas su grįžtamu šaldytuvu toluene, esant jodo kristalams, gaunant (E)-izomera, bespalvę dervą.

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,64 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,88 (1H, d), 6,96-7,40 (10H, m), 7,49 (1H, s), 7,48 (2H, m) m.d.

IR maks. (plėvelė): 1710, 1640 cm^{-1} .

24 Pavyzdys

(E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-oksikarbonilfenoksi/fenil)-propenoato gavimas (Junginys Nr. 50 1 lentelėje).

Į maišomą 2,43 g (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-oksime-tilfenoksi/fenil) propenoato, gauto pagal 17 pavyzdyje aprašytą metodiką, 100 ml acetono tirpalą 5-10°C temperatūroje dedama chromo rūgšties /gautos ištirpinant 6,5 g

chromo trioksido 18,5 ml vandens, kuriame yra 5,5 ml konc. sieros rūgšties/, kol tirpalo spalva tampa pastovi - rausvai ruda ir dujinės chromatografijos būdu nustatoma, kad sureagavo visas pradinis alkoholis. Po to mišinys išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai praplaunami vandeniu, išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 2,495 g (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-karboksifenoksi/fenil) propenoato, gelsvo riebalinio skysčio.

10

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,95 (1H, d), 7,14-7,40 (5H, m), 7,50 (1H, s), 7,66 (1H, s), 7,78 (1H, d), 9,35 (1H, br s) m.d.

15 IR maks. (plėvelė): 3500-2500, 1725, 1640 cm^{-1} .

0,33 g karboninės rūgšties, gautos ankstesnėje stadijoje, maišoma 10 ml sauso THF ir veikama 0,11 ml oksalilchlorido ir vienu lašu sauso DMF. Reakcijos mišinys 45 minutes maišomas, paliekamas per naktį, o po to išgarinamas, gaunant nešvarų (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-chlorkarbonilfenoksi/fenil) propenoatą, oranžinį-gelsvą riebalinį skystį.

25 IR maks. (plėvelė): 1760, 1715, 1640 cm^{-1} .

Į ankstesnėje stadijoje gautą rūgšties chloranhidridą 15 ml sauso THF pridedama 0,090 g fenolio ir 0,096 g trietilamino mišinio 5 ml sauso THF. Reakcijos mišinys 1,5 valandos maišomas kambario temperatūroje, o po to išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai praplaunami praskiestu natrio hidroksidu, o po to vandeniu, po to išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 136 mg oranžinės spalvos riebalinio skysčio.

35

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,94 (1H, d), 7,14 (2H, t), 7,23-7,38 (3H, m), 7,47 (1H, s), 7,61 (1H, t), 7,72 (1H, d) m.d.

5 IR maks. (plėvelė): 1755, 1710, 1640 cm^{-1} .

25 Pavyzdys

10 (E)-metil-2-/2-(3-/6-chlorpirimidin-4-iloksi (fenoksi) fenil/-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys Nr. 89 2 lentelėje).

15 Į maišomą 1,0 g (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato (gauto pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką) 10 ml DMF tirpalą pridedama 0,46 kalio karbonato, 0,027 g vario chlorido ir 0,41 g 4,6-dichlorpirimidino, o gautas mišinys 10 valandų maišomas kambario temperatūroje. Mišinys praskiedžiamas vandeniu ir ekstrahuojamas eteriu. Ekstraktai praplaunami vandeniniu natrio bikarbonatu ir vandeniu, išdžiovinami ir chromatografuojami (eliuentas: eteris/heksanas (1:1)), gaunant 0,39 g (28 % išeiga) bespalvio riebalinio skysčio.

25 ^1H BMR (270 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,74 (1H, t), 6,81 (1H, dd), 6,90 (2H, m), 7,03 (1H, m), 7,17 (1H, t), 7,26-7,36 (3H, s) m.d.

26 Pavyzdys

30

(E)-metil-3-metoksi-2-/2-(3-pirimidin-4-iloksifenoksi)fenil/propenoato gavimas (Junginys Nr. 92 2 lentelėje)

35 0,27 g natrio hipofosfito tirpalas 5 ml vandens sulašinamas į maišomą 0,4 g (E)-metil-2-/2-(3-/6-chlorpirimidin-4-iloksi/fenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato,

gauto pagal 25 pavyzdyje aprašytą metodiką, 0,2 g kalio karbonato ir 0,08 g 5 % paladžio ant anglies 4 ml THF. Gautas mišinys 2 valandas maišomas kambario temperatūroje, po to filtruojamas per "Hyflo", praplaunamas etilacetatu ir vandeniu. Filtratas ir praplovimo skysčiai sujungiami, o vandeninis ir organinis sluoksniai atskiriami. Pastarasis išdžiovinamas, koncentruojamas ir chromatografuojamas (eliuentas: eterio ir heksano mišinys (1:1)), gaunant 0,19 g (52 % išeiga) bespalvio riebalinio skysčio.

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,61 (3H, s), 3,75 (3H, s) 6,75 (1H, t), 7,48 (1H, s), 8,56 (1H, d), 8,76 (1H, s) m.d.

15 27 Pavyzdys

(E)-metil-3-metoksi-2-/2-(3-/3-nitrofenoksi/fenoksi)fenil/-propenoato gavimas (Junginys Nr. 132 1 lentelėje).

20 1,7 g 3-(3-nitrofenoksi)fenolio, 2,0 g (E)-metil-2-(2-bromfenil)-3-metoksipropenoato, gauto pagal 13 pavyzdyje aprašytą metodiką, 1,0 g kalio karbonato ir 1,0 g vario chlorido mišinys 5 valandas maišomas 170-180°C temperatūroje, po to atšaldomas, praskiedžiamas vandeniu ir ekstrahuojamas eteriu. Ekstraktai praplaunami vand. natrio hidroksidu ir sūrymu, po to išdžiovinami ir koncentruojami, gaunant 3,12 g rudos spalvos riebalinio skysčio. Produktas išvalomas chromatografiškai (eliuentas: įvairios eterio proporcijos (iki 20 %)

25 heksane), gaunant 1,06 g (34 % išeiga) gelsvos spalvos riebalinio skysčio.

30

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,66-6,83 (3H, m), 7,02 (1H, d), 7,18 (1H, d), 7,22-7,38 (3H, m), 7,45-7,52 (1H, m), 7,49 (1H, s), 7,78 (1H, m), 7,92-7,97 (1H, m) m.d.

35

28 Pavyzdys

(E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-(3-metoksifenoksimetil)fenoksi/fenil)propenoato gavimas (Junginys Nr. 372 1 lentelėje).

0,50 g (E)-Metil-3-metoksi-2-(2-/3-metilfenoksi/fenil)propenoato, gauto pagal 8 pavyzdyje aprašytą metodiką, 0,32 g 1,3-dibrom-5,5-dimetilhidantoino ir 0,033 g azoizobutironitrilo virinama su grįžtamu šaldytuvu 40 ml anglies tetrachlorido, švitinant 400 W galingumo volframo lempa. Po 1 valandos mišinys atšaldomas ir išpilamas į vandenį. Organinis sluoksnis atskiriamas, praplaunamas vandeniu, išdžiovinamas ir išgarinamas, gaunant 0,825 g geltonos spalvos klampaus riebalinio skysčio, turinčio apie 65 % (E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-brommetilfenoksi/-fenil)propenoato, kuris toliau naudojamas be valymo. (^1H BMR duomenis žiūrėti 8 pavyzdyje).

20

0,41 g nešvaraus bromido tirpalas 4 ml sauso DMF supilamas į natrio 3-metoksifenoksido tirpalą (gautą iš 3-metoksifenolio ir natrio hidrido) 6 ml sauso DMF, mišinys 4 valandas maišomas, o po to paliekamas stovėti per naktį. Reakcijos mišinys išpilamas į praskiestą vand. druskos rūgštį ir ekstrahuojamas etilacetatu. Organinės frakcijos išdžiovinamos ir išgarinamos, gaunant rudos spalvos riebalinį skystį. Šis išvalomas didelio efektyvumo skystos chromatografijos būdu (eliuentas: 40/60 petrolio eterio ir etilacetato mišinys (7:3)). Gaunama 0,20 g bespalvės devos.

30

IR maks. (plėvelė): 1715, 1640 cm^{-1} .

35

^1H BMR (400) delta: 3,60 (3H, s), 3,73 (3H, s), 3,77 (3H, s), 4,99 (2H, s), 6,50-6,55 (3H, m), 6,88-6,95

(2H, m), 7,05 (1H, s), 7,09-7,20 (3H, m), 7,24-7,31 (3H, m), 7,47 (1H, s) m.d.

29 Pavyzdys

5

(E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-benzoiloksifenoksi/fenil) propenoato gavimas (Junginys Nr. 12 1 lentelėje).

10,0 g metil-2-(3-oksifenilmetoksi)fenilacetato, gauto pagal 17 pavyzdyje aprašytą metodiką, ir 10 g cetilo sumaišoma su 100 ml metileno chlorido ir pridedama viena porcija 15,85 g piridinio chlorchromato 2,5 valandos maišoma kambario temperatūroje, mišinys filtruojamas, o filtratas išgarinamas, gaunant 8,48 metil-2-(3-formilfenoksi)fenilacetato, oranžinės spalvos riebalinio skysčio, kuris toliau naudojamas be valymo.

IR maks. (plėvelė): 1740, 1700 cm^{-1} .

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,59 (3H, s), 3,69 (2H, s), 6,92 (1H, d), 7,14-7,20 (1H, t), 7,23-7,37 (3H, m), 7,43 (1H, m), 7,50 (1H, t), 7,60 (1H, dd), 9,95 (1H, s) m.d.

Į atšaldytą ir maišomą 2,30 g aldehido, gauto anks-
tesnėje stadijoje, tirpalą THF sulašinama 2,84 ml fe-
nilmagnio bromido (3M tirpalo eteriye) taip, kad reak-
cijos temperatūra nepakiltų aukščiau -30°C . Sudėjus vi-
są medžiagą (35 minutės), reakcijos mišinys lėtai pa-
šildomas iki kambario temperatūros, maišomas per naktį
ir atšaldomas ledo vonioje, atsargiai pridedant van-
dens. Po to pridedama praskiestos druskos rūgštis, o
mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktai išdžio-
vinami ir išgarinami, gaunant geltoną riebalinį skystį,
kuris išvalomas flešchromatografijos būdu (eliuentas:
heksano ir etilacetato mišinys (2:1)). Gaunama 1,69 g

metil-2-/(3-(alfa-oksi)benzil)fenoksi/fenilacetato,
gelsvo riebalinio skysčio.

¹H BMR (270 MHz) delta: 3,57 (3H, s), 3,68 (2H, s),
5 5,79 (1H, s), 7,79-6,90 (2H, m), 7,05-7,13 (3H, m),
7,18-7,40 (9H, m) m.d.

0,91 g oksiesterio, gauto ankstesnėje stadijoje, mai-
šoma 25 ml metileno chlorido kambario temperatūroje,
10 pridedant dvi lopetėles celito. Po to į mišinį pri-
dedama 0,65 g piridinio chlorchromato ir reakcijos
mišinys 3 valandas maišomas. Mišinys filtruojamas, o
filtratas išgarinamas ir išvalomas didelio efektyvumo
skystos chromatografijos būdu (eliuentas: heksano ir
15 etilacetato mišinys (3:1)). Gaunama 0,56 g metil-2-(3-
benzoilfenoksi)fenilacetato, gelsvos dervos.

¹H BMR (270 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,70 (2H, s),
6,93 (1H, d), 7,10-7,63 (10H, m), 7,81 (2H, d) m.d.

20

IR maks. (plėvelė): 1740, 1660 cm⁻¹.

Gautas produktas paverčiamas junginiu pagal pavadinimą,
apdorojant natrio hidridu ir metilformiatu, po to kalio
25 karbonatu ir dimetilsulfatu dviem pakopomis, apra-
šytomis 7 pavyzdyje.

IR maks. (plėvelė): 1710, 1660, 1635 cm⁻¹.

30 ¹H BMR (270 MHz): 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,98 (1H,
d), 7,12-7,20 (2H, m), 7,26-7,52 (8H, m), 7,47 (1H, s),
7,55-7,63 (1H, m), 7,80 (2H, dd) m.d.

30 Pavyzdys

(E)-metil-3-metoksi-2-(2-/3-benzilfenoksi/fenil)propenoato gavimas (Junginys Nr. 9 1 lentelėje).

5

Į 1,68 g metil-2-/(3-(alfa-oksi)benzil)fenoksi/fenilacetato, gauto pagal 29 pavyzdyje aprašytą metodiką, 5°C temperatūroje ir maišant sulašinama 3,28 g trifluoracto rūgšties. Po to į gautą mišinį lėtai sulašinama 2,24 g trietilsilano. Gautas skaidrus tirpalas maišomas per naktį, praskiedžiamas vandeniu ir ekstrahuojamas eteriu. Eterinė frakcija praplaunama vand. natrio bikarbonatu, išdžiovinama, koncentruojama ir išvaloma didelio efektyvumo skysčių chromatografijos būdu (eliuentas: heksano ir eterio mišinys (4:1)). Gaunama 1,03 g metil-2-(3-benzilfenoksi)fenilacetato, bespalvio riebalinio skysčio.

10

15

IR maks. (plėvelė): 1742 cm^{-1} .

20

Ši medžiaga paverčiama junginiu pagal pavadinimą, apdorojant natrio hidridu ir metilformiatu, o po to kalio karbonatu ir dimetilsulfatu dviem pakopomis, paverčiant pagal 7 pavyzdyje aprašytą metodiką.

25

IR maks. (plėvelė): 1708, 1635 cm^{-1} .

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,56 (3H, s), 3,72 (3H, s), 3,93 (2H, s), 6,76-6,93 (4H, m), 7,08-7,31 (10H, m), 7,47 (1H, s) m.d.

30

31 Pavyzdys

(E)-metil-3-metoksi-2-/2-(3-/N-fenilsulfonamido/fenoksi)-fenil/propenoato gavimas (Junginys Nr. 78 1 lentelėje).

35

- 21,5 g 2-bromfenilacto rūgšties, 29,2 g 3-nitrofenolio, 27,6 g kalio karbonato ir 0,5 g vario chlorido mišinys 6 valandas virinamas, maišant 130°C temperatūroje. Mišinys atšaldomas, išpilamas į 500 ml vandens, parūgštinamas koncentruota druskos rūgštimi ir ekstrahuojamas etilacetatu (3x200 ml). Ekstraktai išdžiovinami, filtruojami ir koncentruojami, gaunant tamsų riebalinį skystį. Šis ištirpinamas 400 ml metanolio, kuriame yra 4 ml koncentr. sieros rūgšties ir gautas tirpalas 3 valandas virinamas su grįžtamu šaldytuvu. Reakcijos mišinys koncentruojamas, o liekana ištirpinama 300 ml etilacetato. Šis tirpalas praplaunamas natrio hidroksidu (2x100 ml 1M vand. tirpalo) ir sūrymu, po to išdžiovinamas, filtruojamas ir koncentruojamas, gaunant tamsų riebalinį skystį. Šis skystis distiliuojamas (krosnies temperatūra 220°C, slėgis 0,2 mm Hg), gaunant 16,74 g metil-2-(3-nitrofenoksi)fenilacetato (58 %-nė išeiga nuo 2-bromfenilacto rūgšties), skaidraus blyškaus riebalinio skysčio.
- ^1H BMR (270 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,70 (2H, s), 6,9-8,0 (8H, m) m.d.
- IR maks. (plėvelė): 1739 cm^{-1} .
- 15 mg metil-2-(3-nitrofenoksi)fenilacetato, 100 ml metanolio, 100 ml ledinės acto rūgšties ir 15,0 g geležies miltelių mišinys atsargiai maišomas, kaitinamas iki virimo temperatūros. Po 30 minučių mišinys atšaldomas, o geležies miltelių perteklius nufiltruojamas. Filtratas išpilamas į 700 ml vandens ir ekstrahuojamas eteriu (2x200 ml). Eteriniai ekstraktai neutralizuojami, maišant su vand. natrio bikarbonatu, po to išdžiovinami, filtruojami ir koncentruojami, gaunant 13,0 g (97 % išeiga) metil-2-(3-amino-fenoksi)fenilacetato, gelsvo riebalinio skysčio.

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,63 (3H, s), 3,68 (2H, s), 3,9 (1H, br s), 6,2-7,3 (8H, m) m.d.

IR maks. (plėvelė): 3400, 3373, 1733 cm^{-1} .

5

11,54 g metil-2-(3-aminofenoksi)fenilacetato ir 27,7 ml metilformiato mišinys 25 ml DMF sulašinamas į maišomą 3,25 g natrio hidrido suspensiją 50 ml DMF, atšaldytą ledu žemiau 10°C (išsiskiria dujų burbuliukai). Po to reakcijos mišinys 3 valandas maišomas kambario temperatūroje, išpilamas į vandenį, parūgštinamas konc. druskos rūgštimi ir ekstrahuojamas etilacetatu. Šie ekstraktai praplaunami sūrymu, išdžiovinami ir koncentruojami, gaunant klampų geltonos spalvos riebalinį skystį. Į šį maišomą tirpalą 50 ml DMF palaipsniui pridedama 12,4 g kalio karbonato ir 4,25 ml dime-

10 tilsulfato, o gautas mišinys 3 valandas maišomas kambario temperatūroje, išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktai praplaunami vandeniu,

15 išdžiovinami ir koncentruojami, gaunant 13,67 (93 % išeiga) (E)-metil-2-/2-(3-formamidofenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato, skaidrios žalios spalvos dervos.

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,78 (3H, s), 7,47 (1H, s) m.d.

25

IR maks. (plėvelė): 3309, 1702, 1606 cm^{-1} .

Į maišomą 13,67 g (E)-metil-2-/2-(3-formamidofenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato tirpalą 100 ml metanolio sulašinama 7,8 ml fosforilo chlorido, o temperatūra palaikoma žemiau 5°C šaldančia vonia. Reakcijos mišinys 20 minučių maišomas, išpilamas į 500 ml vandens, neutralizuojamas natrio bikarbonatu ir ekstrahuojamas eteriu. Ekstraktai išdžiovinami ir koncentruojami, gaunant geltonos spalvos riebalinį skystį, kuris chromatografuojamas (eliuentas : eteris), gaunant 8,57 g

35

(68 % išeiga) (E)-metil-2-/2-(3-aminofenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato, geltonos spalvos kietos medžiagos, lyd. temp. 83-85°C.

5 ^1H BMR (270 MHz) delta: 3,6 (2H, br s), 3,62 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,2-6,4 (3H, m), 6,9-7,3 (5H, m), 7,48 (1H, s) m.d.

IR maks. (plėvelė): 3450, 3370, 1703, 1632 cm^{-1} .

10

0,4 g (E)-metil-2-/2-(3-aminofenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato 2 ml ledinės acto rūgšties tirpalas veikiamas 1 ml 5,8 M druskos rūgšties -10°C temperatūroje.

15

Po to maišomas tirpalas veikiamas 0,1 g natrio nitrito 2 ml vandens -10°C temperatūroje. Po 30 minučių susidaręs tirpalas (turintis diazonio druskos) supilamas į maišomą 0,5 ml ledinės acto rūgšties, prisotintos sieros dioksido, mišinį su 0,1 g vario chlorido (dujų burbuliukų išsiskyrimas). Po 30 minučių reakcijos mišinys išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas eteriu.

20

Eteriniai ekstraktai neutralizuojami sočiu vandeniniu natrio bikarbonatu tirpalu, išdžiovinami ir koncentruojami, gaunant 0,14 g (E)-metil-2-/2-(3-chlorsulfonil)fenil/-3-metoksipropenoato, geltonos spalvos riebalinio skysčio.

25

IR maks. (plėvelė): 1710, 1636 cm^{-1} .

30

Į 0,14 g metil-2-/2-(3-chlorsulfonilfenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato 0,5 ml piridino tirpalą maišant kambario temperatūroje sulašinama 0,05 ml anilino. Po 3 valandų reakcijos mišinys išpilamas į vandenį. Gautas mišinys silpnai parūgštinamas 2M HCl ir ekstrahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai praplaunami sūrymu, išdžiovinami, koncentruojami ir chromatografuojami (eluentas: eteris), gaunant 0,145 g skaidraus riebalinio skysčio.

35

IR maks. (plėvelė): 3240, 1693, 1635, 1600 cm^{-1} .

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,55 (3H, s), 3,69 (3H, s), 7,0-7,4 (12H, m), 7,43 (1H, s) m.d.

5

32 Pavyzdys

(E)-metil-2-/2-(3-/3-brombenzoilamino/fenoksi)fenil-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys Nr. 421 1 lentelėje).

10

Į maišomą 0,5 g (E)-metil-2-/2-(3-aminofenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato, gauto pagal 31 pavyzdyje aprašytą metodiką, 20 ml dichlormetano tirpalą, kuriame yra 0,17 g trietilamino, pridedama 0,37 g 3-brombenzoilo chlorido. Po 3 valandų reakcijos mišinys išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas dichlormetanu (2 x 50 ml). Ekstraktai išdžiovinami, koncentruojami ir chromatografuojami (eliuentas: eteris), gaunant 0,61 g gelsvų putų pavida-
lo junginį:

20

IR maks. (nujolas): 1710, 1680, 1640, 1605 cm^{-1} .

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,62 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,73-8,0 (13H, m), 7,47 (1H, s) m.d.

25

33 Pavyzdys

(E)-metil-2-/2-(3-piridin-2-iloksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato gavimas (Junginys Nr. 1 2 lentelėje).

30

Į maišomą 2,0 g (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)fenil/-3-metoksipropenoato, gauto pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką, tirpalą 15 ml DMF palaipsniui sudedama 0,92 g kalio karbonato, katalitinis vario chlorido kiekis, katalitinis vario kiekis ir 1,94 g 2-fluorpiridino. Gautas mišinys 3 valandas maišomas 130°C temperatūroje.

35

Mišinys atšaldomas, praskiedžiamas vandeniu ir du kartus ekstrahuojamas eteriu. Sujungti ekstraktai praplaunami vandeniniu natrio hidroksidu, vandeniu ir sūrymu, po to išdžiovinami ir koncentruojami. Produktas išvalomas chromatografiškai (eliuentas: eterio-heksano mišinys), gaunant 1,68 g (67 % išeiga) oranžinio-geltono tamsaus riebalinio skysčio.

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,72-7,32 (10H, m), 7,48 (1H, s), 7,67 (1H, m), 8,19 (1H, m) m.d.

34 Pavyzdys

(E)-metil-2-/2-(3-/6-chlorpiridazin-3-iloksi/fenoksi)fenil-/3-metoksipropenoato gavimas (Junginys Nr. 130 2 lentelėje).

I maišomą 2,01 g (E)-metil-2-/2-(3-oksifenoksi)fenil-/3-metoksipropenoato, gauto pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką, 30 ml DMF tirpalą palaipsniui pridedama 0,93 g kalio karbonato, katalitinis vario chlorido kiekis ir 1,0 g 3,6-dichlorpiridazino. Gautas mišinys 1 3/4 valandos maišomas 95°C temperatūroje. Mišinį atšaldomas, praskiedžiamas vandeniu ir du kartus ekstrahuojamas eteriu. Sujungti ekstraktai praplaunami vand. natrio hidroksidu, vandeniu ir sūrymu, o po to išdžiovinami ir koncentruojami. Produktas išvalomas chromatografiškai (eliuentas: eterio-heksano mišinys), gaunant 1,71 g (62 % išeiga) geltonos spalvos dervos.

^1H BMR (270 MHz) delta: 3,60 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,73-7,36 (9H, m), 7,46 (1H, m), 7,50 (1H, s) m.d.

Žemiau pateikti kompozicijų, gautų šio išradimo junginių pagrindu, pavyzdžiai, kurios gali būti naudojamos apdorojant žemės ūkio ir sodų kultūras. Šios kompo-

zicijos yra vienas iš išradimo tikslų. Pateikti procentai yra masės procentai.

35 Pavyzdys

5

Emulsinis koncentratas gaunamas sumaišius ingredientus ir maišant juos, kol jie ištirpsta.

Junginys Nr. 212 1 lentelėje	10 %
Benzilo alkoholis	30 %
Kalcio dodecilbenzolsulfonatas	5 %
Nonilfenoletoksilatas (13 molių etileno oksido)	10 %
Alkilbenzolai	45 %

10

36 Pavyzdys

Aktyvus ingredientas ištirpinamas metilendichloride ir gautu tirpalu apipurškiamos atapulgitinio molio granulės. Tirpiklis nugarinamas, gaunant granulių kompoziciją.

15

Junginys Nr. 212 1 lentelėje	5 %
Atapulgitinės granulės	95 %

37 Pavyzdys

20 Sėklų beicavimo kompozicija, gaunama susmulkinant ir sumaišant tris komponentus.

Junginys Nr. 212 1 lentelėje	50 %
Mineralinis aliejus	2 %
Kaolinas	48 %

38 Pavyzdys

Milteliai purškimui, gaunami susmulkinant ir sumaišant aktyvų komponentą su talku.

5

Junginys Nr. 212 1 lentelėje	5 %
Talkas	95 %

39 Pavyzdys

10 Suspensinis koncentratas, gaunamas susmulkinant komponentus rutuliniame malūne ir gaunant vandeningą susmulkintą masę suspensiją.

Junginys Nr. 212 1 lentelėje	40 %
Natrio lignosulfonatas	10 %
Bentonito molis	1 %
Vanduo	49 %

15 Šį sąstatą galima naudoti tiesiai arba praskiesti vandeniui, prieš apdorojant sėklas.

40 Pavyzdys

20 Sudrėkinti milteliai gaunami sumaišant ir po to susmulkinant komponentus iki vienalytės masės.

Junginys Nr. 212 1 lentelėje	25 %
Natrio laurilsulfatas	2 %
Natrio lignosulfonatas	5 %
Silicio dioksidas	25 %
Kaolinas	43 %

41 Pavyzdys

Šio išradimo junginiai tiriami prieš įvairias augalų lapų grybelines ligas. Bandymai vykdomi tokiu būdu.

5

Augalai auginami 4 cm diametro puodeliuose John Innes Potting Compost (Nr. 1 arba 2). Tiriami junginiai sumalami rutuliniame malūne su vandeniniu Dispersol T arba paruošiamas jų tirpalas acetone arba acetone/etanolyje, kuris praskiedžiamas iki reikiamos koncentracijos prieš pat naudojimą. Esant lapų ligoms, kompozicijomis (100 m.d. aktyvaus komponento, jei nėra kitaip nurodyta,) apipurškiami lapai ir apdorojamos augalų šaknys dirvoje. Apipurškiant lapus, kompozicijos užnešamos maksimaliu kiekiu, o apdorojant šaknis, galutinė koncentracija sudarė 40 m.d. aktyvaus komponento, apskaičiuoto sausai žemei. Apdorojant javus, į galutinę koncentraciją pridedama 0,05 % Tween 20. Daugeliu atvejų dirva (šaknys) ir lapai (apipurškiant) apdirbami tiriamais junginiais vieną ar dvi dienas prieš užkrečiant augalus ligomis. Išimtimi buvo tyrimas su Erysiphe graminis, kuriuo augalai užkrečiami 24 valandos iki apdorojimo. Užkrečiama apipurškiant sporų suspensija tiriamų augalų lapus. Užkrėsti augalai laikomi tokiose sąlygose, kuriose greitai vystosi infekcija, ir inhibuojami tol, kol ligą galima įvertinti. Laiko tarpas tarp užkrėtimo liga ir ligos įvertinimo svyruoja 4-14 dienų ribose, priklausomai nuo ligos ir aplinkos sąlygų.

30

Ligos laipsnis įvertinamas laipsniais pagal toliau pateiktą sistemą:

4 = nėra ligos

35

3 = ligos pėdsakai - 5 % nuo neapdorotų augalų

2 = 6 - 25 % susirgimų nuo neapdorotų augalų

1 = 26 - 59 % susirgimų nuo neapdorotų augalų

0 = 60 - 100 % susirgimų nuo neapdorotų augalų

Gauti rezultatai pateikti 6 lentelėje.

6. lentelė

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAFQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
1	I	4	4	4	4	4	4	3
2	I.	4	2	4	4	4	4	0
3	I	3	0	4	2	4	4	0
4	I	4	4	4	3	4	4	3
5	I	4	4	4	3	4	4	2
6	II	4	4	4	4	4	4	4
7	I	3	4	4	3	4	4	0
12	I	4	3	4	4	4	4	4
18	I	4	3	4	4	-	4	0
21	I	4	4	0	0	4	4	4
22	II	4	4	4	3	4	4	4
22	IV	4	0	4	4	4	4	3
23	I	4	3	4	4	4	4	4
24	I	4	4	4	3	4	4	2
25	I	4	3	4	3	4	4	3
27	I	4	0	4	4	3	4	3
29	I	4	3	4	0	4	4	3
38	I.	4	3	3	4	4	4	4
38	II	4	4	4	4	2	4	3
47	II	0	4	4	3	4	4	3

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAFQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
49	I	4	2	4	3	4	4	3
50	I	3	0	3	2	0.	4	2
51	I	4	4	3	4	4	4	4
52	II	4	4	4	4	4a	-	0
53	II	4	3	4	4	4	4	4
62	I	4	3	4	4	4	3	4
67	I	3	4	4	3	3	4	3
81	II	4	4	0	3	1	4	3
83	II	3	4	4	4	2	4	3
84	I	3	0	4	0	0	4	0
84	II	4	4	4	3	4	4	1
85	II	4	4	4	4	4	4	4
86	I	1	0	4	1	4	4	0
86	II	0	0	0	0	0	2	0
87	II	3	4	4	4	2	4	3
87	IV	3a	0a	4a	3a	4a	4a	0a
89	II	4	4	4	3	4	4	3
90	II	4	4	4	4	4	4	3
93	II	4	3	4	3	2	4	0
94	II	4	3	4	4	4	4	4

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAFQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
95	II	1	0	4	0	1	4	0
96	I	4	4	4	2	4	4	2
96	II	4	0	3	1	0	4	3
98	II	4	4	4	4	4	4	4
99	II	3	4	4	3	1	4	0
100	II	4	4	4	4	4	4	3
105	II	3	4	4	4	4	4	3
111	I	3	0	4	3	2	4	0
115	I	4	3	4	4	4	4	3
119	I	4	4	4	4	4	4	4
120	I	4	3	4	3	4	4	4
122	I	4	4	4	3	4	4	4
124	I	4	4	4	4	4	4a	4
125	I	4	4	4	3	4	4	4
126	I	4	3	4	3	4	4	3
127	I	4	3	4	4	4	4	2
128	I	4	4	4	3	4	4	4
129	I	4	2	4	4	4	4	4
130	I	4	3	4	-	4	4	4
131	I	4a	4a	4a	4a	-	4a	4a

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAFQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
131	III	0a	0a	4c	4a	4a	0c	0c
132	I	4	4	4	4	4	4	3
133	I	4	2	4	4	4	4	2
134	I	4	4	4	4	4	4	4
135	I	4	4	4	4	4	4	3
138	I	4	4	4	3	4	4	4
141	I	4	4	4	3	4	4	0
143	I	4	4	4	3	4	3	3
144	I	4	4	4	3	4	4	0
145	I	4	3	4	3	4	4	1
150	I	3	3	4	4	3a	-	0
151	I	3	3	4	3	4	0	0
171	I	4	4	4	4	3a	-	0
175	I	4	4	4	4	3	4	0
177	I	4	4	4	3	-	4	0
179	I	1	1	0	0	2	4	0
204	I	4	4	4	4	4a	-	0
205	I	4	4	4	4	3a	-	1
206	I	4	4	4	4	4	4	3
208	I	4	4	4	-	3	4	3

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAEQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
212	I	4	4	4	4	4	4	0
214	I	4	4	4	-	4	4	4
216	I	4	3	4	-	4	4	4
217	I	4	4	4	3	3a	-	0
218	I	4	3	3	-	4	4	4
220	I	4	3	4	2	4	4	0
230	I	4	2	4	4	4	4	0
247	I	4	4	4	0	3	4	3
248	I	4	3	4	-	4	4	2
282	I	4	2	4	0	4	4	2
283	I	4	3	4	4	3	4	0
284	I	4	4	4	4	3	4	0
285	I	4	4	4	4	3	4	2
288	I	4	3	4	4	4	4	0
290	I	4	1	4	3	4	4	0
291	I	4	0	0	3	-	4	1
294	I	3	4	4	4	4	4	1
295	I	4	0	4	1	4	4	0
296	I	4	0	4	4	-	4	0
332	I	0a	0a	-	2a	-	4a	2a

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAFQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
333	I	4	1	2	3	-	4	0
360	I	4	4	4	4	4	4	1
365	I	4	3	4	3	-	4	3
366	I	0a	4a	3a	0a	-	4a	0a
367	I	3a	1a	0a	1a	4a	3a	3a
368	I	1	0	0	0	-	0	0
369	I	4	0	3	2	-	4	0
370	I	4	2	4	4	-	4	4
371	I	4	4	4	3	4	4	3
372	I	4	4	4	3	4	4	2
373	I	3	4	4	3	4	4	3
374	I	3	4	4	4	3	4	3
375	I	4	4	4	3	1	4	2
376	I	4	3	0	4	1	4	3
377	I	4	4	0	4	3	4	3
378	I	3	4	0	4	4	4	4
380	I	3	4	0	4	4	4	3
381	I	3	4	0	4	4	4	4
382	I	4	4	4	3	4	4	2
383	I	4	3	4	4	4	4	0

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAFQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
384	I	4	4	4	4	4	0	0
385	I	4	1	4	4	4	4	0
386	I	4	4	4	3	4	4	2
387	I	4	1	0	4	4	4	3
388	I	3a	4a	4a	4a	4a	3a	0a
389	I	4	3	4	3	4	4	4
390	I	4	4	4	2	4	4	2
391	I	4	3	4	4	4	4	2
392	I	4	2	4	4	4	4	0
393	I	4	4	4	4	4	4	0
394	I	4	3	4	4	4	4	0
395	I	3a	1a	4b	4a	4a	4b	3b
396	I	4	3	4	3	4	4	3
397	I	4	4	4	4	4	4	0
398	I	3	0	3	2	2	4	2
399	I	4a	3a	4a	4a	4a	4a	2a
400	I	2	0	4	4	2	4	0
401	I	4a	3a	4a	4a	4a	-	0a
402	I	4	2	2	3	4	4	3
403	I	4	4	4	3	3	3	0

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAFQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
404	I	4	3	3	0	4	3	0
405	I	4	4	4	4	4a	-	0
406	I	3	0	4	0	0	4	0
407	I	4	4	4	0	-	4	0
408	I	3	0	4	1	4	4	0
409	I	4	0	3	0	4	4	0
410	I	4	2	4	3	4	4	1
410	III	4	2	3	3	-	4	1
411	I	4	3	4	4	4	4	3
411	III	4	2	3	0	0	3	0
412	I	4	3	4	4	4	4	2
413	I	4	2	4	4	4	4	0
414	I	4	1	4	3	4	4	0
423	I	4	4	4	4	4	4	3
424	I	4	3	4	4	4	3	4

a = 25 m.d. skystis b = 15 m.d. skystis c = 10 m.d. skystis - = bandymai nebuvo atlikti/
 lapų apipurškimui lapų apipurškimui lapų apipurškimui arba rezultatų nebuvo gauta

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAFQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
7	II	4	4	4	-	4	4	4
14	II	4	3	3	-	4	4	4
21	II	4	3	3	-	4	4	4
57	II	-	4	4	4	4	4	4
59	II	4	4	4	-	4	4	3
65	II	4	2	3	-	3	4	4
68	I	3	4	2	-	3	4	4
110	II	4	4	4	-	4	4	3
111	II	4C	4C	4C	3C	4C	4C	1C
135	II	3	2	4	0	2	4	0
204	II	-	4	4	4	4	4	4
207	II	-	4	4	4	4	4	2
208	II	4C	3C	4C	0C	0C	4C	1C
211	II	3	0	4	0	3	4	0
212	II	-	4d	4	3d	4d	4	1
216	II	4	4	4	-	4	4	4
219	II	0C	0C	3C	0C	0C	-	0C
277	II	4	4	4	4	4	4	0
278	II	4	3	4	2	4	4	3
279	II	4	4	4	4	4	4	0

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAEQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
281	II	3	3	4	2	4	4	0
282	II	-	0	3	4	3	4	1
284	II	4	4	4	2	-	4	3
286	II	3	4	4	2	3	4	2
300	II	3c	2c	-	2c	2c	0c	0c
303	II	3	4	4	0	3	4	2
306	II	-	4	4	3	2	4	2
309	II	-	4	4	4	4	4	4
311	II	4	4	4	4	4	4	3
316	II	4	4	4	0	-	4	0
318	II	4	3	4	2	-	4	4
321	II	3	0	4	-	3	4	4
322	II	4	1	2	-	3	4	0
323	II	3	0	4	-	2	4	4
324	II	4	4	4	-	4	4	4
325	II	3	0	4	-	1	4	3
327	II	4	4	4	-	4	4	3
328	II	4	3	4	-	3	4	3
329	II	0	0	0	-	3	4	0
330	II	3	3	1	-	3	4	0

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAFQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
331	II	0a	0a	0a	0a	1a	0a	0a
332	II	4	4	4	-	3	4	0
333	II	4	4	4	-	4	4	4
334	II	4	0	3	-	4	4	4
335	II	4	3	4	-	4	4	4
336	II	4	4	4	-	4	4	4
337	II	3	0	3	-	2	4	0
338	II	4	4	4	-	4	4	3
339	II	4C	4C	-	3C	4C	4C	4C
340	II	3	0	4	-	2	4	4
341	II	4	3	2	-	3	4	0
342	II	4	3	4	-	4	4	2
343	II	4	4	4	0	2	4	0
344	II	0	4	4	-	2	4	4
345	II	4	2	4	-	3	4	4
346	II	4	3	4	-	4	4	3
347	II	3	0	4	-	3	4	1
348	II	4	2	4	-	4	4	2
349	II	4	4	4	-	4	4	2
350	II	4	2	3	-	4	4	2

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAEQUALIS (Obelys)	BYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
351	II	0e	0e	4e	0e	0e	-	0
352	II	-	0	0	4	2	4	2
353	II	-	0	0	1	4	4	2
354	II	-	2	0	4	3	4	4
355	II	-	2	4	3	2	4	0
357	II	4	4	4	3	-	4	1
358	II	4	4	4	4	4	4	4
359	II	4	4	4	4	4	4	3
360	II	4	4	4	4	3	4	4
361	II	4	3	4	0	-	4	4
362	II	4	4	4	3	-	4	0
363	II	4	4	4	0	4	4	0
364	II	4	4	4	0	4	4	0
365	II	-	4C	4C	2C	4C	4C	0C
366	II	-	4	4	3	4	4	1
367	II	-	4	4	3	4	4	3
368	II	4	3	3	0	4	2	0
369	II	-	4	4	4	4	4	4
370	II	-	4C	4C	2C	4C	4C	0C
372	II	-	0C	-	0C	2C	-	-

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAFQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
373	II	3	0	4	0	4	4	3
374	II	4	1	3	3	4	4	3
375	II	3C	1C	4C	3C	2C	4C	0C
376	II	4	4	4	4	4	4	4
377	II	4	4	4	3	2	4	2
378	II	0	1	0	0	1	-	0
379	II	4	2	0	0	2	4	3
380	II	3	1	0	2	0	4	0
382	II	0	2	4	4	-	4	4
383	II	3	0	4	0	-	4	4
384	II	3	0	4	0	-	4	4
385	II	4	4	4	1	-	4	3
386	II	4	2	4	0	3	4	0
387	II	4	4	4	4	4	-	4
388	II	4	4	4	4	4	4	4
389	II	4C	0C	4C	3C	2C	3C	0C
390	II	0	0	3	0	-	4	0
391	II	4	4	4	3	4	4	4
446	I	1	0	0	0	0	3	0
447	I	4	4	4	-	4	4	3

6 lentelė (tęsinys)

JUNGINIO Nr	LENTELĖ Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS (Miežiai)	VENTURIA INAFQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedis)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
448	I	3	2	4	-	3	4	3
449	I	3	0	4	2	4	4	0
450	I	4	4	4	-	3	4	4
451	I	2	4	3	-	2	4	3
452	I	0	3	1	-	0	2	0
453	I	3	4	4	-	3	4	4
454	I	3	4	4	-	4	4	4
455	I	4	3	4	-	4	4	3
456	I	4	1	4	-	4	4	2
457	I	4	2	4	-	4	4	3
458	I	-	0	0	0	4	4	3
459	I	4	1	4	-	4	4	2
460	I	4	4	4	0	4	4	0
461	I	2	0	3	-	3	4	1

7 lentelė

JUNGINIO Nr	PUCCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERYSIPHE GRAMINIS HORDEI (Miežiai)	VENTURIA INAEQUALIS (Obelys)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Žemės riešutai)	PLASMOPARA VITICOLA (Vynmedžiai)	PHYOPHTHORA INFESTANS (Pomidorai)
Mankozebas	3	0	4	0	0	4	1
Karboksinas	3	0	4	0	0	0	0
Piroksifuras	0	0	0	0	0	0	-

Pareiškėjui žinoma, kad komerciniu būdu negalima gauti junginių, kurių struktūra analogiška paraiškoje siūlomų junginių struktūrai.

- 5 Kadangi šio išradimo junginių efektyvumo spektras yra labai platus, juos galima lyginti su markobezu, kurio fungicidinio poveikio diapazonas yra labai platus ir kuris turi didelę paklausą rinkoje. Struktūros atžvilgiu pareiškėjas siūlo lyginti su karboksiniu ir piroksifuru. 7 lentelėje pateikiami biologiniai markobezo, karboksino ir piroksifuro duomenys ir informacija (žiūrėti - "Pesticidų vadovėlis", 8 leid.).

- 15 Be to, pareiškėjas pažymi, kad palyginimo duomenys gauti tiriant ne vienu metu, būtent, mankozebas, karbokšinas ir piroksifuras buvo tiriami skirtingu metu pagal 41 pavyzdyje aprašytą metodiką.

- 20 8 lentelėje pareiškėjas pateikia atitinkamų junginių radikalų reikšmes pagal prioritetų datas ir junginius atitinkančius numerius.

8 lentelė

- 25 Junginių pagrindimas

Reikšmė	Junginio Nr. (lentelė)	Prioriteto data
1	2	3
A yra		
vandenilis	1,2,3 (1)	1987 09 15
halogenas	171,175,180 (1)	1987 09 15
C ₁₋₄ alkilas	171 (1)	1987 09 15
C ₁₋₄ alkoksi	170 (1)	1987 09 15

8 lentelė (tęsinys)

1	2	3
hidroksi	232 (1)	1988 01 22
fenoksi	368 (1)	1988 01 22
B yra		
vandenilis	1,2,3 (1)	1987 09 15
E yra		
vandenilis	1,2,3 (1)	1987 09 15
K yra		
vandenilis	1,2,3 (1)	1987 09 15
X yra		
S	1 (1)	1987 09 15
S (O)	2 (1)	1987 09 15
S (O) ₂	3 (1)	1987 09 15
NH	4,447,448 (1)	1987 09 15
N(C ₁₋₄ alkilas)	5 (1),111, 365 (2)	1987 09 15
CH ₂	81 (2)	1987 09 15
CO	12, 455, 457 (1)	1987 09 15
CH ₂ CH ₂	15 (1)	1987 09 15
CH=CH	18, 403 (1)	1987 09 15
OCH ₂	21, 377, 378 (1)	1987 09 15
CH ₂ O	23, 204 (1)	1987 09 15
SCH ₂	25, 399, 400 (1)	1987 09 15
S(O)CH ₂	27, 387, 401 (1)	1987 09 15
S(O) ₂ CH ₂	29, 388, 402 (1)	1987 09 15
N(C ₁₋₄ alkilas)CH ₂	38 (1)	1987 09 15

8 lentelė (tesinys)

1	2	3
CO ₂	49 (1)	1987 09 15
D ₂ C	50, 409 (1)	1987 09 15
S(O) ₂ O	51, 283, 284 (1)	1987 09 15
CONH	62 (1), 322 (2)	1987 09 15
NHCO	67, 450, 451 (1)	1987 09 15
NHS(O)	78 (1)	1987 09 15
CH(C ₁₋₄ alkilas)O	24 (1)	1987 09 15
COS	83 (1)	1987 09 15
SCO	84 (1)	1987 09 15
N=CH	86 (1)	1987 09 15
CH ₂ CH ₂ O	96 (1)	1987 09 15
N(C ₁₋₄ alkilas) N=CH	111 (1)	1987 09 15
CH=CHCH ₂ O	115 (1)	1987 09 15
O	119, 120, 122 (1)	1987 09 15
N=N	282 (1)	1987 09 15
CH(C ₆ H ₅)	360 (1)	1988 01 22
C(O)CH ₂ O	370 (1)	1988 01 22
CH(OH)	380, 453, 454 (1)	1988 01 22
CO ₂ CH ₂	398 (1)	1988 01 22
(C ₆ H ₅) ₂ ⁺ PCH ₂ (haloidas)	404 (1)	1988 06 21
CH ₂ OC(O)	406 (1)	1988 06 21
CH ₂ NHC(O)	407 (1)	1988 06 21
CH ₂ SCO	408 (1)	1988 06 21
OCH ₂ O	410 (1)	1988 09 08

8 lentelė (tęsinys)

1	2	3
S(O)CH ₂ O	411 (1)	1988 09 08
COCH(C ₁₋₄ alkilas)O	412 (1)	1988 01 22
CH ₂ ON=CH	413, 414 (1)	1988 09 08
(CH ₂ O ₃ O	415 (1)	1988 09 08
(CH ₂ O ₄ O	416 (1)	1988 09 08
(CH ₂) ₅ O	417 (1)	1988 09 08
OCH ₂ CH ₂ O	423 (1)	1988 09 08
SCH ₂ O	425 (1)	1988 01 22
CH ₂ OCONH	443 (1)	1988 09 08
N(C ₁₋₄ alkilas)CO	68 (1)	1987 09 15
S(O) ₂ NH	446, 449 (1), 329 (2)	1987 09 15
CON(C ₁₋₄ alkilas)	315 (2)	1987 09 15
Z yra (visų reikšmių prioriteto data 1987 09 15)		
fenilas	1,2,3 (1)	
monopakeistas:		
C ₁₋₆ alkilu	126, 406 (1)	
C ₁₋₄ alkoksi	128, 129, 130 (1)	
C ₁₋₄ halogenalkilu	141 (1)	
fenoksi	143, 144, 145 (1)	
fenilu	150 (1)	
amino	369 (1)	
hidroksi	418 (1)	
1-(C ₁₋₄ alkoksikarbonil)-	426 (1)	
2-(C ₁₋₄ -alkoksi)-vinilu		

8 lentelė (tęsinys)

1	2	3
C ₁₋₄ halogenalkoksi	427 (1)	
C ₁₋₄ alkoksikarbonilu	428 (1)	
mono- arba dipakeistas:		
halogenu	119, 120, 157 (1)	
nitro	131, 132, 390 (1)	
C ₁₋₄ alkilu	125, 391, 392 (1)	
ciano	134, 135, 460 (1)	
naftilu	247, 248 (1)	
chinolinilu	424 (1), 38 (2)	
piridinilu	7, 14, 21 (2)	
monopakeistas:		
C ₁₋₄ alkilu	59 (2)	
C ₁₋₄ alkoksikarbonilu	65, 282 (2)	
amino	354 (2)	
halogenu	57 (2)	
nitro	376 (2)	
C ₁₋₄ alkilkarbonilamino	377 (2)	
di(C ₁₋₄ alkilsulfonil)amino	378 (2)	
CH(O) H	381 (2)	
mono- arba dipakeistas:		
C ₁₋₄ halogenalkilu	277, 284, 368 (2)	
ciano	278, 385 (2)	
dipakeistas:		
amino ir ciano	384 (2)	

8 lentelė (tęsinys)

1	2	3
halogenu	379 (2)	
C ₁₋₄ alkoksi	369 (2)	
nitro ir ciano	383 (2)	
halogenu	271 (2)	
di(C ₁₋₄ alkil)aminu	319 (2)	
C ₁₋₄ alkoksi	362 (2)	
pakeistas ciano ir dviem C ₁₋₄ alkilo grupėmis	355 (2)	
pirimidinilas	110, 111 (2)	
monopakeistas:		
C ₁₋₄ alkilu	207 (2)	
C ₁₋₄ halogenalkilu	212 (2)	
C ₁₋₄ alkiltio	375 (2)	
ciano	211 (2)	
nitro	219 (2)	
fenilu	344 (2)	
HO ₂ C	356 (2)	
C ₁₋₄ alkoksikarbonilu	371 (2)	
C ₁₋₄ alkoksisulfonilu	352 (2)	
mono- arba dipakeistas:		
C ₁₋₄ alkoksi	93, 208 (2)	
mono-, di arba tripakeistas:		
halogenu	96, 318, 340 (2)	
dipakeistas:		
halogenu ir C ₁₋₄ alkilu	94 (2)	

8 lentelė (tęsinys)

1	2	3
C ₁₋₄ halogenalkilu	323 (2)	
C ₁₋₄ alkilu ir C ₁₋₄ alkiltio	313 (2)	
pirazinilu	364 (2)	
monopakeistas:		
halogenu	273 (2)	
ciano	389 (2)	
dipakeistas:		
C ₁₋₄ alkilu	272 (2)	
piridazinilas	135 (2)	
monopakeistas:		
C ₁₋₄ alkoksi	274 (2)	
fenilu	281 (2)	
aminokarboksilu	351 (2)	
mono- arba dipakeistas:		
halogenu	103, 334 (2)	
dipakeistas:		
halogenu ir C ₁₋₄ alkilu	320 (2)	
benzotiazolilas	47, 83 (2)	
tienas	306 (2)	
monopakeistas:		
pirazolilu, dipakeistu		
C ₁₋₄ alkilu ir C ₁₋₄ halogenalkilu	337 (2)	
piridilu	341 (2)	
monopakeistas:		

8 lentelė (tęsinys)

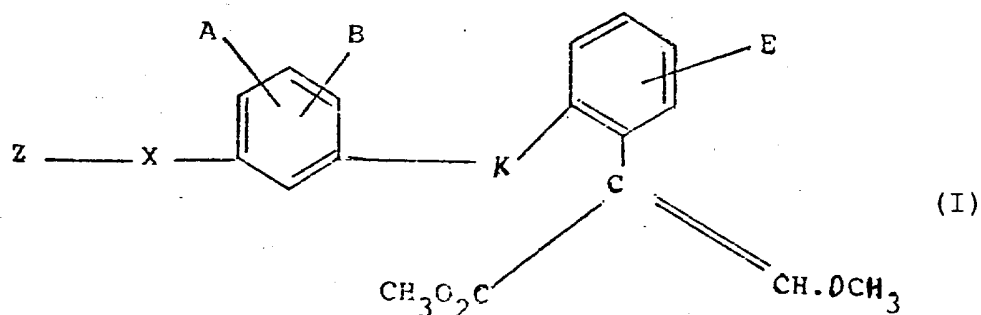
1	2	3
nitro	350	(2)
dipakeistas		
halogenu	353	(2)
1,2,4-triazolilas	81	(2)
chinoksalinilas, monopakeistas		
halogenu	84	(2)
1,3,5-triazinilas, dipakeistas		
halogenu	86	(2)
arba halogenu ir C ₁₋₄ alkoksi	88	(2)
triazolilas	330	(2)
monopakeistas:		
nitro	390	(2)
mono- arba dipakeistas C ₁₋₄ alkilu	98, 342	(2)
benzoksazolilas	99	(2)
piridinil-N-oksidas	104	(2)
tieno/2,3-d/pirimidinilas	361	(2)
pirolilas	346	(2)
monopakeistas:		
C ₁₋₄ alkilu	309	(2)
izoksazolilas, dipakeistas C ₁₋₄ alkilu	324	(1)
1,3,4-tiadiazolilas	331	(2)
pirazolilas, pakeistas halogenu		
ir dviem C ₁₋₄ alkilo grupėmis	335	(2)
1,2,4-triazinilas, monopakeistas		
fenilu	347	(2)

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Propeno rūgšties dariniai, kurių formulė (I) ir jų stereoizomerai,

5

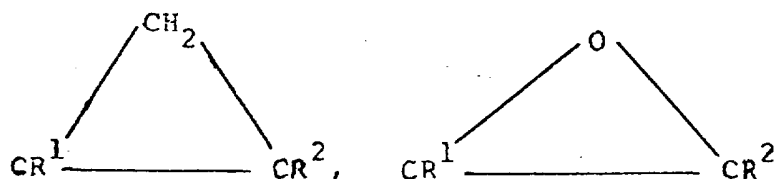
10



15

pasižymintys fungicidiniu aktyvumu, kur K yra deguonis arba sieros atomas; Z nepakeistas arba pakeistas arilas arba nepakeistas arba 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, CO.CO, CHR¹S(O)_n, CHR¹OSO₂, NR⁴CHR¹, CHR¹NR⁴, CO₂, O₂C, SO₂O, OSO₂, COCHR¹, COCHR¹O, CHR¹CO, CHOH.CHR¹, CHR¹.CHOH,

25



30

CONR⁴, OCONR⁴, NR⁴CO, CSNR⁴, OCS.NR⁴, SCO.NR⁴, NR⁴CO₂, NR⁴CS, 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, CHR¹NR⁴COR⁴, CHR¹CHR²CO, O.N=CR¹, CHR¹CHR²CHR³, OCHR¹CHR², (CH₂)_mO.CHR¹OCHR², CHR¹CHR²O, OCHR¹CHR²O, S(O)_nCHR¹CHR², CHR¹S(O)_nCHR², CHR¹CHR²S(O)_n,

35

- $CR^1=NNR^4$, $NR^4N=CR^1$, CHR^1CONR^2 , $CHR^1OCO.NR^2$, $CH=CHCH_2O$,
 $COCHR^1CHR^2O$ arba $(R^5)_2P^+CHR^2Q^-$; A, B ir E gali būti
 vienodi arba skirtingi ir yra H, halogeno atomas, oksigrupė, C₁₋₄ alkilas, C₁₋₄alkoksigrupė, C₁₋₄halogenalkilas,
 5 C₁₋₄halogenalkoksigrupė, C₁₋₄alkilkarbonilas, C₁₋₄alkoksikarbonilas, fenoksi-, nitro- arba ciano-grupė; R¹, R²
 arba R³ gali būti vienodi arba skirtingi ir yra H, C₁₋₄alkilas, arba fenilas; R⁴ yra H, C₁₋₄alkilas arba
 CORⁱ; R⁵ yra nepakeistas arba pakeistas fenilas; Q⁻ yra
 10 halogeno anijonas; N yra 0,1 arba 2, o m yra 3, 4 arba
 5, arba, jei Z yra nepakeistas fenilas, o X ir K -
 deguonies atomas, A, B ir E vienu metu negali būti
 vandenilio atomas.
- 15 2. Junginiai pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t y s
 tuo, kad Z yra nepakeistas arba pakeistas heteroarilas,
 o X - O.
- 20 3. Junginiai pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t y s
 tuo, kad X gali būti bet koks, išskyrus O.