

(19)



(10) **LT 3711 B**

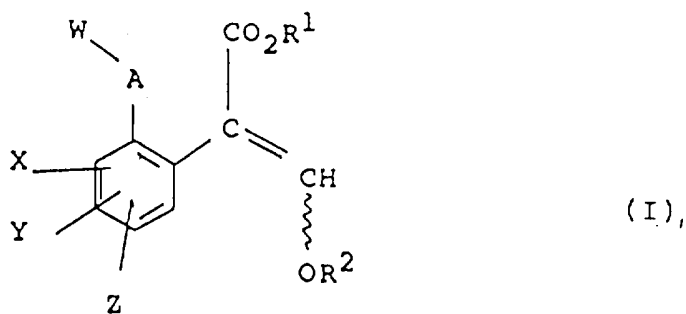
(12)

PATENTO APRAŠYMAS

-
- (11) Patento numeris: **3711**
- (21) Paraiškos numeris: **IP865**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1993 08 17**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 03 27**
- (45) Patento paskelbimo data: **1996 02 26**
- (60) SU duomenys: **SU 5010295, 1991 12 10**
- (31, 32, 33) Prioritetas: **8609454, 1986 04 17, GB**
8630825, 1986 12 23, GB
- (72) Išradėjas:
Vivienne Margaret Anthony, GB
John Martin Clough, GB
Paul John de Fraine, GB
Christopher Richard Ayles Godfrey, GB
Patrick Jelf Crowley, GB
Ian Ferguson, GB
Michael Gordon Hutchings, GB
- (73) Patento savininkas:
ZENECA Limited, 15 Stanhope Gate, London W1Y 6LN, GB
- (74) Patentinis patikėtinis:
Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company,
Rūdninkų g. 18/2-12, 2001 Vilnius, LT
-

- (54) Pavadinimas:
Akrilo rūgšties dariniai, jų gavimo būdai ir panaudojimas
- (57) Referatas:

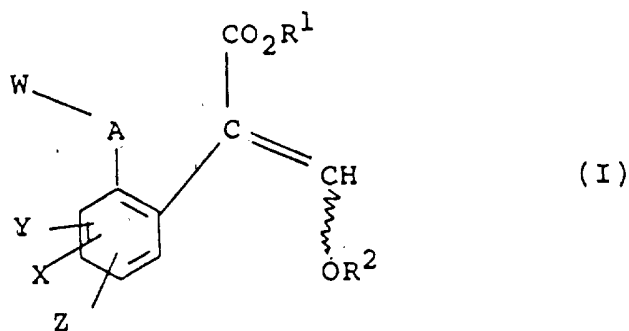
Junginys, kurio formulė yra (I):



ir jo stereoizomerai, kur W yra pakeista piridinilo arba pakeista pirimidinilo grupė, prisijungusi prie A bet kuriuo iš jos žiedo anglies atomų; A yra arba deguonies atomas, arba $S(O)_n$, kur n yra 0, 1 arba 2; X, Y ir Z yra vandenilio arba halogeno atomai, arba hidroksilas, galimai pakeistas alkilo, galimai pakeistas alkenilo, galimai pakeistas arilo, galimai pakeistas alkinilo, galimai pakeistas alkoksi, galimai pakeistas alkiltio, galimai pakeistas ariloksi, galimai pakeistas arilalkiloksi, galimai pakeistas aciloksi, galimai pakeistas amino, galimai pakeistas acilamino, nitro, ciano, $-CO_2R^3$, $-CONR^4R^5$, $-COR^6$, arba $-S(O)_mR^7$ (kur m yra 0, 1 arba 2) grupės, arba bet kurios dvi iš grupių X, Y ir Z, kai jos yra gretimose fenilo žiedo padėtyse, jungiasi sudarydamos kondensuotą žiedą, arba aromatinį, arba alifatinį, galimai turintį vieną arba daugiau heteroatomų; R^1 ir R^2 , kurie yra vienodi arba skirtingi, yra galimai pakeistos alkilo grupės; su sąlyga, kad kai W yra 5-trifluormetilpiridin-2-ilas, A yra deguonis, X yra vandenilis, R^1 ir R^2 abu yra metilas, Y ir Z abu nėra vandenilis, Y nėra F, Cl, metilas, nitro, 5- CF_3 , 5- SCH_3 arba 4- $(CH_3)_2N$, jei Z yra vandenilis ir Y bei Z kartu nėra 3-nitro-5-chloro, 3,5-dinitro, 4,5-dimetoksi arba 4,5-metilendioksi, ir R^3 , R^4 , R^5 , R^6 bei R^7 , kurie yra vienodi arba skirtingi, yra vandenilio atomai arba galimai pakeistos alkilo, galimai pakeistos cikloalkilo, galimai pakeistos cikloalkilalkilo, galimai pakeistos alkenilo, galimai pakeistos alkinilo, galimai pakeistos aralkilo grupės; ir jo metalo kompleksai.

Šis išradimas skirtas akrilo rūgšties dariniams, naudojamiems žemės ūkyje (ypač kaip fungicidai, bet taip pat kaip augalų augimo reguliatoriai, insekticidai ir nematocidai), jų gavimo būdams, žemės ūkio (ypač fungicidinėms) kompozicijoms, kurių sudėtyje yra šių darinių, ir jų panaudojimui kovai su grybeliais, ypač grybelinėmis augalų infekcijomis, augalų augimo reguliavimui bei kenksmingų vabzdžių ar nematodų naikinimui.

Išradimas pateikia junginį, kurio formulė yra (I):



ir jo stereoizomerus, kur W yra pakeista piridinilo grupe, prisijungusi prie A bet kuriuo iš jos žiedo anglies atomų; A yra arba deguonies atomas, arba $S(O)_n$, kur n yra 0, 1 arba 2; X, Y ir Z, kurie yra vienodi arba skirtingi, yra vandenilio arba halogeno atomai, arba hidroksi, galimai pakeista alkilo (tame tarpe haloalkilo), galimai pakeista alkinilo, galimai pakeista al-

koksi (tame tarpe haloalkoksi), galimai pakeista alkiltio, galimai pakeista ariloksi, galimai pakeista arilalkoksi, galimai pakeista aciloksi, galimai pakeista amino, galimai pakeistos acilamino, nitro, ciano, $-\text{CO}_2\text{R}^3$, $-\text{CONR}^4\text{R}^5$, $-\text{COR}^6$ ar $-\text{S(O)}_m\text{R}^7$ (kur m yra 0, 1 ar 2) grupės, arba bet kurios dvi iš X, Y ir Z grupių, kai jos yra fenilo žiedo gretimose padėtyse, jungiasi sudarydamos kondensuotą žiedą arba aromatinį, arba alifatinį, galimai turintį vieną ar daugiau heteroatomų; R^1 ir R^2 , kurie yra vienodi ar skirtingi, yra galimai pakeistos alkilo (tame tarpe fluoroalkilo) grupės; su sąlyga, kad kai W yra 5-trifluorometilpiridin-2-ilas, A yra deguonis, X yra vandenilis, ir abu R^1 ir R^2 yra metilas, Y ir Z abu nėra vandenilis, Y nėra F, Cl, metilas, nitro, 5-CF_3 , 5-SCH_3 ar $4\text{-(CH}_3)_2\text{N}$, jei Z yra vandenilis ir Y bei Z kartu nėra 3-nitro-5-chloro, 3,5-dinitro, 4,5-dimetoksi ar 4,5-metilendioksi; ir R^3 , R^4 , R^5 , R^6 ir R^7 , kurie yra vienodi ar skirtingi, yra vandenilio atomai arba galimai pakeistos alkilo, galimai pakeistos cikloalkilo, galimai pakeistos alkenilo, galimai pakeistos alkinilo, galimai pakeistos arilo ar galimai pakeistos aralkilo grupės; ir jo metalų kompleksai.

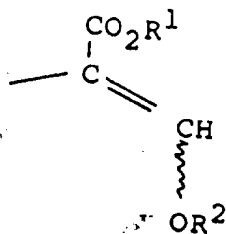
Šio išradimo junginiai apima bent vieną dvigubą anglies anglies jungtį ir kartais gaunami geometrinių izomerų mišinių formos. Tačiau šie mišiniai gali būti padalinti į atskirus izomerus ir šis išradimas apima tokius izomerus bei jų mišinius įvairiomis proporcijomis, tame tarpe tokius mišinius, kurie iš esmės sudaryti iš (Z)-izomero ir kurie iš esmės sudaryti iš (E)-izomero.

Atskiri izomerai, kurie gaunami iš akrilato grupės nesi-
metriškai pakeistos dvigubos jungties, žymimi paprastai naudojamais

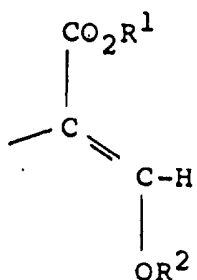
jamais "E" ir "Z" pažymėjimais. Šie pažymėjimai yra apibūdinami pagal Cahn-Ingold-Prelog sistemą, kuri yra pilnai aprašyta literatūroje (žiūrėti, pavyzdžiui, J. March "Advanced Organic Chemistry", 3 leidimas, Wiley-Interscience, 109 psl. ir toliau).

Paprastai vienas izomeras yra fungicidiškai aktyvesnis nei kitas; beje, aktyvesnis yra tas izomeras, kuriame $-OR^2$ grupė yra toje pačioje dvigubos jungties pusėje kaip ir fenilo žiedas. Šio išradimo junginių atveju tai yra (E)-izomeras. (E)-izomerai sudaro tinkamesnę šio išradimo junginių grupę.

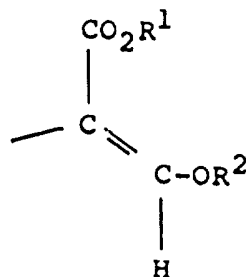
Čia toliau naudojama formulė



žymi išskiriamą abiejų akrilato dvigubos jungties geometrinių izomerų mišinį, t.y.



ir



Alkilo grupės, kur jos bebūtų grupės ar fragmento pavidalo, pavyzdžiui, radikaluose "alkoksi", "alkiltio" ir "aralkil", gali būti linijinių ar šakotų grandinių pavidalo ir apima geriau 1-6, dar geriau 1-4 anglies atomus; jų pavyzdžiai yra metilas, etilas, propilas, (n- arba izo-propilas) ir butilas (n-, sec-, izo- arba t-butilas).

R^1 ir R^2 , kurie yra galimai pakeistos alkilo grupės, yra geriau galimai pakeistos C_{1-4} , ypač C_{1-2} alkilo grupės. Geriau,

kai pakaitas yra fluoras, kurio gali būti vienas ar daugiau atomų. Ypač pageidautina, kad R^1 ir R^2 abu būtų metilas, arba viena ar abi metilo grupės būtų galimai pakeistos vienu, dviem arba trimis fluoro atomais.

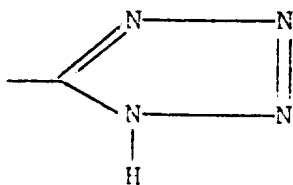
Kur nurodyti halogeno atomai, jie geriau yra fluoro, chloro ar bromo, ypač fluoro ar chloro atomai .

Cikloalkilas geriau yra C_{3-6} cikloalkilas, pavyzdžiui, cikloheksilas, ir cikloalkilalkilas yra geriau C_{3-6} cikloalkil-
(C_{1-4})alkilas, pavyzdžiui, ciklopropiletilas. Alkenilo ir alkilnilo grupės geriau turi nuo 2 iki 6, dar geriau nuo 2 iki 4 anglies atomų linijinių ar šakotų grandinių pavidalu. Pavyzdžiai yra etenilas, alilas ir propargilas. Arilas geriau yra fenilas, o aralkilas geriau yra benzilas, feniletilas ar fenil-n-propilas. Galimai pakeistas alkilas apima ypač haloalkilą, hidroksialkilą, alkoksialkilą, galimai pakeistą ariloksialkilą, ypač galimai pakeistą fenoksialkilą; galimai pakeistas alkenilas apima galimai pakeistą fenilalkenilą, ypač galimai pakeistą feniletenilą; galimai pakeistas aniloksi apima galimai pakeistą feniloksi, ir galimai pakeistas ariloksi apima galimai pakeistą benziloksi. Galimi "alkoksi" ir "alkiltio" pakaitai apima tuos, kurie aprašyti aukščiau "alkilui".

Pakaitai, kurie gali būti bet kuriame pakeistame arilo ar heteroarilo fragmente, apima vieną ar daugiau šių grupių: halogeno, hidroksi, C_{1-4} alkilo (ypač metilo ir etilo), C_{1-4} alkoksi (ypač metoksi), halo (C_{1-4})alkoksi (ypač trifluorometoksi), halo (C_{1-4})alkilo (ypač trifluorometilo), C_{1-4} alkiltio (ypač metiltio), (C_{1-4})alkoksi(C_{1-4})alkilo, C_{3-6} cikloalkilo, C_{3-6} cikloalkilo(C_{1-4})alkilo, arilo (ypač fenilo), ariloksi (ypač feniloksi), aril(C_{1-4})arilo (ypač benzilo, feniletilo ir fenil-n-

propilo), aril C_{1-4} alkoksi (ypač benziloksi), ariloksi (C_{1-4})-alkilo (ypač feniloksimetilo), aciloksi (ypač acetiloksi ir benzoiloksi), ciano, tiocianato, nitro, $-NR'R''$, $-NHCOR'$, $-NHCONR'R''$, $-CONR'R''$, $-COOR'$, $-OSO_2R'$, $-SO_2R'$, $-COR'$, $-OCOR'$, $-CR'=NR''$ ar $-N=CR'R''$, kur R' ir R'' yra nepriklausomai vandenilis, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} alkiltio, C_{3-6} cikloalkilo, C_{3-6} cikloalkil(C_{1-4})alkilo, fenilo ar benzilo, kur fenilo ir benzilo grupės galimai pakeistos halogenu, C_{1-4} alkilu ar C_{1-4} alkoksi. Galimai pakeistos amino, acilamino ir aciloksi grupės apima grupės $-NR'R''$, $-NHCOR'$ ir $-OCOR'$, kur R' ir R'' yra tokie, kaip nurodyta aukščiau.

Pakaitai pakeistame piridinilo ar pakeistame pirimidinilo žiede W, kurie yra tokie patys ar skirtingi, apima bet kurią iš reiškinių, nurodytų X, Y ir Z. Atskiru atveju jie apima halogeno atomus arba hidroksi, galimai pakeistą alkilą (tame tarpe haloalkilą), ypač C_{1-4} alkilą, galimai pakeistą alkenilą, ypač C_3-C_4 alkenilą, galimai pakeistą arilą, galimai pakeistą alkinilą, ypač C_{3-4} alkinilą, galimai pakeistą alkoksi (tame tarpe haloalkoksi), ypač C_{1-4} alkoksi, galimai pakeistą ariloksi, galimai pakeistą heterocikliloksi (ypač heteroalkiloksi), galimai pakeistą arilą, galimai pakeistą heterociklilą, ypač 5- ir 6-na -rius anglies-azoto žiedus, pavyzdžiui,



nitro, ciano, $-NR'R''$, $-NHCOR'$, $-CONR'R''$, $-OCOR'$, $-CO_2R'$, $-COR'$, $-CH=NOR''$, $-CH_2NR'R''$, $-CH_2OR'$, $-CH_2NHCOR'$, $-CH_2OCOR'$ arba $S(O)_mR'$ (kur m yra 0, 1 ar 2) grupės arba bet kurie du iš piridinilo arba pirimidinilo žiedų pakaitų, kai jie yra gretimose žiedo pa-

dėtyse, jungiasi sudarydami galimai pakeistą kondensuotą žiedą, arba aromatinį, arba alifatinį, galimai turintį vieną ar daugiau heteroatomų; ir R' , R'' , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 ir R^7 yra tokie, kaip nurodyta aukščiau.

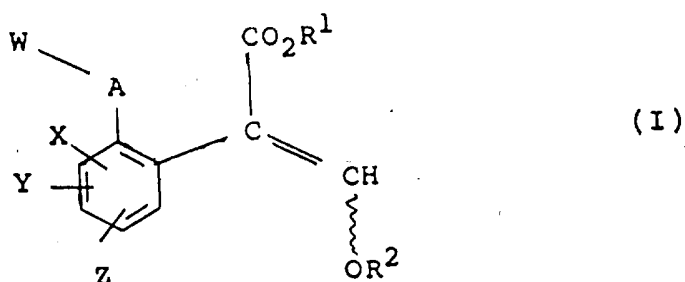
Piridinai ir pirimidinai su hidroksi pakaitais atitinkamos padėtyse gali taip pat būti atitinkamos tautomerinės oksoformas, t.y. atitinkamai kaip piridonai ir pirimidonai. Numatoma, kad kai piridinilo ar pirimidinilo žiede W yra hidroksi pakaitas, šis išradimas apima visas tokias tautomerines formas ir jų mišinius (pavyzdžiui, žiūrėti G. R. Newkome ir W.W. Paudler, Contemporary Heterocyclic Chemistry, Wiley - Interscience 236 - 241 psl.).

Tinkamesnis haloalkilo ir haloalkoksi grupių pakaitas yra halo C_{1-4} alkilo ir halo (C_{1-4}) alkoksi grupės. Haloalkilas apima ypatingai trihalometilą ir ypač trifluormetilą (išskyrus tuos atvejus, kai nurodyta kitaip).

Tinkamesnės arilo grupės arba fragmentai [pavyzdžiui, kaip ariloksi grupėje], yra fenilas, tuo tarpu kai pakaitai pakeistose amino grupėje ar fragmente geriau yra C_{1-4} alkilas.

Tinkamesnės heterociklinės grupės ar fragmentai (pavyzdžiui, kaip heterociklilo ar heterocikliloksi grupėse) yra, pavyzdžiui, 2-, 3-, arba 4- galimai pakeisti piridinai arba 2-, 4- ar 5- galimai pakeisti pirimidinai.

Viename atskirame išradimo aspekte išradimas pateikia junginius, kurių formulė (I):

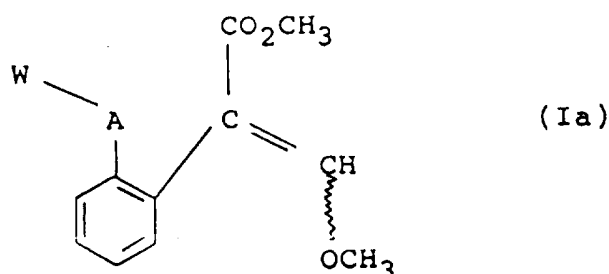


ir jų stereoizomerus, kur W yra pakeista piridinilo ar pakeista pirimidinilo grupė, susijungusi su A bet kuriuo iš jos anglies atomų ir turinti pakaitus, kaip nurodyta aukščiau; A yra arba deguonies atomas, arba $S(O)_n$, kur n yra 0, 1 ar 2; X, Y ir Z, kurie yra vienodi arba skirtingi, yra vandenilio, fluoro, chloro arba bromo atomai, arba hidroksi, C_{1-4} alkilo, C_{2-5} alkenilo, C_{2-5} alkinilo, fenilo, C_{1-4} haloalkilo, C_{1-4} alkoksi, fenoksi, benziloksi arba mono ar dialkilamino grupės, arba bet kurios dvi iš X, Y ir Z grupių, kai jos yra gretimose fenilo žiedo padėtyse, jungiasi sudarydamos kondensuotą aromatinį žiedą, kur alifatiniai bet kurie iš aukščiau išvardintų fragmentų yra galimai pakeisti viena ar daugiau C_{1-4} alkoksi grupių, fluoro, chloro ar bromo atomais, fenilo žiedais, kurie patys yra galimai pakeisti, heterocikliniais žiedais, kurie yra arba aromatiniai, arba nearomatiniai ir patys yra galimai pakeisti, nitro, amonio, hidroksilo ar karboksilo grupėmis, ir kur fenilo fragmentai iš bet kurių aukščiau išvardintų yra galimai pakeisti vienu ar daugiau fluoro, chloro ar bromo atomų, fenilo žiedų, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksi, ciano, amino, nitrilo, hidroksilo ar karboksilo grupėmis; ir R^1 bei R^2 , kurie yra vienodi ar skirtingi, yra C_{1-4} alkilas (ypač abu metilas), kurių kiekvienas yra galimai pakeistas vienu, dviem ar trimis halogenų (ypač fluoro) atomais, su sąlyga, kad jei W yra 5-trifluormetilpiridinil-2-ilas, A yra deguonis, X yra vandenilis, ir R^1 bei R^2 abu yra metilas, Y ir Z abu nėra vandenilis, Y nėra F, Cl, metil, nitro, $5-CF_3$, $5-SCH_3$ ar $4-(CH_3)_2N$, jei Z yra vandenilis ir Y bei Z kartu nėra 3-nitro-5-chloro, 3,5-dinitro, 4,5-dimetoksi ar 4,5-metilen-dioksi.

Kai vienas ar daugiau iš X, Y ir Z yra kitoks nei vandenilis, pageidautina, kad jie būtų pavieniai atomai arba steriškai

mažos grupės, tokios kaip fluoras, chloras, bromas, hidroksi, metilas, metoksi, trifluormetilas, metilamino ir dimetilamino. Be to, pageidautina, kad vienas iš tokių pakaitų užimtų 5-padėtį fenilo žiede (akrilato grupė prijungta 1-padėtyje), nes tai gali suteikti privalomą fitotoksiškumo atžvilgiu, ypač kai yra vienintelis pakaitas, toks kaip chloras.

Kitame aspekte šis išradimas pateikia junginį, kurio formulė (Ia):

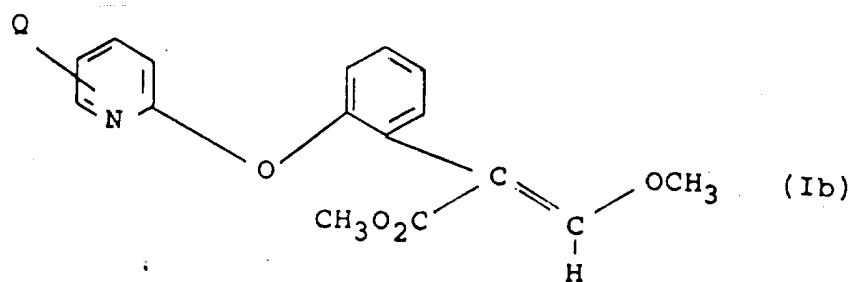


ir jų stereoizomerus, kur A yra $S(O)_n$, kur n yra 0, 1 arba 2 arba geriau deguonies atomas; W yra pakeistas piridinilas arba pakeista piridinilo grupė, prisijungusi prie A bet kuriuo vienu iš jos anglies atomų, tuo tarpu kai piridilo ar piridinilo žiedų pakaitai, kurie yra vienodi ar skirtingi, yra vienas ar daugiau halogeno atomų, arba hidroksi, galimai pakeista alkilo (tame tarpe haloalkilo), galimai pakeista alkenilo, galimai pakeista arilo, galimai pakeista alkinilo, galimai pakeista alkoksi (tame tarpe haloalkoksi), galimai pakeisto ariloksi. galimai pakeisto heterocikliloksi, galimai pakeisto arilo, galimai pakeista heterociklilo, galimai pakeista aciloksi, galimai pakeista amino, galimai pakeista acilamino, nitro, ciano, $-CO_2R^3$, $-CONR^4R^5$, $-COR^6$ ar $S(O)_mR^7$ (kur m = 0, 1 arba 2) grupės, su sąlyga, kad jei W yra 5-trifluorometilpiridin-2-ilas, A yra deguonis, X yra vandenilis, ir R^1 bei R^2 abu yra metilas, Y ir Z nėra abu vandenilis, Y nėra F, Cl, metilas, nitro, 5- CF_3 , 5- SCH_3 ar 4- $(CH_3)_2N$, jei Z yra vandenilis ir Y bei Z kartu nėra 3-nitro-5-chloro, 3,5-di -

nitro, 4,5-dimetoksi ar 4,5-metilendioksi; ir R^3 , R^4 , R^5 , R^6 ir R^7 yra tokie, kaip nurodyta aukščiau.

Tinkamesni piridinilo arba pirimidinilo žiedų pakaitai yra chloras, fluoras, bromas, metilas, trifluormetilas (išskyrus atvejus, kur nurodyta kitaip), trichlormetilas ir metoksi.

Dar kitame аспекte išradimas pateikia junginius, kurių formulė (Ib):



kur Q yra metilas, trifluormetilas (bet ne 5-trifluormetilas), metoksi, bromas, fluoras arba ypač chloras.

Pageidautina, kad Q būtų 4-, 5- arba 6- piridino žiedo padėtyje, ir geriau, kad kai, pavyzdžiui, tai yra metilas, jei būtų 4- padėtyje.

Šį išradimą iliustruoja junginiai, pateikti žemiau 1 - 3 lentelėse.

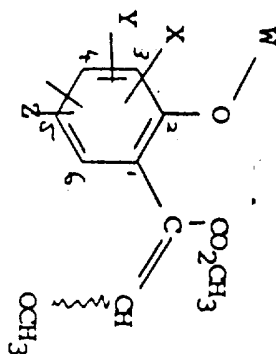
1 lentelėje:

* Cheminis singleto poslinkis nuo olefininio protono beta-metoksiakrilato grupėje (m.d. iš tetrametilsilano).

Tirpiklis $CDCl_3$.

+ Beta-metoksiakrilo grupės geometrija.

1 lentelė



Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras +
1	3'-Fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
2	3'-Chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
3	3'-Bromopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
4	3'-Metilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E
5	3'-(Trifluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H			E
6	3'-Metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
7	4'-Fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
8	4'-Chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
9	4'-Bromopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
10	4'-Metilpiridin-2'-ilas	H	H	H	Deriva	7.37	E

1. lantelē (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydinomi temp. (°C)	* Olefininis	+ Izomeras
11	4'-(Trifluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H	derva	7.44	E
12	4'-Metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
13	5'-Fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
14	5'-Chloropiridin-2'-ilas	H	H	H	77-8	7.41	E
15	5'-Bromopiridin-2'-ilas	H	H	H	104.6-105.4	7.43	E
16	5'-Metilpiridin-2'-ilas	H	H	H	derva	7.42	E
17	5'-Metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
18	6'-Fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
19	6'-Chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
20	6'-Bromopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
21	6'-Metilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E
22	6'-(Trifluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H	derva	7.40	E
23	6'-Metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H	derva	7.42	E
24	2'-Fluoropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
25	2'-Chloropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
26	2'-Bromopiridin-3'-ilas	H	H	H			E

1 lentelė (tęsin)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydinosi temp. (°C)	Olefininis [*]	Izomeras ⁺
27	2'-Metilpiridin-3'-ilas	H	H	H			E
28	2'-(Trifluorometil)piridin-3'-ilas	H	H	H			E
29	2'-Metoksipiridin-3'-ilas	H	H	H			E
30	4'-Fluoropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
31	4'-Chloropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
32	4'-Bromopiridin-3'-ilas	H	H	H			E
33	4'-Metilpiridin-3'-ilas	H	H	H			E
34	4'-(Trifluorometil)piridin-3'-ilas	H	H	H			E
35	4'-Metoksipiridin-3'-ilas	H	H	H			E
36	5'-Fluoropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
37	5'-Chloropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
38	5'-Bromopiridin-3'-ilas	H	H	H			E
39	5'-Metilpiridin-3'-ilas	H	H	H			E
40	5'-(Trifluorometil)piridin-3'-ilas	H	H	H			E
41	5'-Metoksipiridin-3'-ilas	H	H	H			E
42	6'-Fluoropiridin-3'-ilas	H	H	H			E

1 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras +
43	6'-Chloropiridin-3'-ilas	H	H	H	aliejus	7.51	E
44	6'-Bromopiridin-3'-ilas	H	H	H			E
45	6'-Metilpiridin-3'-ilas	H	H	H			E
46	6'-(Trifluorometil)piridin-3'-ilas	H	H	H			E
47	6'-Metoksipiridin-3'-ilas	H	H	H			E
48	2'-Fluoropiridin-4'-ilas	H	H	H			E
49	2'-Chloropiridin-4'-ilas	H	H	H			E
50	2'-Bromopiridin-4'-ilas	H	H	H			E
51	2'-Metilpiridin-4'-ilas	H	H	H			E
52	2'-(Trifluorometil)piridin-4'-ilas	H	H	H			E
53	2'-Metoksipiridin-4'-ilas	H	H	H			E
54	3'-Fluoropiridin-4'-ilas	H	H	H			E
55	3'-Chloropiridin-4'-ilas	H	H	H			E
56	3'-Bromopiridin-4'-ilas	H	H	H			E
57	3'-Metilpiridin-4'-ilas	H	H	H			E
58	3'-(Trifluorometil)piridin-4'-ilas	H	H	H			E

1 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydinosi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras +
59	3'-Metoksipiridin-4'-ylas	H	H	H	120-121.5	7.40	E
60	4'-Fluoropirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
61	4'-Chloropirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
62	4'-Bromopirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
63	4'-Metilpirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
64	4'-(Trifluorometil)pirimidin-2'-ilas	H	H	H	deriva	7.40	E
65	4'-Metoksipirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
66	5'-Fluoropirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
67	5'-Chloropirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
68	5'-Bromopirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
69	5'-Metilpirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
70	5'-(Trifluorometil)pirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
71	5'-Metoksipirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
72	2'-Fluoropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
73	2'-Chloropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
74	2'-Bromopirimidin-4'-ilas	H	H	H			E

1 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefinins*	Izomeras ⁺
75	2'-Metilpirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
76	2'-(Trifluorometil)pirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
77	2'-Metoksipirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
78	5'-Fluoropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
79	5'-Chloropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
80	5'-Bromopirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
81	5'-Metoksipirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
82	5'-(Trifluorometil)pirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
83	5'-Metoksipirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
84	6'-Fluoropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
85	6'-Chloropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
86	6'-Bromopirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
87	6'-Metilpirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
88	6'-(Trifluorometil)pirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
89	6'-Metoksipirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
90	2'-Fluoropirimidin-5'-ilas	H	H	H			E

1 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis [*]	Izomeras ⁺
91	2'-Chloropirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
92	2'-Bromopirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
93	2'-Metilpirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
94	2'-(Trifluorometil)pirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
95	2'-Metoksipirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
96	4'-Fluoropirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
97	4'-Chloropirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
98	4'-Bromopirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
99	4'-Metilpirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
100	4'-(Trifluorometil)pirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
101	4'-Metoksipirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
102	5'-(Trifluorometil)piridin-2'-ilas	3-F	5-F	H			E
103	3'-Fluoro-5'-(trifluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H			E
104	5'-(Trifluorometil)piridin-3'-ilas	4-F	H	H			E
105	3',6'-Dichloro-5'-(trifluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H			E

1 lentelė (tesin.)

Jurginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	olefininis *	Izomeras +
106	5',6'-Dichloro-3'-(trifluorometil)- piridin-2'-ilas	H	H	H			E
107	5'-Chloro-3'-(trifluorometil)piridin- 2'-ilas	H	H	H			E
108	3'-Chloro-5'-(trifluorometil)piridin- 2'-ilas	H	H	H			E
109	6'-Chloro-4'-cianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
110	3'-Ciano-5'-nitropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
111	2'-Chloro-6'-fluoropiridin-4'-ilas	H	H	H			E
112	6'-Chloro-4'-fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
113	4',6'-Difluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
114	3',5'-Dichloro-6'-fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
115	6'-Metoksi-3'-nitropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
116	4'-Ciano-6'-fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
117	6'-Chloro-5'-cianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
118	6'-Chloro-3'-cianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E

1 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis [*]	Izomeras ⁺
119	4'-Ciano-3',5',6'-trifluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
120	4'-Ciano-2',5',6'-trifluoropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
121	6'-Chloro-5'-nitropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
122	6'-Chloro-3'-nitropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
123	5'-Ciano-6'-fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
124	3'-Ciano-6'-fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
125	4',6'-Dicianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
126	5'-(Trichlorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H			E
127	5'-Cianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
128	5'-Bromo-4'-(trifluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H	108.5-109.5	7.45	E
129	3'-Nitro-5'-(trifluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H	113-114	7.41	E
130	5'-Formanidopiridin-2'-ilas	H	H	H		<i>nematomas</i>	E
131	5'-Amidopiridin-2'-ilas	H	H	H		7.40	E

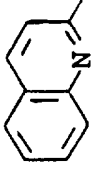
1 lentelė (tęsin.)

Junginių No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras +
132	2',3',5',6'-Tetrafluoropiridin-4'-ilas	H	H	H	derva	7.55	E
133	5'-Nitropiridin-2'-ilas	H	H	H	107-109	7.45	E
134	4'-Metil-5'-nitropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
135	5'-(Difluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H			E
136	5'-(Fluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H			E
137	4',6'-Difluoropirimidin-2'-ilas	H	H	H	derva	7.44	E
138	2',6'-Difluoropirimidin-4'-ilas	H	H	H	79-80	7.46	E
139	2'-Chloro-6'-(trichlorometil)pirimidin-4'-ilas.	H	H	H	113-114	7.50	E
140	2',6'-Dichloropirimidin-4'-ilas	H	H	H	93-94	7.46	E
141	5'-(Metoksikarbonil)piridin-2'-ilas	H	H	H	aliejus	7.32	E

1 lentelė (tėsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras †
142	5'-Chloro-6'-fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
143	5'-Chloro-6'-hidroksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
144	5'-Chloro-6'-metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
145	5'-Chloro-6'-cianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
146	5',6'-Dichloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
147	6'-Bromo-5'-chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
148	5'-Chloro-6'-acetoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
149	5'-Bromo-6'-fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
150	5'-Bromo-6'-chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
151	5'-Bromo-6'-cianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
152	5'-Bromo-6'-hidroksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
153	5'-Bromo-6'-metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
154	5',6'-Dibromopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
155	4'-Cianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
156	6'-Cianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E

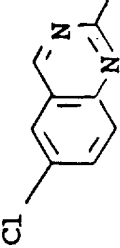
1 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras +
157	5'-Chloropiridin-2'-ilas	5-F	H	H			E
158	5'-Chloropiridin-2'-ilas	3-F	5-F	H			E
159	5'-Chloropiridin-2'-ilas	4-F	6-F	H			E
160	5'-Chloropiridin-2'-ilas	4-F	5-F	6-F			E
161	5'-Chloropiridin-2'-ilas	5-Cl	H	H			E
161	5'-Chloropiridin-2'-ilas	5-CH ₃	H	H			E
162	5'-Chloropiridin-2'-ilas	5-CH ₃ O	H	H			E
163	5'-Fluoropiridin-2'-ilas	5-Cl	H	H			E
164	5'-Fluoropiridin-2'-ilas	5-Cl	3-F	H			E
165							
166	4'-Chloro-6'-metilpiridin-2'-ilas	H	H	H	aliejus 115-130	7.43 7.44	E E
167	2'-Chloro-6'-fluoropiridin-4'-ilas	H	H	H	aliejus	7.46	E

1 lentele (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras +
168	5'-Bromo-4'-(trifluorometil)piridin- 2'-ilas	H	H	H			E
169	4',5'-Dichloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
170	4',5'-Dibromopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
171	5',6'-Dichloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
172	4',6'-Dichloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
173	4',6'-Dibromopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
174	5',6'-Dibromopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
175	4'-Bromo-5'-chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
176	6'-Bromo-5'-chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
177	5'-Bromo-4'-chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
178	5'-Bromo-6'-chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
179	6'-Bromo-4'-chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E

1 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis * †	Izomeras †
180	4'-Bromo-6'-chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
181	6'-Chloro-4'-metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
182	6'-Bromo-4'-metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
183	Cl 	H	H	H			E
184	5'-(Benzyl ^k oksiarbonil)piridin-2'-ilas	H	H	H	derva	7.39	E
185	4'-Formilpiridin-2'-ilas	H	H	H	aliejus	7.40	E
186	5'-Formilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E
187	6'-Formilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E
188	4'-Cianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
189	6'-Cianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
190	5'-Hidroksimetilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E
191	6'-Chloro-4'-trifluorometilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E

1 lentelė (tęsin.)

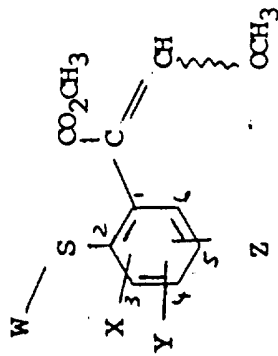
Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefinis [*]	Izomeras ⁺
192	6'-Chloro-4'-trifluorometilpirid-2'-ilas	H	H	H			E
193	6'-Chloro-4'-metilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E
194	2',5'-Dichloro-6'-cianopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
195	2',5'-Dichloro-6'-carboxypiridin-2'-yl	H	H	H			E
196	2',5'-Dichloro-6'-metoksikarbonil- piridin-2'-ilas	H	H	H			E
197	6'-Trifluorometilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E
198	6'-Metoksikarbonilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E
199	6'-Karboksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
200	4'-P-enoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
201	5'-P-enoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
202	6'-P-enoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
203	6'-Chloropiridin-3'-ilas	H	H	H			Z

* Cheminis singleto postūmis nuo olefininio protono beta-metoksiakrilato grupėje
(m.d. iš tetrametilsilano)

Tirpiklis CDCl₃

+ Beta-metoksiakrilato grupės geometrija

2 lentelė-



Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras + -
1	3'-Fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
2	3'-Chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
3	3'-Bromopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
4	3'-Metilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E
5	3'-(Trifluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H			E
6	3'-Metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
7	4'-Fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
8	4'-Chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
9	4'-Bromopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
10	4'-Metilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E

2 lentelė (tesin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras +
11	4'-(Trifluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H			E
12	4'-Metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
13	5'-Fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
14	5'-Chloropiridin-2'-ilas	H	H	H		7.47	E
15	5'-Bromopiridin-2'-ilas	H	H	H		7.47	E
16	5'-Metilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E
17	5'-Metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
18	6'-Fluoropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
19	6'-Chloropiridin-2'-ilas	H	H	H			E
20	6'-Bromopiridin-2'-ilas	H	H	H			E
21	6'-Metilpiridin-2'-ilas	H	H	H			E
22	6'-(Trifluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H			E
23	6'-Metoksipiridin-2'-ilas	H	H	H			E
24	2'-Fluoropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
25	2'-Chloropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
26	2'-Bromopiridin-3'-ilas	H	H	H			E

2 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	* olefininis	+ Izomeras
27	2'-Metilpiridin-3'-ilas	H	H	H			E
28	2'-(Trifluorometil)piridin-3'-ilas	H	H	H			E
29	2'-Metoksipiridin-3'-ilas	H	H	H			E
30	4'-Fluoropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
31	4'-Chloropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
32	4'-Bromopiridin-3'-ilas	H	H	H			E
33	4'-Metilpiridin-3'-ilas	H	H	H			E
34	4'-(Trifluorometil)piridin-3'-ilas	H	H	H			E
35	4'-Metoksipiridin-3'-ilas	H	H	H			E
36	5'-Fluoropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
37	5'-Chloropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
38	5'-Bromopiridin-3'-ilas	H	H	H			E
39	5'-Metilpiridin-3'-ilas	H	H	H			E
40	5'-(Trifluorometil)piridin-3'-ilas	H	H	H			E
41	5'-Metoksipiridin-3'-ilas	H	H	H			E
42	6'-Fluoropiridin-3'-ilas	H	H	H			E

2 lentelė (tęsinys)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras †
43	6'-Chloropiridin-3'-ilas	H	H	H			E
44	6'-Bromopiridin-3'-ilas	H	H	H			E
45	6'-Metilpiridin-3'-ilas	H	H	H			E
46	6'-(Trifluorometil)piridin-3'-ilas	H	H	H			E
47	6'-Metoksipiridin-3'-ilas	H	H	H			E
48	2'-Fluoropiridin-4'-ilas	H	H	H			E
49	2'-Chloropiridin-4'-ilas	H	H	H			E
50	2'-Bromopiridin-4'-ilas	H	H	H			E
51	2'-Metilpiridin-4'-ilas	H	H	H			E
52	2'-(Trifluorometil)piridin-4'-ilas	H	H	H			E
53	2'-Metoksipiridin-4'-ilas	H	H	H			E
54	3'-Fluoropiridin-4'-ilas	H	H	H			E
55	3'-Chloropiridin-4'-ilas	H	H	H			E
56	3'-Bromopiridin-4'-ilas	H	H	H			E
57	3'-Metilpiridin-4'-ilas	H	H	H			E
58	3'-(Trifluorometil)piridin-4'-ilas	H	H	H			E

2 lentelė (tesin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis*	Izomeras +
59	3'-Metoksipiridin-4'-ilas	H	H	H			E
60	4'-Fluoropirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
61	4'-Chloropirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
62	4'-Bromopirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
63	4'-Metilpirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
64	4'-(Trifluorometil)pirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
65	4'-Metoksipirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
66	5'-Fluoropirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
67	5'-Chloropirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
68	5'-Bromopirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
69	5'-Metilpirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
70	5'-(Trifluorometil)pirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
71	5'-Metoksipirimidin-2'-ilas	H	H	H			E
72	2'-Fluoropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
73	2'-Chloropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
74	2'-Bromopirimidin-4'-ilas	H	H	H			E

2 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimoi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras +
75	2'-Metilpirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
76	2'-(Trifluorometil)pirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
77	2'-Metoksipirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
78	5'-Fluoropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
79	5'-Chloropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
80	5'-Bromopirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
81	5'-Metoksipirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
82	5'-(Trifluorometil)pirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
83	5'-Metoksipirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
84	6'-Fluoropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
85	6'-Chloropirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
86	6'-Bromopirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
87	6'-Metilpirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
88	6'-(Trifluorometil)pirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
89	6'-Metoksipirimidin-4'-ilas	H	H	H			E
90	2'-Fluoropirimidin-5'-ilas	H	H	H			E

2 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis *	Izomeras +
91	2'-Chloropirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
92	2'-Bromopirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
93	2'-Metilpirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
94	2'-(Trifluorometil)pirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
95	2'-Metoksipirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
96	4'-Fluoropirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
97	4'-Chloropirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
98	4'-Bromopirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
99	4'-Metilpirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
100	4'-(Trifluorometil)pirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
101	4'-Metoksipirimidin-5'-ilas	H	H	H			E
102	5'-(Trifluorometil)piridin-2'-ilas	4-F	H	H			E
103	5'-(Trifluorometil)piridin-2'-ilas	H	H	H		7.47	E
104	5'-Chloropiridin-2'-ilas	5-F	H	H	aliejus		E

2 lentelė (tęsin.)

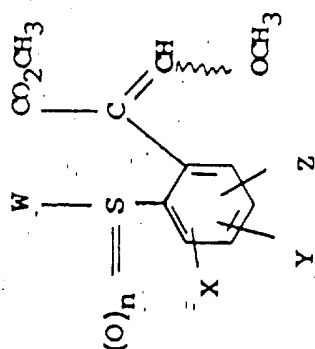
Junginio No.	W	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis ⁺	Izomeras ⁺
105	5'-Chloropiridin-2'-ilas	3-F	5-F	H			E E E E E E E E
106	5'-Chloropiridin-2'-ilas	4-F	5-F	6-F			E E E E E E E E
107	5'-Chloropiridin-2'-ilas	5-Cl	H	H			E E E E E E E E
108	5'-Chloropiridin-2'-ilas	5-CH ₃ O	H	H			E E E E E E E E
109	5'-Chloropiridin-2'-ilas	5-CH ₃	H	H			E E E E E E E E
110	5'-Fluoropiridin-2'-ilas	5-Cl	H	H			E E E E E E E E
111	5'-Fluoropiridin-2'-ilas	5-Cl	3-F	H			E E E E E E E E

* Cheminis singletas postūmis nuo olefininio protono beta-metoksikrilato grupėje (m.d. iš tetrametilsilano).

virpiklis CDCl₃ (jei nenurodyta kitaip)

+ Beta-metoksiakrilato grupės geometrija.

3 lentelė



Junginio No.	W	n	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis ⁺ Izomeras
1	5'-Bromopiridin-2'-ilas	1	H	H	H	derva	E
2	5'-Bromopiridin-2'-ilas	2	H	H	H	derva	E
3	5'-Chloropiridin-2'-ilas	1	H	H	H		E
4	5'-Chloropiridin-2'-ilas	2	H	H	H		E
5	5'-(Trifluorometil)- piridin-2'-ilas	1	5-F	H	H		E

* Cheminis singletas postūmis nuo olefininio protono beta-metoksikrilato grupėje (m.d. iš tetrametilsilano).

Tirpiklis CDCl₃ (jei nenurodyta kitaip).

+ Beta-metoksiakrilato grupės geometrija.

4 lentelė

4 lentelė: Selektīvūs protoninio BMR duomenys

4 lentelėje pateikti selektīvūs protoninio BMR duomenys tam tikriems 1, 2 ir 3 lentelėse pateiktiems junginiams, ten apibūdintiems kaip aliejai arba dervos. Cheminiai postūmiai matuojami m.d. iš tetrametilsilano; deuterio chloroformas buvo naudojamas kaip tirpiklis. Buvo naudojamas kaip tirpiklis. Buvo naudojami tokie sutrumpinimai:

p = platus kv = kvartetas
s = singletas m = multipletas
d = dubletas m.d. = dalelių/milijonui
t = tripletas

Junginio No.	
10 (1 lentelė)	2.28 (3H,s); 3.52 (3H,s); 3.69 (3H,s); 6.77-7.98 (7H,m); 7.37 (1H,s) m.d.
11 (1 lentelė)	3.57 (3H,s); 3.72 (3H,s); 7.0-7.4 (m); 7.44 (1H,s); 8.34 (H,d) m.d.
16 (1 lentelė)	2.26 (3H,s); 3.56 (3H,s); 3.72 (3H,s); 6.65-7.98 (7H,m); 7.42 (1H,s) m.d.
21 (1 lentelė)	2.40 (3H,s); 3.51 (3H,s); 3.67 (3H,s); 6.4-7.55 (7H,m); 7.4 (1H,s) m.d.
22 (1 lentelė)	3.54 (3H,s); 3.74 (3H,s); 7.42 (1H,s) m.d.

67 (1 lentelė)	3.60 (3H,s); 3.75 (3H,s); 7.20-7.4 (m); 7.40 (1H,s); 8.40 (2H,s) m.d.
130 (1 lentelė)	3.85 (3H,s); 3.95 (3H,s); 7.44-7.84 (9H,m) m.d.
131 (1 lentelė)	3.50 (3H,s); 3.60 (3H,s); 3.50 (2H br.s.); 7.40 (1H,s); 7.60 (1H,d) m.d.
132 (1 lentelė)	3.70 (3H,s); 3.80 (3H,s); 7.55 (1H,s) m.d.
133 (1 lentelė)	3.60 (3H,s); 3.75 (3H,s); 6.95 (1H,d); 7.45 (1H,s); 8.45 (1H,dd); 9.05 (1H,dd) m.d.
137 (1 lentelė)	3.62 (3H,s); 3.76 (3H,s); 6.22 (1H,t); 7.20-7.50 (4H,m); 7.44 (1H,s) m.d.
185 (1 lentelė)	3.52 (3H,s); 3.72 (3H,s); 7.14-7.38 (6H,m); 7.40 (1H,s); 8.36-8.38 (1H,m); 10.00 (1H,s).
14 (2 lentelė)	3.60 (3H,s); 3.74 (3H,s); 6.68-6.72 (1H,d); 7.3-7.4 (4H,m); 7.47 (1H,s); 7.62-7.65 (1H,d); 8.34 (1H,s) m.d.
15 (2 lentelė)	3.60 (3H,s); 3.74 (3H,s); 6.62-6.65 (1H,d); 7.3-7.5 (4H,m); 7.47 (1H,s); 7.62-7.64 (1H,d); 8.42 (1H,s) m.d.
103 (2 lentelė)	3.60 (3H,s); 3.73 (3H,s); 6.78-6.82 (1H,d); 7.35-7.55 (4H,m); 7.47 (1H,s); 7.65-7.68 (1H,d); 8.6 (1H,s) m.d.

165 (1 lentelė)	3.51 (3H,s); 3.69 (3H,s); 7.01 (1H,d); 7.23-7.46 (5H,m); 7.43 (1H,s); 7.62 (1H,t); 7.76 (1H,d); 7.85 (1H,d); 8.11 (1H,d) m.d.
167 (1 lentelė)	3.64 (3H,s); 3.76 (3H,s); 6.31 (1H,d); 6.70 (1H,s); 7.11 (1H,d); 7.2-7.5 (4H,m); 7.46 (1H,s) m.d.
112 (2 lentelė)	3.60 (3H,s); 3.73 (3H,s); 6.78-6.82 (1H,d); 7.36-7.56 (4H,m); 7.47 (1H,s); 7.65-7.68 (1H,d); 8.60 (1H,s) m.d.
1 (3 lentelė)	3.68 (3H,s); 3.87 (3H,s); 7.16-7.20 (1H,m); 7.42-7.45 (2H,m); 7.60 (1H,s); 7.76-7.79 (1H,d); 7.86-7.93 (2H,m); 8.47 (1H,s) m.d.
2 (3 lentelė)	3.50 (3H,s); 3.55 (3H,s); 7.16-7.18 (1H,d); 7.24 (1H,s); 7.54-7.65 (2H,m); 8.00 (2H,s); 8.36-8.41 (1H,d); 8.63 (1H,s) m.d.

Šio išradimo junginiai, kurių bendra formulė (I), gali būti gauti iš pakeistų bendros formulės (VII) fenolių ir tio - fenolių pagal stadijas, parodytas I schemeje. I schemeje visur pažymėjimai R^1 , R^2 , A, X, Y, Z ir W yra tokie, kaip nurodyta aukščiau, L yra halogeno atomas arba kita gera paliekanti grupė, kuri kartais gali būti nitro grupė, ir R^8 yra vandenilis arba metalo atomas (toks kaip natrio atomas).

Tuo būdu (I) bendros formulės junginiai, kurie yra kaip geometriniai izomerai, kurie gali būti išskirti chromatografijos, frakcinės kristalizacijos arba distiliacijos būdais, gali

gauti, paveikiant (IV) formulės fenilsalicilatus baze (tokia kaip natrio hidridas ar natrio metoksidas) ir skruzdžių rūgšties esteriu, tokiu kaip metilo formatas tinkamame tirpiklyje, tokiame kaip N,N-dimetilformamidas ir tinkamoje temperatūroje (I schemos (b) stadija). Jeigu formulės R^2-L , kur L yra kaip nurodyta aukščiau, junginiai bus pridėti į reakcijos mišinį, gali būti gauti (I schemos stadija (a)) (I) formulės junginiai. Jei į reakcijos mišinį pridedama protinės rūgšties, gaunami (III) formulės, kur R^3 yra vandenilis, junginiai. Alternatyviai iš reakcijos mišinio gali būti išskirti (III) formulės, kur R^3 yra metalo atomas (ypač šarminis metalo atomas, kaip natrio atomas), junginiai.

(III) formulės junginiai, kur R^3 yra metalo atomas, gali būti paversti (I) formulės junginiais, veikiant juos R^2-L , kur L yra kaip nurodyta aukščiau, junginiais tinkamame tirpiklyje. (III) formulės junginiai, kur R^3 yra vandenilis, gali būti paversti (I) formulės junginiais, sėkmingai veikiant juos baze (tokia kaip kalio karbonatas) ir bendros formulės R^2-L junginiais tinkamame tirpiklyje.

Alternatyviai (I) bendros formulės junginiai gali būti gauti iš (XIII) bendros formulės acetalių, eliminuojant tinkamą alkanolį, rūgštinėje arba šarminėje aplinkoje, tinkamoje temperatūroje ir dažnai tinkamame tirpiklyje (I schemos stadija (c)). Reagentų reagentų mišinių pavyzdžiai, kurie gali būti panaudoti šiai transformacijai, yra ličio di-izopropilamidas, kalio hidrosulfatas (žiūrėti, pavyzdžiui, T. Yamada, H. Hagiwara ir J. Chem. Soc., Chemical Communications, 1980, 838, ir ten nurodoma literatūrą); ir trietilaminas, dažnai esant Lewis rūgščiai, tokiai kaip titano tetrachloridas (žiūrėti, pavyzdžiui, K. Nsun-

da ir L Heresi, J.Chem. Soc., Chemical Communications, 1985, 1000).

(XIII) bendros formulės acetaliai gali būti gauti, apdirbant (XIV) bendros formulės alkilsililo keteno acetalius, kur R yra alkilo grupė, formulės $(R^2O)_3CH$ trialkilo ortoformaru, dalyvaujant Lewis rūgščiai, tokiai kaip titano tetrachloridas, tinkamoje temperatūroje ir tinkamame tirpiklyje (žiūrėti, pavyzdžiui, K Saigo, M Osaki ir T Mukaiyama, Chemistry Letters, 1975, 769).

(XIV) bendros formulės alkilsililo keteno acetaliai gali būti gauti iš (IV) bendros formulės esterių, apdirbant baze ir trialkilsililo halogenidu, kurio formulė R_3SiCl arba R_3SiBr , tokiu kaip trimetilsililo chloridas, arba baze ir trialkilsililo triflatu, kurio bendra formulė yra $R_3Si-OSO_2CF_3$, tinkamame tirpiklyje ir tinkamoje temperatūroje (žiūrėti, pavyzdžiui, C Ainsworth, F Chen ir Y Kuo, J. Organometallic Chemistry, 1972, 46, 59).

Nevisada būtina išskirti (XIII) ir (XIV) formulių tarpinius produktus; atitinkamose sąlygose (I) bendros formulės junginiai gali būti gauti iš (IV) bendros formulės esterių "viename inde", iš eilės pridedant tinkamus aukščiau išvardintus reagentus.

(IV) bendros formulės junginiai gali būti gauti iš (V) bendros formulės junginių esterifikacija standartiniais būdais, aprašytais cheminėje literatūroje (I schemos stadija (d)).

(V) bendros formulės junginiai gali būti gauti (VII) bendros formulės junginių reakcija su (VI) formulės junginiais, dalyvaujant bazei (tokiai kaip kalio karbonatas) ir, jeigu reikia, pereinamajam metalui arba pereinamojo metalo druskos ka-

katalizatoriui (tokiam kaip varis-bronza) tinkamame tirpiklyje (tokiame kaip N,N-dimetil-formamidas) (I schemos stadija (e)).

Alternatyviai (IV) bendros formulės junginiai gali būti gauti iš (VIII) bendros formulės esterių reakcija su (VI) bendros formulės junginiais, dalyvaujant bazei (tokiai kaip kalio karbonatas) ir, jeigu reikia, pereinamajam metalui arba pereinamojo metalo druskos katalizatoriui (tokiam kaip varis-bronza) tinkamame tirpiklyje (tokiame kaip N,N-dimetilformamidas) (I schemos stadija (f)).

(VIII) bendros formulės esteriai gali būti gauti (VII) bendros formulės junginių esterifikacija standartiniais būdais, aprašytais cheminėje literatūroje (I schemos stadija (g)).

(VII) bendros formulės junginiai gali būti gauti standartiniais būdais, aprašytais cheminėje literatūroje (žiūrėti, pavyzdžiui, A. Clesse, W. Haefliger, D. Hauser, H. U. Gubler, B. Dewalld ir M. Baggiolini, J. Med. Chem., 1981, 24, 1465 ir P. D. Clark ir D. M. McKinnon, Can. J. Chem., 1982, 60, 243 bei ten cituojamą literatūrą).

(I) bendros formulės junginiai, kur A yra siera, gali būti paversti (I) formulės junginiais, kur A yra S(O) arba S(O)₂, standartiniais oksidacijos būdais, kaip aprašyta cheminėje literatūroje, panaudojant, pavyzdžiui, perrūgštį, tokią kaip meta-chloroperbenzoinę rūgštį, tinkamame tirpiklyje ir tinkamoje temperatūroje.

Alternatyviai išradimo junginiai, kurių formulė yra (I), gali būti gauti iš (XII) formulės fenilacetatų stadijomis, parodytomis II schemeje. II schemeje pažymėjimai R¹, R², R⁸, A, W, Y, Z ir L yra tokie, kaip nusakyta aukščiau, o M yra apsauginė grupė fenolio arba tiofenolio grupei.

Tuo būdu (I) formulės junginiai gali būti gauti (IX) bendros formulės junginių reakcija su (VI) bendros formulės junginiais, dalyvaujant bazei (tokiai kaip kalio karbonatas) ir, jeigu reikia, pereinamajam metalui arba pereinamojo metalo druskos katalizatoriui tinkamame tirpiklyje (tokiame kaip N,N-dimetilformamidas) (II schemos stadija (h)).

(IX) bendros formulės junginiai gali būti gauti iš fenolio arba tiofenolio apsaugotų darinių, kurių bendra formulė yra (X), standartiniais deblokavimo būdais, kaip nurodyta cheminėje literatūroje (II schemos stadija (i)). Pavyzdžiui, bendros formulės (IX, A yra O) fenoliai gali būti gauti iš benzilo esterių, kurių bendra formulė (X, A yra O, M yra CH_2Ph), hidrogenolize, dalyvaujant tinkamam katalizatoriui (tokiam kaip paladis/anglis).

(X) bendros formulės junginiai, kuriems grupė M yra standartinė fenolio arba tiofenolio apsauginė grupė (tokia kaip banzilas), gali būti gauti, apdirbant (XII) formulės fenilacetatus baze (tokia kaip natrio hidridas arba natrio metoksidas) ir skruzdžių rūgšties esteriu (tokiu kaip metilo formatas) tinkamame tirpiklyje, tokiame kaip N,N-dimetilformamidas, ir tinkamoje temperatūroje (II schemos stadija (k)). Jei formulės $\text{R}^2\text{-L}$ junginiai, kur L yra toks, kaip apibrėžta aukščiau, pas - kui pridedama į reakcijos mišinį, gali būti gauti (X) formulės junginiai (II schemos stadija (j)).

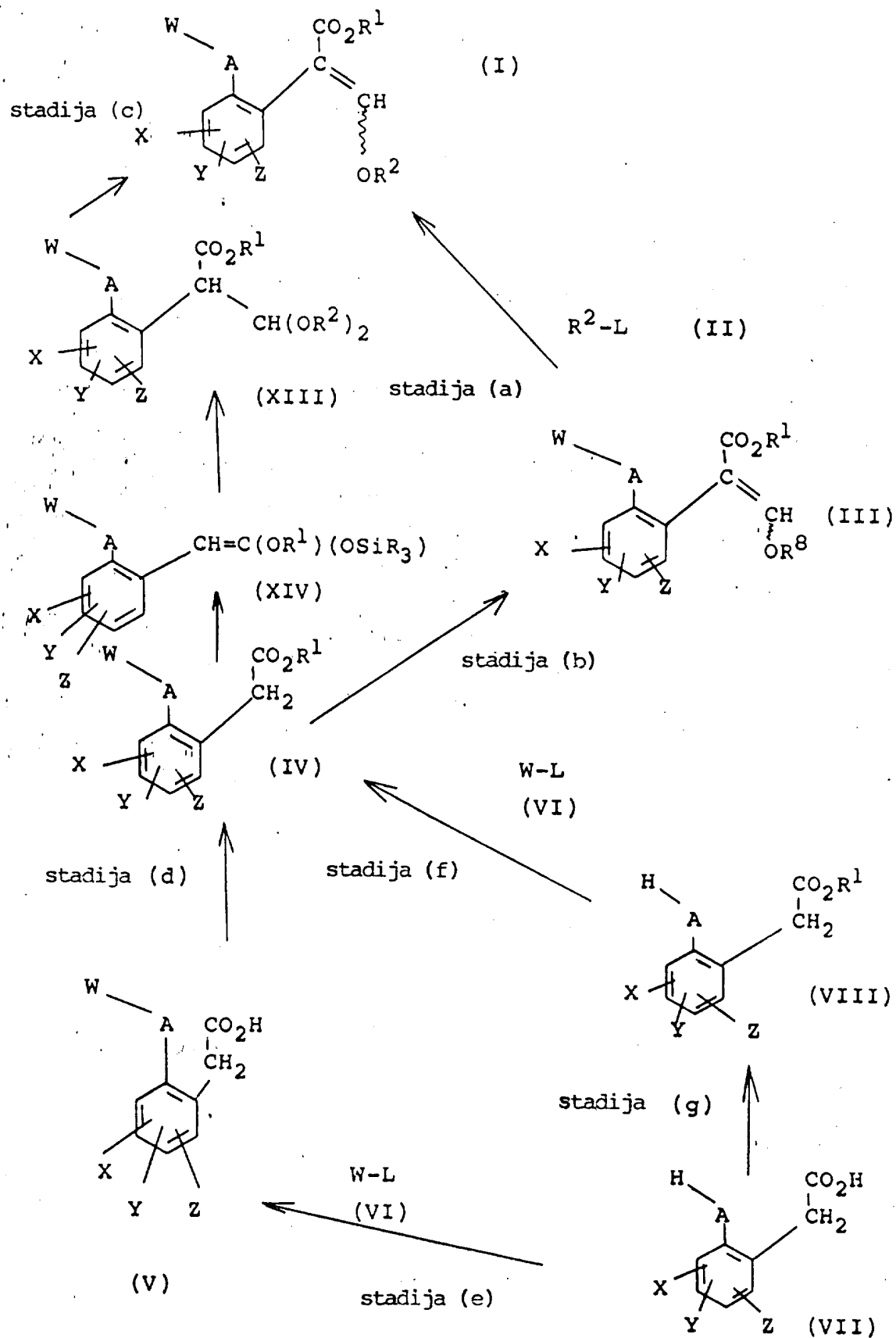
Jei į reakcijos mišinį pridedama protinės rūgšties, gauti (XI) formulės junginiai, kuriems R^8 yra vandenilis.

Alternatyviai (XI) formulės junginiai, kuriems R^8 yra metalo atomas (ypač šarminio metalo atomas, toks kaip natrio atomas), gali būti patys išskirti iš reakcijos mišinio.

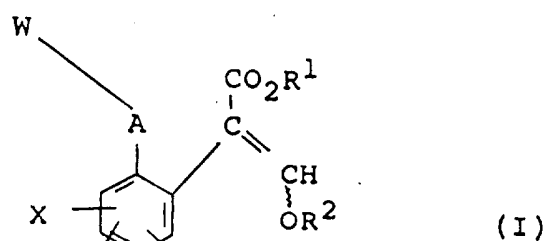
(XI) formulės junginiai, kuriems R^8 yra metalo atomas, gali būti paversti (X) formulės junginiais, apdirbant formulės R^2-L junginiais tinkamame tirpiklyje. (XI) formulės junginiai, kuriems R^8 yra vandenilis, gali būti paversti (X) formulės junginiais, iš eilės apdirbant baze (tokia kaip kalio karbonatas) ir formulės R^2-L junginiais.

(XII) bendros formulės junginiai gali būti gauti iš (VIII) bendros formulės junginių standartiniais būdais, aprašytais cheminėje literatūroje.

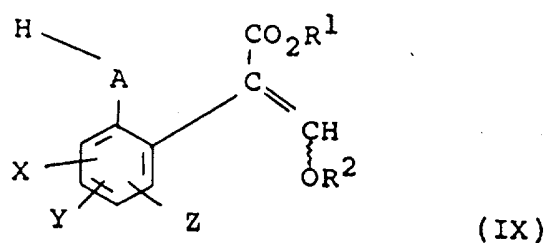
1 Scheme



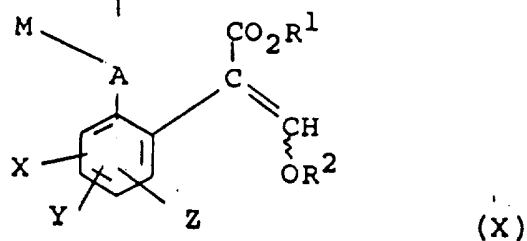
II Scheme



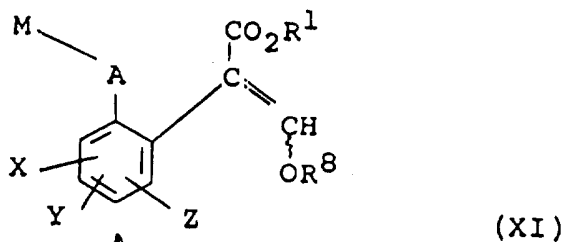
W-L (VI)
stadija (h)



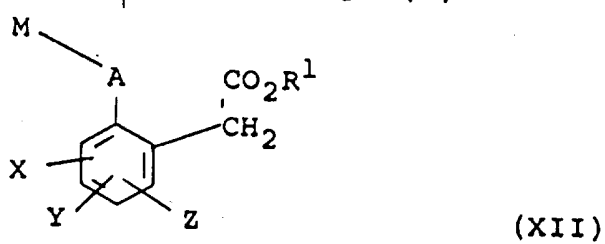
stadija (i)



stadija (j)



stadija (k)



Alternatyviai išradimo junginiai, kurių formulė yra (I), gali būti gauti iš pakeistų (XIX) bendros formulės benzolų stadijomis, parodytomis III schemoje. III schemoje pažymėjimai R^1 , R^2 , A, W, X, Y ir Z yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau, D yra vandenilis arba halogenas ir E yra metalo atomas (toks kaip ličio atomas) arba metalo atomas plius sujungtas halogeno atomas (toks kaip MgI, MgBr arba MgCl).

Tuo būdu (I) bendros formulės junginiai gali būti gauti, apdirbant (XV) bendros formulės ketoesterius (XVI) bendros formulės fosforanais tinkamame tirpiklyje, tokiame kaip dietilo eteris (žiūrėti, pavyzdžiui, EP-A-0044448 ir EP-A-0178826 (III schemos stadija (c))).

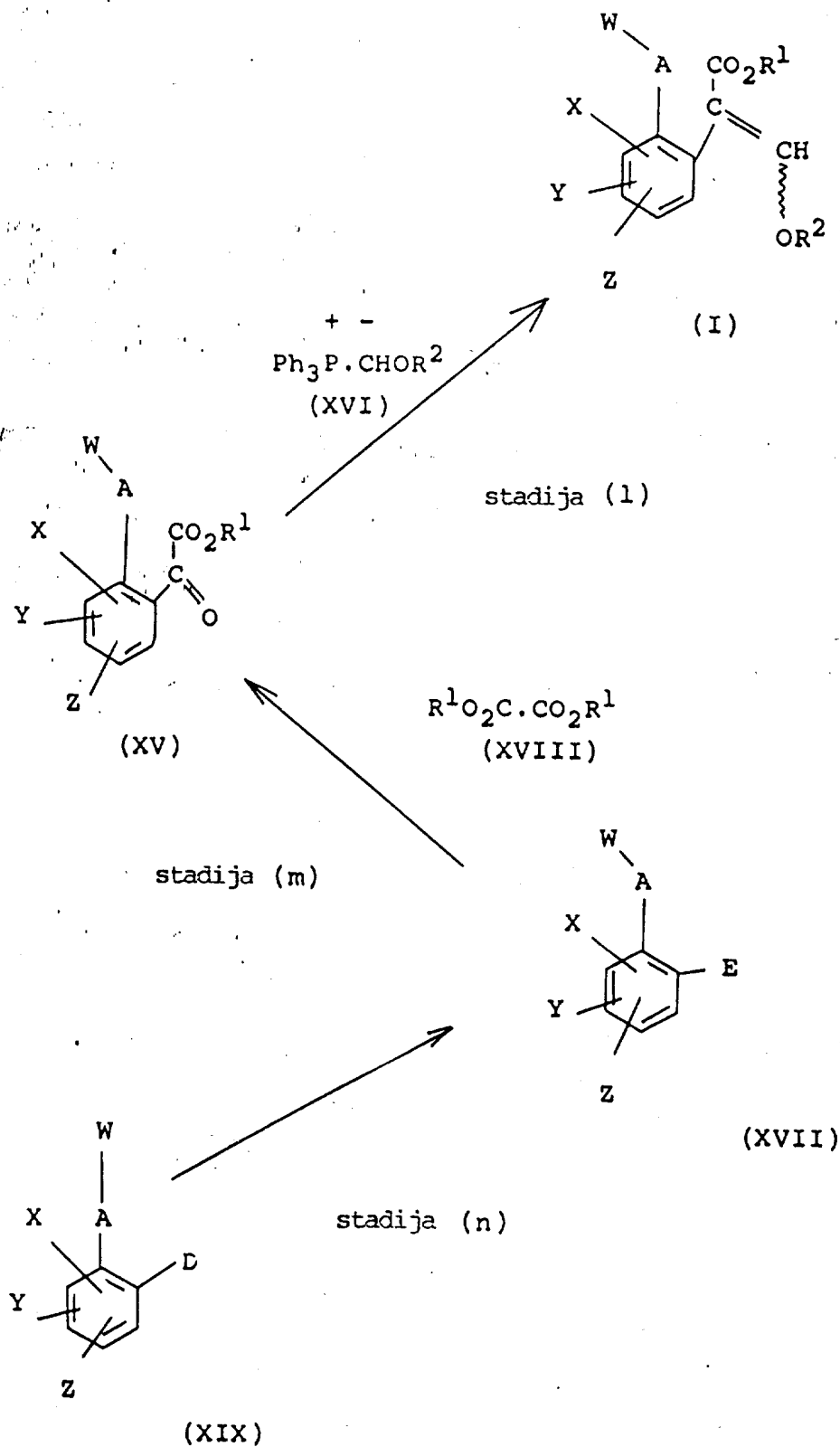
(XV) bendros formulės ketoesteriai gali būti gauti, apdirbant metalintus (XVII) formulės junginius (XVIII) formulės oksalatu tinkamame tirpiklyje, tokiame kaip dietilo eteris arba tetrahidrofuranas. Į tinkamesnį būdą įeina lėtas metalintų (XVII) formulės junginių pridėjimas į maišomą (XVIII) formulės oksalato pertekliaus tirpalą (žiūrėti, pavyzdžiui, L M Weinstock, R B Currie ir A V Lovell, Synthetic Communications, 1981, 11, 943 ir ten cituojamą literatūrą) (III schemos stadija (m)).

Metalinti (XVII) formulės junginiai, kuriems E yra MgI, MgBr arba MgCl (Grinjaro reagentai), gali būti gauti standartiniais būdais iš atitinkamų aromatinių halogenidų (XIX), kuriems D yra atitinkamai I, Br, arba Cl. Su tam tikrais X, Y ir Z pakaitais metalinti (XVII) formulės junginiai, kuriems E yra Li, gal? būti gauti tiesioginiu litinimu (XIX) formulės junginių, kuriems D yra H, panaudojant stiprią ličio bazę, tokią kaip n-butil-litis arba ličio di-izopropilamidas (žiūrėti, pavyzdžiui, H W Gschwend ir H R Rodriguez, Organic Reactions, 1979, 26, 1)

(III schemas stadija (n)).

(XIX) bendros formulės junginiai gali būti gauti standartiniais būdais, aprašytas cheminėje literatūroje.

III Schema



Alternatyvūs (XV) bendros formulės ketoesterių gavimo būdai yra aprašyti cheminėje literatūroje (žiūrėti, pavyzdžiui, D C Atkinson, K E Godfrey, B Meek, J F Saville ir M R Stillings, J. Med. Chem., 1983, 26, 1353; D Horne, J Gaudino ir W J Thompson. Tetrahedron Lett., 1984, 25, 3529; ir G P Axiotis, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 1509).

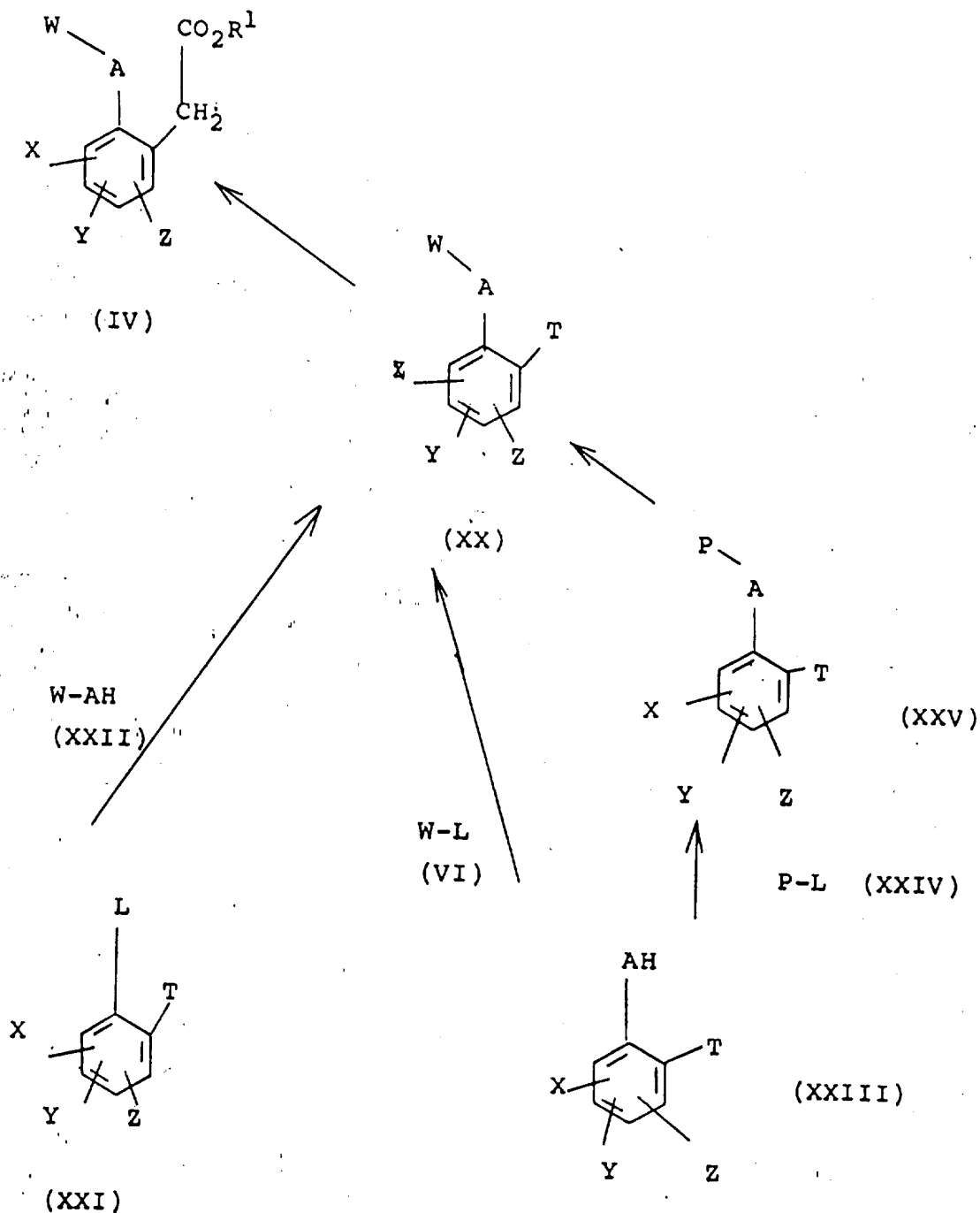
Išradimo junginių, kurių formulė (I), gavimo būdai, aprašyti I ir II schemose, yra apskritai pritaikomi, kur W (I) formulėje yra pakeistas 2-piridinilas arba 2- ar 4-pirimidinilo grupė, ir kur W yra 4-piridinilo grupė, turinti stiprius elektroną išstumiančius pakaitus, tokius kaip nitro, trifluormetilas arba fluoras. Tačiau (I) bendros formulės junginiams, kuriems W yra pakeista 3- arba 4-piridinilo grupė, II schemoje parodyti būdai gali būti apskritai netinkami.

Taip pat nors išradimo junginiai, kurių formulė yra (I), kur W yra pakeista 3- arba 4-piridinilo grupė, gali būti gauti iš (IV) bendros formulės junginių stadijomis (a), (b) ir (c), kaip parodyta I schemoje, (IV) bendros formulės junginiai, kuriems W yra pakeista 3- arba 4-piridinilo grupė, apskritai gali būti negauti I schemos stadijomis (e) ir (f). Todėl gali tekti naudoti alternatyvius (IV) bendros formulės junginių gavimo būdus.

Apskritai (IV) formulės junginiai, kuriems W yra pakeista 3- arba 4-piridinilo grupė, gali būti geriau gauti būdu, parodytu IV schemoje.

Ir taip, IV schemoje (IV) formulės junginiai, kuriems W yra pakeista 3- arba 4-piridinilo grupė, gali būti gauti iš (XX) formulės junginių, kuriems W yra 3- arba 4-piridinilo grupė.

IV Schema



IV schemoje A, X, Y, Z ir L yra tokie, kaip nusakyti aukščiau I-III schemoms, ir T yra bet kokia grupė, kuri gali būti paversta standartiniais literatūroje aprašytais mūdais, viena ar daugiau stadijų acto esterio šonine grandine, kurios struk -

tūra CH_2COOR^1 , kaip parodyta (IV) formulėje. Pavyzdžiui, T gali būti formilo grupė arba bet kuri grupė, kurią galima transformuoti į formilo grupę, tokią kaip formilo acetalis, kuri gali būti hidrolizuota vandenine rūgštimi į formilo grupę, arba tokia kaip nitrilas, kuris gali būti redukuotas į formilo grupę metalo hidrido redukcija (žiūrėti, pavyzdžiui, A E G Miller, J W Bliss ir L H Schwartzmann, J. Org. Chem., 1959, 24, 627) arba René - jaus lydinio skruzdžių rūgštyje (žiūrėti, pavyzdžiui, van Es ir Staskun, J. Chem. Soc, 1965, 5775). Kai T yra formilo grupė, ji gali būti paversta acto esterio liekana CH_2COOR^1 reakcija su metilo metilsulfinilmetilsulfidu ($\text{CH}_3\text{SOCH}_2\text{SCH}_3$) (žiūrėti, pavyzdžiui, K Ogura ir G Tsuchihashi, Tetrahedron Lett., 1972, 1383-6), po to hidrolize su alkoholiu R^1OH , dalyvaujant rūgščiai, tokiai kaip druskos rūgštis. Pavyzdžiui, T taip pat gali būti grupė, tokia kaip metilo grupė, kuri gali būti halogeninta, pavyzdžiui, bromu arba N-Bromosukcinamidu, kad būtų gauta holometilo grupė, kuri paskui gali būti apdirbta ciamido jonu, taip gaunant ciano metilo grupę, kuri savo ruožtu gali būti hidrolizuota į acto esterio liekaną CH_2COOR^1 būdais, gerai žinomais literatūroje. T gali būti taip pat, pavyzdžiui, karboninė rūgštis arba esterio grupė, kuri gali būti redukuota į hidroksimetilo grupę, kuri savo ruožtu gali būti paversta cianometilo grupe būdais, gerai žinomais literatūroje.

(XX) formulės junginiai, kuriems W yra pakeista 3-piridinilo grupė, gali būti gauti iš (XXI) formulės junginių, kur L yra toks, kaip nusakyta I schemai, reakcija su (XXII) formulės junginiais, kuriems W yra pakeista 3-piridinilo grupė, sąlygose, apskritai naudojamose gerai žinomoje Ullmann sintezėje. Pavyzdžiui, (XXI) formulės junginiai gali būti apdirbti (XXII) formulės junginių metalo druska (geriau natrio arba kalio druska),

gryna arba tinkamame tirpiklyje, tokiame kaip N,N-dimetilformamidas arba dimetilsulfoksidas 50-250°C temperatūroje, bet geriau 100-180°C temperatūroje, dalyvaujant pereinamojo metalo katalizatoriui, tokiam kaip vario bronza arba vario halogenidai.

(XXI) bendros formulės junginiai gali būti gauti standartiniais būdais, aprašytais cheminėje literatūroje.

(XX) formulės junginiai, kuriems W yra pakeista 4-piridinilo grupė, gali būti gauti (XXIII) formulės junginių metalo druskos (geriau natrio arba kalio druskos) reakcija su (VI0) formulės junginiais, kuriems X yra pakeista 4-piridinilo grupė, tinkamame tirpiklyje, tokiame kaip N,N-dimetilformamidas arba dimetilsulfoksidas 20-200°C temperatūroje, bet geriau 50-150°C temperatūroje, galimai dalyvaujant pereinamojo metalo katalizatoriui, tokiam kaip vario bronza arba vario halogenidai.

(XX) formulės junginiai taip pat gali būti gauti iš (XXV) formulės junginių, kuriems P yra apibrėžtas kaip piridino N-oksidas, prijungtas prie A 4-pozicijoje. P gali būti arba gali nebūti pakeistas pakaitais, kaip apibrėžtas W (I) formulės junginiais. Jei P (XXV) formulės junginiais yra pakeistas, tada N-oksido deoksidacija standartiniais būdais, pavyzdžiui, su fosforo trichloridu bus gauti (XX) formulės junginiai, kuriems W yra pakeistas 4-pirimidinilas. Jei P (XXV) formulės junginiuose yra pakeistas arba nepakeistas, tada gerai žinoma piridino N-oksidų reakcija su fosforilo arba tionilo halogenidais gali būti panaudota (XX) formulės junginių, turinčių papildomą halogeno atomą 2- arba 6- pozicijose, gavimui, kartu prarandant N-oksido funkciją (žiūrėti, pavyzdžiui, "The chemistry of the Heterocyclic Compounds: Pyridine and Its Derivatives", Ed. E. Klingberg, Part Two, p 121).

(XXV) formulės junginiai gali būti gauti (XXIII) formulės junginių metalo druskos (geriau natrio arba kalio druskos) reakcija su (XXIV) formulės junginiais, kuriems P ir L yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau, tinkamame tirpiklyje, tokiame kaip N,N-dimetilformamidas arba dimetilsulfoksidas 20-200°C, bet geriau 50-150°C temperatūroje, geriau dalyvaujant pereinamojo metalo katalizatoriui, tokiam kaip vario bronzos arba vario halogenidai. (XXIII) formulės junginiai gali būti gauti standartiniais, cheminėje literatūroje aprašytais būdais.

Kituose aspektuose išradimas pateikia čia aprašomus būdus išradimo junginių ir tarpinių čia naudojamų (III)-(V), (IX)-(XV), (XVII), (XIX), (XX) bei (XXV) formulių junginių gavimui.

Šie junginiai yra aktyvūs fungicidai ir gali būti panaudoti naikinti vieną ar daugiau iš šių patogeninių organizmų:

Ryžių Pyricularia oryzae

Kviečių Puccinia recondita, Puccinia striiformis ir kitos rūšys, miežių Puccinia hordei, Puccinia striiformis ir kitos rūšys, rūšys kituose augaluose-šeimininkuose, pavyzdžiui, kavamedžiuose, kriaušėse, obelyse, žemės riešuruose, daržovėse ir dekoratyviniuose augaluose; miežių ir kviečių (Erysiphe graminis (tikroji miltligė), kitos tikrosios miltligės įvairiuose šeimininkuose, tokios kaip apynių Sphaerotheca macularis, agurkinių augalų (pavyzdžiui, agurkų) Sphaerotheca fuliginea, obelių Podosphaera leucotricha ir vynuogių Uncinula necator.

Grūdinių kultūrų Helminthosporium rūšys, Rhynchosporium rūšys, Septoria rūšys, Pseudocercospora herpotrichoides rūšys ir Gaeumannomyces graminis; žemės riešutų Cercospora arachidicola ir Cereosporidium personata ir kitos Cercospora rūšys kituose šeimininkuose, pavyzdžiui, cukriniuose runkeliuose, bananuose, sojos pupelėse ir ryžiuose; Botrytis cinerea (pilksasis pelėsis)

pomidoruose, žemuogėse; Alternaria rūšys daržovėse (pavyzdžiui, agurkuose), aliejiniame rapse, olelyse, pomidoruose ir kituose šeimininkuose; Venturia inaequalis (rauplės) obelyse ir Plasmopara viticola vynuogėse. Kitos netikros miltligės, tokios kaip Bremia lactucae salotose, Perospora rūšys sojos pupelėse, tabake, svogūnuose ir kituose šeimininkuose bei Pseudoperonospora humuli apyniuose ir Pseudoperonospora cubensis agurkiniuose augaluose, Phytophthora infestans bulvėse bei pomidoruose ir kitos Phytophthora rūšys daržovėse, žemuogėse, avokado, pipiruose, dekoratyviniuose augaluose, tabake, kakavmedžiuose ir kituose šeimininkuose; Thanatephorus cucumeris ryžiuose ir kitos Rhizoctonia rūšys įvairiuose šeimininkuose, tokiuose kaip kviečiai ir miežiai, daržovės, medvilnė ir velėna.

Kai kurie iš junginių parodė platų aktyvumą prieš grybelius spektrą in vitro. Jie gali būti aktyvūs prieš įvairias vaisių ligas po derliaus nuėmimo (pavyzdžiui, Penicillium digitatum bei italicum ir Trichoderma viride apelsinuose, Gloeosporium musarum bananuose).

Be to kai kurie junginiai gali būti aktyvūs sėklų beicavimui prieš Fusarium rūšis, Septoria rūšis, Tilletia rūšis (kietają kūlę, sėklose atsirandančią kviečių ligą), Ustilago rūšis, Helminthosporium rūšis grūdinėse kultūrose, Rhizostonia solani medvilnėje ir Pyricularia oryzae ryžiuose.

Junginiai gali judėti augalų audinyje akropetaliai. Be to, jie gali būti pakankamai lakūs, kad būtų aktyvūs prieš augalų grybelius garavimo fazėje.

Todėl kitame išradimo aspekte pateikiamas kovos su grybeliais būdas, susidedantis iš (I) formulės junginio fungicidiškai efektyvaus kiekio panaudojimo augalui, augalų sėkloms ar

augalu ar sėklų buvimo vietas.

Junginiai tai pat gali būti naudojami kaip pramoniniai (kaip priešingybė skirtiems žemės ūkiui) fungicidai, pavyzdžiui, apsaugoti nuo grybelių medieną, odas, kailius ir ypač dažytas dangas.

Kai kurie išradimo junginiai pasižymi insekticidiniu ir nematocidiniu aktyvumu.

Todėl kitame išradimo aspekte pateikiamas kovos su kenksmingais vabzdžiais ir apvaliosiomis kirmelėmis ir jų naikinimo būdas, susidedantis iš panaudojimo kenkėjams arba jų buvimo vietoms (I) formulės insekticidinio/nematocidinio junginio efektyvaus kiekio.

Tinkamesnė junginių grupė naudoti šiame išradimo aspekte yra (I) formulės junginiai, kuriems X yra pakeistas piridinilas, kur tinkamesni pakaitai yra parenkami iš halogeno arba haloalkilo.

Ypač tinkami junginiai naudoti šiame būde yra 14 ir 15 junginiai 1 lentelėje. Panašiai kai kurie junginiai pasižymi augalų augimo reguliaciniu aktyvumu ir gali būti naudojami šiam tikslui tinkamomis dozėmis. Tuo būdu yra dar vienas išradimo aspektas, kuriame pateikiamas augalų augimo reguliavimo būdas, kuris susideda iš augalų augimą reguliuojančio (I) formulės junginio efektyvaus kiekio panaudojimo.

Junginiai gali būti tiesiog naudojami žemės ūkio tikslams, bet patogiau juos įjungti į kompozicijas, panaudojant nešėją arba skiediklį. Taigi dar viename išradimo aspekte pateikiamos fungicidinės, insekticidinės/nematocidinės bei augalų augimą reguliuojančios kompozicijos, susidedančios iš čia apibrėžto (I) bendros formulės junginio ir tinkamo nešėjo arba skiediklio.

Kaip fungicidai, junginiai gali būti naudojami keliais būdais. Pavyzdžiui, jie gali būti tiesiog naudojami vieni arba kompozicijos sudėtyje augalų lapams, sėkloms arba tiksliai terpei, kurioje augalai auga arba turi būti pasodinti, arba jie gali būti purškiami, dulkinami arba naudojami kaip kremas ar pasta, arba kaip garai ar lėto aktyvaus junginio atpalaidavimo granulės. Galima naudoti bet kuriai augalo daliai, įskaitant lapus, stiebą, šakas arba šaknis, arba dirvožemiui apie šaknis, arba sėkloms prieš sodinimą, arba dirvožemiui apskritai, arba laistomam vandeniui, arba hidroponinės kultūros sistemoms. Išradimo junginiai taip pat gali būti išvirkšti augalams arba jais gali būti apipurkštos daržovės, panaudojant elektrodinaminį purškimo būdus ar kitus mažo tūrio būdus.

Čia naudojama sąvoka "augalas" apima sėjinukus, krūmus ir medžius. Be to, fungicidinis išradimo būdas apima apsauginį, profilaktinį ir gydomąjį apdorojimą.

Žemės ūkio ir sodininkystės tikslams junginius geriau naudoti kompozicijos pavidalo. Kompozicijos tipas kiekvienu atveju priklausys nuo konkretaus naudojimo tikslo.

Kompozicijos gali būti dulkinamų miltelių arba granulių formos, susidedančios iš aktyvaus ingrediento (išradimo junginio) ir kieto skiediklio arba nešėjo, pavyzdžiui, užpildytojų, tokių kaip kaolinas, bentonitas, infuzorinė žemė, dolomitas, kalcio karbonatas, talkas, miltelių pavidalo magnesija, Fulerio žemė, gipsas, diatomitas ir kinitiškas molis.

Tokios granulės gali būti suformuotos taip, kad tikty naudoti dirvožemiui be tolesnio apdirbimo. Jos gali būti pagamintos arba impregnuojant užpildytojo granules aktyviu ingredientu, arba padarant granules iš aktyvaus ingrediento ir susmulkinto

užpildytojo mišinio. Kompozicijų, skirtų sėklų beicavimui, sudėtyje gali būti medžiagos (pavyzdžiui, mineralinio aliejaus), padedančios kompozicijos sukibimui su sėklomis; alternatyviai aktyvus ingredientas gali būti įjungtas į kompoziciją sėklų beicavimui, panaudojant organinį tirpiklį (pavyzdžiui, N-metilpirolidoną, propileno glikolį arba dimetilformamidą). Kompozicijos taip pat gali būti drėkinamų miltelių pavidalo arba vandenyje išsklaidomų granulių pavidalo, kuriose yra drėkinančių arba išsklaidančių medžiagų, lengvinančių išsisklaidymą skysčiuose. Milteliuose ir granulėse taip pat gali būti užpildytųjų ir suspenduojančių agentų.

Emulguojami koncentratai arba emulsijos gali būti gautos, ištirpinant aktyvų ingredientą organiniame tirpiklyje, galimai turinčiame drėkinančios ar emulguojančios medžiagos, ir sudedant mišinį į vandenį, kuriame taip pat gali būti drėkinančios arba emulguojančios medžiagos. Tinkami organiniai tirpikliai yra aromatiniai tirpikliai, tokie kaip alkilbenzolai ir alkilnaftalinai, ketonai, tokie kaip izoforonas, cikloheksanas ir metilcikloheksanonas, chlorinti angliavandeniliai, tokie kaip benzilo alkoholis, chlorobenzolas ir trichlorešanas, ir alkoholiai, tokie kaip furfurilo alkoholis, butanolis ir glikolio eteriai.

Labai netirpių kietų medžiagų suspensiniai koncentratai gali būti pagaminti rutuliniu malūnu, sumalant su disperguojančia medžiaga ir įjungiant suspenduojančią medžiagą, stabdančią kietos medžiagos nusėdimą.

Kompozicijos, skirtos purškimui, gali būti aerozolių pavidalo, kur preparatas laikomas konteineryje su slėgiu, dalyvaujant propelentui, pavyzdžiui, fluorotrichlorometanui arba dich-

lorodifluorometanui.

Išradimo junginiai gali būti sumaišyti sausi su pirotechniniu mišiniu, kad būtų sudaryta kompozicija, tinkanti dūmų, turinčių išradimo junginių, generavimui uždarose patalpose.

Alternatyviai junginiai gali būti naudojami mikrokapsulių pavidalo. Jie taip pat gali būti įjungti į polimerinius preparatus, taip gaunant lėtą kontroliuojamą aktyvios medžiagos atpalaidavimą.

Įjungiant tinkamus priedus, pavyzdžiui, priedus, pagerinančius pasiskirstymą, sukibimo jėgą ir apdorotų paviršių atsparumą lietai, skirtingos kompozicijos gali būti geriau pritaikytos įvairiems tikslams.

Išradimo junginiai gali būti naudojami kaip mišiniai su trąšomis (pavyzdžiui, azoto, kalio arba fosforo turinčiomis trąšomis). Tinkamesnės yra trąšų granulių, apvilktų aktyviu junginiu, pavidalo kompozicijos. Tokios granulės paprastai turi iki 25 svorio % aktyvaus junginio. Taigi, išradimas taip pat pateikia kompoziciją, sudarytą iš trąšų ir (I) bendros formulės junginio arba jo druskos ar metalo komplekso.

Drėkinamuose milteliuose, emulguojamuose koncentratuose ir suspensiniuose koncentratuose paprastai yra paviršiaus aktyvios medžiagos, pavyzdžiui, drėkinančios, išsklaidančios, emulguojančios, arba suspenduojančios medžiagos. Šios medžiagos gali būti kationinės, anioninės ir nejoninės.

Tinkamos kationinės medžiagos yra ketvirtiniai amonio junginiai, pavyzdžiui, acetiltrimetilamonio bromidas. Tinkamos anioninės medžiagos yra muilai, sieros rūgšties alifatinių monoesterių druskos (pavyzdžiui, natrio laurilo sulfatas) ir sulfonuotų aromatinių junginių druskos (pavyzdžiui, natrio do-

decilbenzolsulfonatas, natrio, kalcio arba amonio lignosulfonatas, butilnaftalino sulfonatas ir natrio diizopropil- bei triizopropil- naftalino sulfonatų mišinys).

Tinkamos nejoninės medžiagos yra etileno oksido kondensacijos su riebiaisiais alkoholiais arba su alkilo fenoliais, tokiais kaip aktil- arba nonil- fenolis ir oktilkrezolis, produktai. Kitos nejoninės medžiagos yra daliniai esteriai, gauti iš ilgos grandinės riebiųjų rūgščių ir heksitolio anhidridų, šių dalinių esterių kondensacijos su etileno oksidu produktai ir lecitinai. Tinkamos suspenduojančios medžiagos yra hidrofiliniai koloidai (pavyzdžiui, polivinilpirolidonas ir natrio karboksi - metilceliuliozė) bei brinkstantys moliai, tokie kaip bentonitas ir atapulgitas.

Kompozicijos, skirtos naudoti kaip vandeninės dispersijos, paprastai patiekiamos koncentrato, turinčio didelį aktyvaus ingrediento kiekį, pavidalo, ir šie koncentratai prieš naudojimą atskiedžiami vandeniu. Tokie koncentratai turėtų būti atsparūs ilgam laikymui, o po ilgalaikio saugojimo turėtų būti tirpūs vandenyje, kad galima būtų daryti vandeninius preparatus, kurie išlieka homogeniški pakankamą laiką ir tinka naudoti įprastuose purškimo įrenginiuose. Koncentratuose paprastai yra iki 95, tinkamai 10-85, pavyzdžiui, 25-60 svorio % aktyvaus ingrediento. Po atskiedimo darant vandeninius preparatus, jie gali turėti įvairius aktyvaus ingrediento kiekius, priklausančius nuo naudojimo tikslo, bet gali būti naudojami vandeniniai preparatai, turintys nuo 0,0005 arba 0,01 iki 10 svorio % aktyvaus ingrediento.

Šio išradimo kompozicijų sudėtyje gali būti kitų junginių, pasižyminčių biologiniu aktyvumu, pavyzdžiui, junginių pasižy -

minčių panašiu arba papildomu fungicidiniu aktyvumu, arba augalų augimo reguliaciniu, herbicidiniu arba insekticidiniu aktyvumu.

Fungicidinis junginys, kuris gali būti šio išradimo kompozicijos sudėtyje, gali būti toks, kuris sugeba kovoti prieš grūdinių kultūrų (pavyzdžiui, kviečių) varpų ligas, tokias kaip Septoria, Gibberella ir Helminthosporium rūšys, sėklose ir dirvožemyje atsirandančias ligas, tiktaşias bei netikrąsias miltliges vynuogėse ir tikrąją miltligę bei rauples obelyse ir t.t. Įjungiant kitą fungicidą, kompozicijos gali turėti platesnį aktyvumo spektrą negu vien (I) bendros formulės junginys. Be to, kitas fungicidas gali daryti sinergetinį poveikį (I) bendros formulės junginio fungicidiniui aktyvumui. Fungicidinių junginių, kurie gali būti įjungti į išradimo kompoziciją, pavyzdžiai yra karbendazimas, benomilas, tiofanat-metilas, tiabendazolas, fuberidazolas, etridazolas, dichlofluanidas, cimoksaniilas, oksadiksilas, ofuracas, metalaksilas, furalaksilas, 4-chloro-N(1-ciano-1-etoksimetil)benzamidai, bendaksilas, fozetilaliuminis, fenarimolis, iprodionas, protiokarbas, procimidonas, vinklozolidinas, penkonazolas, miklobutanilas, propamokarbas, R0151297, dikonazolas, pirazofosas, etirimolas, ditalimfosas, butiobatas, tridemorfai, triforinas, nuarimolas, triazbutilas, guazatinas, 1,1'-iminodi-(oktametilen)diguanidino triacetato druska, propikonazolas, prochlorazai, flutriafolai, heksakonazai, (2 RS, 3 RS)-2-(4-chlorofenil)-3-ciklopropil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-olai, (RS)-1-(4-chlorofenil)-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)pentan-3-olai, flusilazolas, triadimefonai, triadimenolai, diklobutrazolai, fenpropimorfai, pirifenoksalai, fenpropidiniai, chlorozolinatai, imazalilai, fenfuramai, karboksinais, oksikarboksinais, metfuroksamais, dodemorfai, BAS 454, bla-

sticidinas S, kasugamicinas, edifenfosas, kitazinas P, cikloheksimididas, ftalidas, probenzolas, izoprotiolanas, triciklazolas, pirochilonas, chlorbenztriazonas, neosozinas, polioksinas D, validamicinas A, metronilas, flutolanilas, pencikuronas, diklo-mezinas, fenazino oksidas, nikelio dimetilditiokarbamatas, tech-loftalamas, bitertanolas, bupirimatas, etakonazolas, hidroksi-izoksazolas, streptomycinas, ciprofuramas, biloksazolas, chiono-metionatas, dimetirimolas, 1-(2-ciano-2-metoksiiminoacetil)-3-etilo karbamidas, fenapanilas, tolklofos-metilas, piroksifuras, poliramas, manebas, mankozebas, kaptafolas, chlorotalonilas, amilazinas, tiramas, kaptanas, folpetas, zinebas, propinebas, siera, dinokapas, dichlonas, chloronebas, binapakrilas, nitro-tal-izopropilas, dodinas, ditianonas, fentino hidroksidas, fentino acetatas, teknazenas, chintozenas, dikloranas, vario turintys junginiai, tokie kaip vario oksichloridas bei Bordo mišinys ir organiniai gyvsidabrio junginiai.

(I) bendros formulės junginiai gali būti sumaišyti su dirvožemiu, durpėmis arba kitokia terpe šaknų auginimui, norint apsaugoti augalus nuo sėklose ir dirvožemyje atsirandančių, taip pat lapų grybelinių ligų.

Tinkami insekticidai, kurie gali būti įjungti į išradimo kompoziciją, apima pirimikarbą, dimetoatą, demeton-s-metilą, formotioną, karbarilą, izoprokarbą, XMC, BPNC, karbofuraną, karbosulfaną, diazinoną, fentioną, fenitrofentoatą, chlorpirifosą, izoksationą, propafosą, monokrotofasą, buprofeziną, etoproksifeną ir cikloprotriną.

Augalų augimą reguliuojantys junginiai yra junginiai, kurie slopina piktžolės ir sėklų galvutės susidarymą arba selektyviai reguliuoja mažiau pageidaujamų augalų (pavyzdžiui, žolės)

augimą.

Tinkamų augalų augimą reguliuojančių junginių naudojimui su šio išradimo junginiais pavyzdžiai yra giberelinai (pavyzdžiui, GA_3 , GA_4 arba GA_7), auksinai (pavyzdžiui, indolacto rūgštis, indolsviesto rūgštis, naftoksiacto rūgštis arba naftilacto rūgštis), citokininai (pavyzdžiui, kinetinas, difenilkarbamidas, benziladeninas arba benzilaminopurinas), fenoksiacto rūgštys (pavyzdžiui, 2,4-D arba MCPA), pakeista benzoinė rūgštis (pavyzdžiui, trijodobenzoinė rūgštis), morfaktinai (pavyzdžiui, chlorfluoroekolas), maleino hidrazidas, glifozatas, glifozinas, ilgos grandinės riebieji alkoholiai ir rūgštys, dikegulakas, paklobutrazolas, fluoridamidas, mefluididas, pakeisti ketvirtiniai amonio arba fosfonio junginiai (pavyzdžiui, chloromekvato chlorfonis arba mepikvatchloridas), etefonas, karbetamidas, metil-3,6-dichloranizatas, daminozidas, asulamas, absciso rūgštis, izopirimolas, 1-(4-chlorofenil)-4,6-dimetil-2-okso-1,"-dihidropiridin-3-karboninė rūgštis, hidtoksibenzonitrilai (pavyzdžiui, bromoksinilas), difenzokvatas, benzoilprop-etilo 3,6-dichloro-pikolininė rūgštis, fenpentezolas, inabenfidas, triapentenolas ir teknazenas.

Toliau pateikiami pavyzdžiai iliustruoja išradimą. Šiuose pavyzdžiuose sąvoka "eteris" reiškia dietilo eterį; chromatografija buvo atliekama, panaudojant silikagelį kaip kietą fazę; magnio sulfatas buvo naudojamas tirpalų džiovinimui; reakcijos, kuriose dalyvauja vandeniui arba orui jautrūs tarpiniai produktai, buvo vykdomos azoto atmosferoje ir išdžiovintuose prieš naudojimą tirpikliuose. Pateikti infraraudonųjų spindulių (IR) ir BMR duomenys selektyvūs; nebuvo bandoma pateikti visas absorbcijas. Jei nenurodyta kitaip, BMR spektrai buvo užrašomi, naudojant deuterio chloroformo tirpalus. Toliau naudojami tokie su-

trumpinimai:

g = gramas(ai)	delta = cheminis postūmis
mmol = mikromolis(iai)	CDCl ₃ = deuterio chloroformas
ml = mililitras(ai)	s = singletas
mmHg = Gyvsidabrio slėgio	d = dubletas
milimetrai	t = tripletas
	p = platus

DMF = N,N-Dimetilformamidas

max =maksimumas arba maksimumai

HPLC = Didelio efektyvumo skystinė chromatografija

mp = Lydymosi temperatūra

m.d. = dalelių/milijonui

BMR = Branduolių magnetinis rezonansas

1 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja (E)-metilo 2-[2'-(5"-chloropiridin-2"-iloksi)fenil]-3-metoksi-akrilato gavimas (1 lentelės 14, junginys).

2,5-dichloropiridino (7,70 g, 52,03 mmol), kalio karbonato (14,01 g, 101,37 mmol) ir dinatrio druskos, gautos iš o-hidroksifenilacto rūgšties (10,20 g, 52,58 mol) tirpalas dimetil-sulfokside (50 ml) buvo maišomas per naktį 160°C temperatūroje azoto atmosferoje. Tamsus reakcijos mišinys buvo supiltas į vandenį (100 ml) ir ekstrahuotas eteriu (3 x 75 ml). Vandeningė fazė buvo parūgštinta iki pH 6 koncentruota druskos rūgštimi ir paskui ekstrahuota etilo acetatu (3 x 100 ml). Sujungti organiniai sluoksniai buvo perplauti druskos tirpalu (2 x 100 ml), išdžiovinti ir paskui išgarinti sumažintame slėgyje, taip gaunant [2-(5'-chloropiridin-2'-iloksi)fenil]acto rūgštį (5,30 g) kaip tamsų rudą skystį (IR maks. 3500-2700, 1700, 1370, 1440, 750

cm^{-1}), kuris buvo naudojamas be tolesnio gryninimo. 2-(5'-Chloropiridin-2'-iloksi) fenilacto rūgštis (5,20 g, 19,73 mmol), kalio karbonatas (5,53 g, 40 mmol) ir dimetilo sulfatas (2,91 g, 23,07 mmol) buvo maišomi kartu per naktį kambario temperatūroje DMF (50 ml). Reakcijos mišinys buvo supiltas į vandenį (100 ml) ir ekstrahuotas etilo acetatu (2 x 75 ml) bei eteriu (1 x 100 ml). Sujungti organiniai sluoksniai buvo perplauti vandeniu (3 x 75 ml) ir druskos tirpalu (2 x 100 ml), tada išdžiovinti ir išgarinti sumažintame slėgyje, taip gaunant metilo 2-(5'-chloropiridin-2'-iloksi)fenilacetatą (4,18 g) kaip tamsų rudą skystį, kuris buvo distiliuojamas $152^{\circ}\text{C}/0,1 \text{ mmHg}$ sąlygose.

Į maišomą natrio hidrido (0,78 g, 50 % dispersiją aliejuje) suspensiją DMF (40 ml) -25°C temperatūroje buvo įlašinta metilo 2-(5'-chloropiridin-2'-iloksi)fenilacetato (2,90 g, 10,45 mmol) ir metilo formato (14,88 g, perteklius) tirpalo DMF. Reakcijos mišinys buvo paskirstytas tarp sočiojo natrio karbonato tirpalo ir eterio. Vandens sluoksnis buvo parūgštintas koncentruota druskos rūgštimi iki pH 4-5 (geltonos nuosėdos) ir paskui ekstrahuotas etilo acetatu (3 x 100 ml). Organiniai ekstraktai buvo sujungti, išdžiovinti ir išgarinti sumažintame slėgyje, taip gaunant metilo 2-(5'-chloropiridin-2'-iloksi)fenil-3-hidroksiakrilatą kaip oranžinę-raudoną kietą medžiagą (2,36 g). Ši kietą medžiagą (2,30 g, 7,54 mmol) buvo maišoma per naktį DMF (50 ml) kambario temperatūroje su dimetilo sulfatu (1,21 g, 9,59 mmol) ir kalio karbonatu (2,44 g, 17,6 mmol). Reakcijos mišinys buvo supiltas į vandenį (100 ml) ir tada ekstrahuotas etilo acetatu (3 x 100 ml). Sujungti organiniai sluoksniai buvo perplauti vandeniu (3 x 75 ml) ir druskos tirpalu (2 x 100 ml), tada išdžiovinti ir išgarinti sumažintame slėgyje, taip gaunant rudą klampų skystį. Po HPLC (eliuentas eteris-

petrolio eteris 50:50) buvo gautas blyškiai geltonas skystis, kuris stovėdamas kristalizavosi (2,14 g). Po rekristalizacijos iš metanolio buvo gauta (E)-metilo 2-[2'-(5"-chlorpiridin-2"-iloksi)fenil]-3-metoksiakrilatas, lyd.t. 77-78°C; IR maks. 1700, 1625, 1260, 1200 cm⁻¹; ¹H BMR delta (CDCl₃) 3,57 (3H,s), 3,74 (3H,s), 6,75 (1H,d), 7,41 (1H,s), 8,10 (1H,p s), 7,1-7,6 (m)m.d.

2 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja (E)-metil-2-[2',5"-cianopiridin-2"-iloksi)fenil]-3-metoksiakrilato gavimą (127 junginys 1 len - telėje).

Orto-hidroksifenilacto rūgštis (3,08 g; 0,02 mol) buvo pridėta į maišomą kalio hidroksido (2,26 g, 0,04 mol) tirpalą metanolyje (40 ml). Po 15 minučių tirpalas buvo išgarintas iki sausumo sumažintame slėgyje ir kietas likutis buvo sudėtas į DMF (50 ml).

Buvo pridėta 6-Chloronikotinonitrilo (3,08 g; 0,022 mol) bei vario bronzos (0,1 g), ir mišinys buvo maišomas 80-90°C temperatūroje 1 valandą, tada atšaldytas ir užpiltas vandeniu (200 ml). Mišinys buvo nufiltruotas ir filtrato pH buvo sureguliuotas iki 2-3, pridedant druskos rūgštis. Mišinys buvo ekstrahuotas eteriu (x 3). Sujungti eterio ekstraktai buvo ekstrahuoti sočiuoju natrio bikarbonato tirpalu. Vandeninė fazė buvo parūgštinta druskos rūgštimi (pH 2-3), kad būtų gauta dervinga kieta medžiaga. Sutrynus su trupučiu metanolio buvo gauta balta kieta medžiaga (1,27 g, 25 % išeiga). Po rekristalizacijos iš vandens buvo gauta 2-[2'-(5"-cianopiridin-2"-iloksi)fenil]acto rūgštis kaip balta kieta medžiaga, lyd.t. 120°C. IR maks. 1672 cm⁻¹; ¹H BMR (d⁶ DMSO; 60 MHz) delta 3,45 (2H,s); 7,05-7,45 (5H,m); 8,25-8,35 (m,1H); 8,6 (1H,d); 6,3 (p s,1H) m.d.

Trimetilsililo trifluorometilsulfonatas (1,42 g; 0,0064 mol) buvo įlašintas į trietilamino (0,65 g; 0,0064 mol) tirpalą dietileno eteryje (10 ml) kambario temperatūroje. Mišiniui buvo leista 20 minučių stovėti, po to jis per 15 minučių buvo sulašintas į maišomą metilo 2-[2'-(5"-cianopiridiloksi)fenil]acetato (1,15 g; 0,0043 mol) tirpalą eteryje (10 ml) 0-5°C temperatūroje. Mišiniui buvo leista atšilti iki kambario temperatūros, ir jis buvo maišomas valandą, taip gaunant dviejų fazių mišinį. Viršutinis sluoksnis (tirpalas A) buvo saugomas tolesniam naudojimui.

Tuo tarpu į maišomą trimetilo ortoformato (0,71 g; 0,0064 mol) tirpalą dichlormetane (10 ml) buvo įlašinta titano tetrachlorido (1,22 g, 0,0064 mol) -70°C temperatūroje. Gautos geltonos nuosėdos buvo maišomos 15 minučių, ir per 20 minučių buvo sulašintas tirpalas A, palaikant temperatūrą apie -70°C. Mišinys buvo maišomas -70°C temperatūroje 1 valandą, tada jam leista atšilti iki kambario temperatūros, ir jis buvo maišomas 1 valandą. Buvo pridėta sočiojo natrio karbonato tirpalo (50 ml), ir mišinys buvo nufiltruotas. Filtratas buvo ekstrahuotas eteriu (3 x 20 ml). Sujungti organiniai ekstraktai buvo perplauti vandeniu (3 x 15 ml), sočiuju druskos tirpalu (15 ml) ir po išdžiovinimo bei filtracijos eterio tirpalas buvo išgarintas iki sausumo sumažintame slėgyje. Po likučio chromatografijos (heksanas/eteris) buvo gautas antraštėje nurodytas junginys kaip stiklas, kurį sutrynus su metanolio buvo gauti balti kristalai (40 mg, 3 % išeiga), lyd.t. 108,5-109,5°C; ¹H BMR delta 3,58 (3H,s); 3,75 (3H,s); 6,9 (1H,d); 7,1 (1H,d); 7,28-7,4 (4H,m); 7,45 (1H,s); 7,85 (1H,q); 8,45 (1H,d) m.d.

3. PAVYZDYS

Sis pavyzdys iliustruoja (E)-metilo 2-[2'-(5"-nitropiri -

din-2"-iloksi)fenil]-3-metoksiakrilato gavimą (133 junginys 1 lentelėje).

2-(Hidroksifenil)acto rūgštis (50 g) buvo pridėta į druskos rūgšties tirpalą metanolyje [gauto iš acetilo chlorido (25 ml) ir metanolio (250 ml)]. Tirpalas buvo maišomas kambario temperatūroje tris valandas, tada paliktas stovėti per naktį (15 valandų). Gautas mišinys buvo koncentruotas sumažintame slėgyje ir likutis buvo ekstrahuotas eteriu (250 ml) bei perplautas vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu, kol pasibaigė smarkus dujų išsiskyrimas. Eteringas tirpalas buvo išdžiovintas, tada koncentruotas sumažintame slėgyje ir gauta kieta medžiaga buvo rekristalizuota iš eterio/benzino, taip gaunant metilo (2-hidroksifenil)acetatą (50 g; 92 % išeiga) kaip baltus, miltelių pavidalo kristalus, lyd.t. 70-72°C; IR maks. (nujolas): 3420, 1715 cm⁻¹; ¹H BMR (90 MHz): delta 3,70 (2H,s), 3,75 (3H,s), 6,80-6,95 (2H,m), 7,05-7,10 (1H,m), 7,15-7,25 (1H,m), 7,40 (1H,s) m.d.

Metilo (2-hidroksifenil)acetatas (21,0 g) buvo ištirpintas DMF (200 ml), ir buvo pridėta kalio karbonato (19,35 g) (visas kiekis iš karto). Į šį mišinį buvo įlašinta benzilo bromido (23,94 g) DMF (50 ml) maišant kambario temperatūroje. Po 18 valandų mišinys buvo supiltas į vandenį (500 ml) ir ekstrahuotas eteriu (2 x 400 ml). Ekstraktai buvo perplauti vandeniu (3 x 150 ml) bei druskos tirpalu (100 ml), išdžiovinti ir filtruoti per silikagelį (50 g; Merck 60), tada koncentruoti sumažintame slėgyje, taip gaunant geltoną aliejų. Po distiliacijos 160°C temperatūroje ir 0,05 mmHg slėgyje buvo gautas metilo 2-benziloksi-fenilacetatas kaip skaidrus bespalvis aliejus (26,99 g; 83 % išeiga). IR maks. (juostelė): 1730 cm⁻¹; ¹H BMR (90 MHz): delta 3,60 (3H,s), 3,75 (2H,s), 4,10 (2H,s), 6,80-7,40 (9H,m) m.d.

Metilo 2-benziloksifenilacetato (26,99 g) ir metilo formato (126,62 g) mišinys sausame DMF (300 ml) buvo sulašintas į maišomą natrio hidrido (50 % dispersija aliejuje, 10,13 g) suspensiją DMF (300 ml) 0°C temperatūroje. Po maišymo 0°C temperatūroje dvi valandas mišinys buvo supiltas į vandenį (1000 ml) ir perplautas eteriu (2 x 150 ml). Organinis sluoksnis buvo parūgštintas iki pH 4 su 6M druskos rūgštimi, tada ekstrahuotas eteriu (2 x 350 ml). Ekstraktai buvo išdžiovinti ir koncentruoti sumažintame slėgyje, taip gaunant nevalytą metilo 2-[2'-benziloksifenil]-3-hidroksi-akrilatą kaip geltoną aliejų, IR maks. (juostelė): 1720, 1660 cm^{-1} .

Nevalytas metilo 2-(2'-benziloksifenil)-3-hidroksi-akrilatas buvo ištirpintas sausame DMF (100 ml) ir buvo pridėta kalio karbonato (29,0 g) (visas kiekis iš karto). Tada buvo maišant įlašinta dimetilo sulfato (16,00 g) sausame DMF (10 ml). Po 90 minučių buvo pridėta vandens ir tirpalas buvo ekstrahuotas eteriu (2 x 300 ml). Po perplovimo vandeniu (3 x 150 ml) bei druskos tirpalu ekstraktai buvo išdžiovinti bei koncentruoti sumažintame slėgyje ir gautas geltonas aliejus sukietintas sutrynus su eteriu/benzinu. Po rekristalizacijos iš sauso metanolio buvo gautas (E)-metilo 2-(2'-benziloksifenil)-3-metoksiakrilatas kaip balta kristalinė kieta medžiaga (5,44 g, 17 % išeiga iš metilo 2-benziloksifenilacetato), lyd.t. 76-77°C; IR maks. (nujolas): 1710, 1640 cm^{-1} ; ^1H BMR (90MHz): delta 3,63 (3H,s), 3,75 (3H,s), 5,05 (2H,s), 6,80-7,40 (9H,m), 7,50 (1H,s) m.d.

(E)-Metilo 2-(2'-benziloksifenil)-3-metoksi-akrilatas (5,44 g) buvo ištirpintas etilo acetate (50 ml) ir buvo pridėta 5 % paladžio/anglies (0,25 g). Maišomas mišinys buvo hidrinamas trijų atmosferų slėgyje maišant, kol vandenilis jau nebebuvo prisijungiamas, tada nufiltruotas per celitą ir silikagelį (50g,

Meck 60). Po filtrato koncentracijos sumažintame slėgyje buvo gautas (E)-metilo 2-(2'-hidroksifenil)-3-metoksiakrilatas kaip balta kristalinė kieta medžiaga (3,76 g; 99 % išeiga), lyd.t. 125-126°C; IR maks. (nujolas): 3400, 1670 cm⁻¹; ¹H BMR (270 MHz): delta 3,80 (3H,s), 3,90 (3H,s), 5,20 (1H,s), 6,80-7,00 (2H,m), 7,10-7,30 (2H,m), 7,60 (1H,s) m.d.

(E)-metil 2-(2'-hidroksifenil)-3-metoksi-akrilatas (0,30g, 1,44 mmol), 2-chloro-5-nitropiridinas (0,46 g, 2,88 mmol) ir kalio karbonatas (0,40 g, 2,88 mmol) buvo maišomi kartu DMF (20 ml) kambario temperatūroje azoto atmosferoje. Po 18 valandų reakcijos mišinys buvo supiltas į vandenį ir tada dukart ekstrahuotas eteriu. Sujungti eterio sluoksniai buvo dukart perplauti vandeniu bei druskos tirpalu, tada išdžiovinti. Gautas tirpalas buvo filtruojamas per silikagelio kamštį, tada koncentruotas, taip gaunant rožinės spalvos kietą medžiagą. Po chromatografijos (eliuentas-eteris) buvo gautas (E)-metilo 2-[2'-(5"-nitropiridin-2"-iloksi)fenil]-3-metoksiakrilatas (240 g) kaip geltona derva, kuri stovėdama kristalizavosi, lyd.t. 107-109°C; ¹H BMR kaip 4 lentelėje.

4 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja (E)-metilo 2-[2'-(4"-chloropirimidin-2"-iloksi)fenil]-3-metoksiakrilatą (61 junginys 1 lente - lėje).

(E)-Metilo 2-(2'-hidroksifenil)-3-metoksiakrilatas (0,63 g), 2,4-dichloropirimidinas (0,75 g) ir kalio karbonatas (0,69 g) buvo maišomi kartu DMF kambario temperatūroje. Po dviejų valandų reakcijos mišinys buvo supiltas į vandenį (50 ml) ir dukart ekstrahuotas eteriu. Sujungti eterio sluoksniai buvo perplauti vandeniu (x 3) bei druskos tirpalu (x 1) ir paskui iš -

džiovinči. Po filtracijos ir tirpiklio išgarinimo sumažintame slėgyje buvo gautas skaidrus aliejus. Po chromatografijos (eliu-
entas - eteris) buvo gautas (E)-metilo 2-[2'-(4"-chloro-pirimi-
din-2"-iloksi)fenil]-3-metoksiakrilatas (0,35 g) kaip aliejus,
kuris kristalizavosi, sutrinant su eteriu, lyd.t. 120-121,5°C ;
¹H BMR delta 3,60 (3H,s); 3,30 (3H,s); 6,60 (1H,d,J=4Hz); 7,40
(1H,s); 8,40 (1H,d,J=4Hz) m.d.

5 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja (E)-metilo 2-[2'-(5"-chloropiri-
din-2'-iltio)fenil]-3-metoksiakrilato gavimą (14 junginys 2 len-
telėje).

Į o-merkaptofenilacto rūgšties dinatrio druskos (gautos
apdirbant o-merkaptofenilacto rūgštį (1,63 g) natrio hidroksidu
(0,8 g) metanolyje (10 ml), po to išgarinant pusę gauto tirpalo
iki sausumo ir vėl ištirpinant 10-tyje ml DMF) ir vario bronzos
mišinį buvo pridėta 2,5-dichloropiridino tirpalo DMF (5 ml).
Gautas mišinys buvo pašildytas iki 110-120°C 90 minučių, sudė-
tas į vandenį, parūgštintas ir tada ekstrahuotas eteriu (x 3).
Sujungti eterio sluoksniai buvo ekstrahuoti 2N natrio hidroksi-
du (x 1) ir gauta oranžinė vandeninė fazė buvo parūgštinta at-
skiesta druskos rūgštimi. Gauta suspensija buvo nufiltruota ir
susidariusi kieta medžiaga rūpestingai perplauta vandeniu bei
išdžiovinči, taip gaunant [2'-(5"-chloropiridin-2"-iltio)fenil]-
acto rūgštį (0,33 g) kaip gelsvai rudą kietą medžiagą, lyd.t.
141-144°C.

[2'-(5"-Chloropiridin-2'-iltio)fenil]acto rūgštis (0,65 g)
buvo virinama su grįžtamu šaldytuvu metanolyje (15 ml), į kuri
įlašinti du lašai koncentruotos sieros rūgšties. Po 90 minučių
tirpalas buvo atšaldytas iki kambario temperatūros, supiltas į

LT 3711 B

vandenį ir tada ekstrahuotas (x 2) eteriu. Sujungtos organinės fazės buvo perplautos 1M natrio hidroksido tirpalu bei vandeniu ir paskui išdžiovintos. Po koncentracijos sumažintame slėgyje buvo gautas metilo [2'-(5"-chloropiridin-2"-iltio)fenil]-acetatas (610 mg) kaip rudas aliejus, kuris buvo naudojamas be tolesnio gryninimo.

Į maišomą heksanų perplauto natrio hidrido (0,144 g, 50 % dispersija aliejuje) suspensiją DMF, atšaldytą iki 2°C (ledo/druskos vonia) buvo pridėta tirpalo, turinčio metilo [2'-(5"-chloropiridin-2"-iltio)fenil]acetato (0,44 g) ir metilo formato (1,8 g) DMF (10 ml). Gautam reakcijos mišiniui buvo leista sušilti iki kambario temperatūros. Po 4½ valandos reakcija buvo užgesinta, atsargiai pridėjus vandens, reakcijos mišinys parūgštintas atskiesta druskos rūgštimi, tada ekstrahuotas (x 3) eteriu. Oranžiniai organiniai sluoksniai buvo sujungti, perplauti vandeniu, tada išdžiovinti. Po koncentracijos sumažintame slėgyje buvo gautas nevalytas mišinys, turintis metilo 2-[2'-(5"-chloropiridin-2"-iltio)fenil]-3-hidroksiakrilato (0,40 g) kaip oranžinės dervos (IR maks. 1665 cm⁻¹), kuri tiesiai buvo naudojama kitoje stadijoje. Oranžinė derva buvo ištirpinta DMF (10ml) ir buvo pridėta kalio karbonato. Gauta suspensija buvo atšaldyta iki 0°C, tada per 5 minutes buvo įlašinta dimetilo sulfato tirpalo DMF (2 ml). Po vienos valandos maišymo 0°C temperatūroje reakcijos mišinys buvo pašildytas iki kambario temperatūros, supiltas į vandenį ir tada ekstrahuotas (x 4) etilo acetatu. Sujungtos organinės fazės buvo perplautos vandeniu (x 2), paskui išdžiovintos. Po koncentracijos sumažintame slėgyje buvo gautas raudonas aliejus (0,46 g), kuris buvo chromatografuotas (eliuentas eteris-heksanas 1:1), taip gaunant antraštėje nurodytą junginį (0,085 g) kaip tirštą dervą, IR maks. 1700, 1630 cm⁻¹,

^1H BMR : kaip 4 lentelėje.

6 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja (E)-metilo 2-[2'-(5"-bromopiridin-2'-iltio)fenil]-3-metoksiakrilato (15 junginys 2 lentelėje), (E)-metilo 2-(2'-(5"-bromopiridin-2"-ilsulfinil)fenil)-3-metoksiakrilato (1 junginys 3 lentelėje) ir (E)-metilo 2-[2'-(5"-bromopiridinil-2"-ilsulfonil)fenil]-3-metoksiakrilato (2 junginys 3 lentelėje) gavimą.

(E)-Metilo 2-[2'-(5"-bromopiridin-2"-iltio)fenil]-3-metoksiakrilatas (200 mg), gautas iš 2,5-dibromopiridino, panaudojant 5 pavyzdžio būdą, buvo apdirbtas meta-chloroperbenzoine rūgštimi (113 mg) sausame dichlorometane (10 ml) 0°C temperatūroje. Oranžinis tirpalas pasidarė bespalvis per 15 minučių. Pamašius 30 minučių, reakcijos mišinys buvo padalintas su vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu. Organinis sluoksnis buvo perplautas antra vandeninio natrio hidrokarbonato tirpalo porcija, paskui vandeniui ir išdžiovintas. Tirpiklis buvo pašalintas sumažintame slėgyje, ir buvo gauta geltona derva (0,14 g), kuri buvo chromatografuota (eliuentas eteris), taip gaunant (E)-metilo 2-[2'-(5"-bromopiridin-2"-ilsulfinil)-3-metoksiakrilatą kaip dervą (30 mg); ^1H BMR kaip 4 lentelėje; ir (E)-metilo 2-[2'-(5"-bromopiridin-2"-ilsulfonil)fenil]-3-metoksiakrilatą kaip amorfinę kietą medžiagą (30 mg); ^1H BMR kaip 4 lentelėje.

7 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja (E)-metilo 2-[2'-(5"-metoksikarbonilpiridin-2"-iloksi)fenil]-3-metoksiakrilato (141 junginys 1 lentelėje) gavimą.

Metilo 2-[2'-(5"-cianopiridin-2"-iloksi)fenil]acto rūgštis

(2,03 g, 0,003 mol, gauta kaip aprašyta 2 pavyzdyje) buvo virinama su grįžtamu šaldytuvu kalio hidroksido (1,0 g; 0,017 mol) tirpale vandenyje (30 ml) 16 valandų. Tirpalas buvo atšaldytas iki kambario temperatūros, pH sureguliuotas iki 2-3, pridedant druskos rūgštis. Gautos nuosėdos buvo nufiltruotos, perplautos nedideliu ledo šaltumo vandens kiekiu ir išdžiovintos 95°C temperatūroje (1,83 g).

Po rekristalizacijos iš vandeninio metanolio buvo gauta 2-[2'-(5"-karboksipiridin-2"-iloksi)fenil]acto rūgštis (1,83 g) kaip balti kristalai; lyd.t. 187-188°C; IR maks. 3400, 1710, 1686 cm⁻¹; ¹H BMR (d5 DMSO delta 3,42 (2H,s); 6,32 (1H,ps); 6,95-7,44 (5H,m); 8,1 (1H,ps); 8,27 (1H,q); 8,62 (1H,d) m.d.

2-[2'-(5"-karboksipiridin-2"-iloksi)fenil]acto rūgštis (1,46 g; 0,0053 mol), metilo jodido (1,52 g, 0,00107 mol), kalio karbonato (2,95 g; 0,021 mol) ir DMF mišinys buvo maišomas kambario temperatūroje 3 valandas. Mišinys buvo sudėtas į vandenį (100 ml) ir ekstrahuotas eteriu (2 x 40 ml). Sujungti organiniai ekstraktai buvo perplauti vandeniu (3 x 20 ml) ir sočiuoju druskos tirpalu (20 ml). Po išdžiovinimo, filtracijos ir eterio išgarinimo buvo gautas metilo 2-[2'-(5"-metoksikarbonilpiridin-2"-iloksi)fenil]acetatas kaip aliejus (0,73 g). ¹H BMR, delta: 3,45 (3H,s); 3,47 (2H,s); 3,79 (3H,s); 6,73-7,3 (5H,m); 8,2 (1H,q); 8,7 (1H,d) m.d.

Trimetilsililo trifluorometansulfonatas (0,81 g; 0,0036 mol) buvo ištirpintas į trietilamino (0,37 g, 0,0036 mol) tirpalą eterietyje (10 ml) kambario temperatūroje. Po stovėjimo 20 minučių gautas tirpalas buvo per 20 minučių sulašintas į metilo 2-[2'-(5 -metoksikarbonil)piridin-2"-iloksi)fenil]acto rūgštis tirpalą eterietyje (10 ml) 0-5°C temperatūroje. Mišinys buvo mai -

šomas ir jam leista sušilti iki kambario temperatūros per 3 valandas. Viršutinis skaidrus sluoksnis iš šio mišinio buvo saugomas tolesniam naudojimui (tirpalas A).

Tuo tarpu atskiroje kolboje titano tetrachloridas (0,69g, 0,0036 mol) tirpalas dichlorometane (5 ml) buvo pridėtas į trimetilortoformato tirpalą (0,4 g; 0,0036 mol) dichlormetane (10 ml) -70°C temperatūroje. Gautos geltonos nuosėdos buvo maišomos -70°C temperatūroje 15 minučių. Tirpalas A buvo sulašintas į mišinį per 10 minučių, palaikant -70°C temperatūrą. Mišinys buvo maišomas 1 valandą ir paliktas stovėti 16 valandų. Buvo pridėta natrio karbonato tirpalo (50 ml) ir mišinys buvo nufiltruotas. Filtratas buvo ekstrahuotas eteriu (3 x 20 ml) ir sujungti organiniai ekstraktai buvo perplauti vandeniu (3 x 15 ml) bei sočiuoju druskos tirpalu (15 ml). Po išdžiovinimo ir filtracijos eterio tirpalas buvo išgarintas, pasilikant dervingam likučiui. Antraštėje nurodytas junginys buvo išskirtas iš likučio kaip aliejus chromatografija (eliuentas-heksanas) (20 mg).

^1H BMR, delta: 3,47 (3H,s); 3,62 (3H,s); 3,82 (3H,s); 6,75-7,3 (5H,m); 7,32 (1H,s); 8,15 (1H,q); 8,72 (1H,d) m.d.

8 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja (E)-metilo 2-[2'-(5"-benziloksi-karbonilpiridin-2"-iloksi)fenil]-3-metoksiakrilato (184 junginys 1 lentelėje) gavimą.

2-[2'-(5"-karboksipiridin-2"-iloksi)fenil]acto rūgštis (1,5 g; 0,005 mol; gauta kaip aprašyta 7 pavyzdyje) buvo šildoma su grįžtamu šaldytuvu su metanolio (50 ml) ir sieros rūgštimi (0,1 ml) 8 valandas. Mišinys buvo išgarintas iki pusės tūrio, atšaldytas, supiltas į vandenį (100 ml) ir paskui ekstrahuotas eteriu (2 x 30 ml). Sujungti organiniai ekstraktai buvo ekstrahuo-

ti sočiuoju natrio bikarbonato tirpalu. Šarminis ekstraktas buvo parūgštintas druskos rūgštimi iki pH 2,3, atšaldytas lediniame vandenyje ir gautos baltos nuosėdos buvo filtruotos, perplautos vandeniu bei išdžiovintos 95°C temperatūroje, taip gaunant metilo 2-[2'-(5"-karboksi-piridin-2"-iloksi)fenil]acetatą (0,63 g); lyd.t. 118°C; ¹H BMR, delta: 3,52 (3H,s); 3,57 (2H,s); 6,88-7,4 (5H,m); 8,3 (1H,q); 8,88 (1H,d) m.d.

Metilo-2-[2'-(5"-karboksipiridin-2"-iloksi)fenil]acto rūgštis (0,63 g; 0,0022 ml), benzilo bromido (0,37 g, 0,0021 mol), kalio karbonato (0,6 g; 0,0043 mol) ir DMF (30 ml) mišinys buvo maišomas kambario temperatūroje vieną valandą. Mišinys buvo supiltas į vandenį (100 ml) bei ekstrahuotas eteriu (2 x 30 ml). Sujungti organiniai ekstraktai buvo perplauti vandeniu (3 x 15 ml) ir sočiuoju druskos tirpalu (15 ml). Po išdžiovinimo ir filtracijos eterio tirpalas buvo išgarintas, taip gaunant metilo 2-[2'-(5"-benziloksikarbonilpiridin-2"-iloksi)fenil]acetatą kaip bespalvę dervą, kuri buvo gryninama chromatografija (eliuentas-heksanas), ir buvo gauta bespalvė kieta medžiaga (0,69 g); lyd. t. 56°C; IR maks. 1735, 1722 cm⁻¹, ¹H BMR, delta: 3,44 (3H,s); 3,5 (2H,s); 5,24 (2H,s); 6,76-7,4 (5H,m); 8,2 (1H,q); 8,76 (1H,d) m.d.

Trimetilsililo trifluorometilsulfonatas (0,61 g, 0,0027 mol) buvo kambario temperatūroje įlašintas į trietilamino (0,277 g; 0,0027 mol) tirpalą eteriame (5 ml). Mišiniui buvo leista stovėti 20 minučių, ir gautas tirpalas buvo per 15 minučių pridėtas į maišomą metilo 2-[2'-(5"-benziloksikarbonilpiridin-2"-iloksi)fenil]acetato mišinį eteriame (5 ml) 0-5°C temperatūroje. Gautas mišinys buvo maišomas ir sušilo iki kambario temperatūros per 3 valandas, tada buvo atskiestas dichlormetanu (5 ml) ir paliktas tolesniam naudojimui (tirpalas A).

Tuo tarpu titano tetrachlorido (0,52 g, 0,0027 mol) tirpalas dichlorometane (2 ml) buvo įlašintas į trimetilortoformato (0,301 g; 0,0-0,077 mol) tirpalą -70°C temperatūroje. Gautos geltonos nuosėdos buvo maišomos -70°C temperatūroje 15 minučių ir per 30 minučių buvo įlašinta tirpalo A, palaikant apie -70°C temperatūrą. Mišinys buvo maišomas, jam buvo leista sušilti iki kambario temperatūros per 1 valandą, tada mišinys buvo paliktas stovėti 15 valandų. Buvo pridėta sočiojo natrio karbonato tirpalo (30 ml), ir mišinys buvo maišomas, paskui filtruojamas. Filtratas buvo ekstrahuotas eteriu (3 x 15 ml). Sujungti eterio ekstraktai buvo perplauti vandeniu (3 x 10 ml) ir sočiuoju druskos tirpalu (10 ml). Po išdžiovinimo ir filtracijos eterio tirpalas buvo išgarintas, taip gaunant dervą. Antraštėje nurodytas junginys buvo išgarintas chromatografija kaip derva (eliuentas-hėksanas); ¹H BMR, delta: 3,55 (3H,s); 3,60 (3H,s); 5,35 (2H,s); 6,82 (1H,d); 7,18-7,48 (m, įjungiant vieną protono singletą prie 7,39); 8,25 (1H,q); 8,25 (1H,d) m.d.

9 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja (E)-metilo 2-[2'-(6"-metilpiridin-3"-iloksi)fenil]-3-metoksi-akrilato (45 junginys 1 lentelėje) gavimą.

6-Metoksi-3-hidroksipiridinas (9,5 g) buvo suspenduotas toluole (30 ml) ir apdirbtas vandeniniu kalio hidroksido tirpalu [4,9 g vandenyje (8 ml)]. Mišinys buvo smarkiai maišomas 15 minučių, tada išgarintas sumažintame slėgyje. Paskutiniai vandens pėdsakai buvo pašalinti pakartotiniu išgarinimu, dalyvaujant toluolui. Susidariusi ruda pusiau kieta medžiaga buvo apdirbta 2-(2-bromo-fenil)-1,3-dioksolano (10,0 g), vario chlorido (60 mg) ir tris [2-(2-metoksietoksi)etil]amino (0,194 g) mi-

šiniu sausame DMF (25 ml), kad vario druska būtų padaryta tirpi, ir mišinys buvo šildomas iki 155 °C maišant azoto atmosferoje 30 valandų. Buvo pridėta dar vario chlorido (60 mg), ir šildymas buvo tęsiamas dar 14 valandų.

Mišinys buvo atšaldytas, supiltas į vandenį ir ekstrahuotas etilo acetatu. Ekstraktas buvo perplautas 2N vandeniniu natrio hidroksido tirpalu ir vandeniui, po to ekstrahuotas 2N druskos rūgštimi. Rūgštinis vandeninis ekstraktas buvo apdirbtas kietu kalio karbonatu iki pH 8 ir paskui ekstrahuotas etilo acetatu. Šis organinis ekstraktas buvo išdžiovintas, paskui išgarintas sumažintame slėgyje, taip gaunant 2-(6'-metilpiridin-3'-iloksi)benzaldehydą (2,2 g) kaip aliejų; IR maks. (juostelė) 1697, 1606, 1480 cm^{-1} ; ^1H BMR, delta: 2,53 (3H,s); 6,86 (1H,s); 7,28 (3H,m); 7,55 (1H,t); 7,95 (1H,m); 8,36 (1H,m); 10,53 (1H,s) m.d.

2-(6'-Metilpiridin-3'-iloksi)benzaldehydas (2,08 g) ir metilo metilsulfinilmetilo sulfidas (1,21 g) buvo ištirpinti sausame THF (15 ml) ir lėtai buvo įlašinta Tritono B (1,5 ml), maišant kambario temperatūroje. Mišinys buvo paliktas stovėti per naktį, atskiestas vandeniui ir ekstrahuotas etilo acetatu. Šis ekstraktas buvo išdžiovintas ir paskui išgarintas sumažintame slėgyje, taip gaunant oranžinį-rudą aliejų (3,2 g). Aliejus buvo apdirbtas druskos rūgšties metanolio tirpalu (25 ml, 2,6N) ir stovėjo per naktį kambario temperatūroje. Tirpalas paskui buvo atskiestas vandeniui ir pH padarytas 8, pridedant natrio karbonato. Mišinys buvo ekstrahuotas etilo acetatu, ekstraktas išdžiovintas ir išgarintas, taip gaunant rudą aliejų (2,23 g), kuris buvo gryninamas HPLC (eliuentas etilo acetatas:heksanas 1:1), ir buvo gautas metilo [2-(6'-metilpiridin-3'-iloksi)fenil]acetatas kaip geltonas aliejus (1,53 g), IR maks. (juostelė) 1747, 1488,

LT 3711 B

1237 cm^{-1} ; ^1H BMR, delta: 2,54 (3H,s); 3,63 (3H,s); 3,74 (2H,s); 6,84 (1H,d); 7,24 (5H,m); 8,3 (1H,d) m.d.

Metilo [2-(6'-metilpiridin-3'-iloksi)fenil]acetato (1,3g) ir metilo formato (1,52 g) mišinys DMF (5 ml) buvo įlašintas į natrio hidrido suspensiją (316 mg 50% aliejinės dispersijos) DMF (5 ml), maišant 5°C temperatūroje. Po 4 valandų maišymo mišinys buvo atskiestas vandeniu, truputį parūgštintas, pridedant ledinės acto rūgšties (pH 4-5), ir ekstrahuotas etilo acetatu. Iš šio ekstrakto po išdžiovinimo ir išgarinimo sumažintame slėgyje buvo gautas metilo 2-[2'-(6"-metilpiridin-3"-iloksi)-fenil]-3-hidroksiakrilatas kaip geltonas aliejus (1,15 g) ^1H BMR, delta: 2,53 (3H,s); 3,63 (3H,s); 6,89 (1H,s); 7,2 (5H,m); 8,21 (1H,d) m.d.

Aliejus (1,14 g) buvo ištirpintas DMF (15 ml), buvo pridėta kalio karbonato (1,1 g), ir mišinys buvo maišomas 15 minučių. Dimetilo sulfatas (0,53 g) buvo ištirpintas DMF (5 ml), ir šis tirpalas buvo pridėtas į mišinį. Gautas mišinys buvo maišomas 30 minučių, paskui atskiestas vandeniu ir gauta emulsija ekstrahuota etilo acetatu. Šis ekstraktas buvo išgarintas sumažintame slėgyje, ir buvo gautas geltonas aliejus (2,06 g), kuris buvo gryninamas HPLC (eliuentas-etilo acetatas), taip gaunant (E)-metilo 2-[2'-(6"-metilpiridin-3"-iloksi)fenil]-3-metoksiakrilatą kaip blyškiai geltoną aliejų (0,73 g), IR maks.(juostelė) 1705, 1642, 1488 cm^{-1} ; ^1H BMR, delta: 2,52 (3H,s); 3,63 (3H,s); 3,81 (3H,s); 6,88 (1H,d); 7,04-7,32 (5H,m); 7,51 (1H,s); 8,26 (1H,d) m.d.

Toliau pateikiami kompozicijų, tinkamų naudoti žemės ūkyje ir sodininkystėje, kurios gali būti gautos iš šio išradimo junginių, pavyzdžiai. Šios kompozicijos sudaro dar vieną šio išradimo aspektą.

10 PAVYZDYS

Emulguojamas koncentratas pagaminamas, sudedant ir maišant ingredientus, kol jie visi ištirpsta.

61 junginys 1 lentelėje	10 %
Benzilo alkoholis	30 %
Kalcio dodecilbenzolsulfonatas	5 %
Nonilfenoletoksilatas (13 mol etileno oksido)	10 %
Alkilo benzolai	45 %

11 PAVYZDYS

Aktyvus ingredientas ištirpinamas metileno dichloride, ir gautu skysčiu apipurškiamos atapulgito molio granulės. Tirpik - liui leidžiama išgaruoti ir gaunama granulių pavidalo kompozicija.

14 junginys 1 lentelėje	5 %
Atapulgito granulės	95 %

12 PAVYZDYS

Kompozicijos, tinkančios sėklų beicavimui, gaunamos susmulkinant ir sumaišant tris ingredientus.

61 junginys 1 lentelėje	50 %
Mineralinis aliejus	2 %
Kinietiškas molis	48 %

13 PAVYZDYS

Dulkinami milteliai gaunami, susmulkinant ir sumaišant aktyvų ingredientą su talku.

61 junginys 1 lentelėje	5 %
Talkas	95 %

14 PAVYZDYS

Suspensinis koncentratas yra gaunamas, sumalant ingredi-

LT 3711 B

entus rutuliniu malūnu ir padarant vandeningą sumalto mišinio suspensiją su vandeniu.

61 junginys 1 lentelėje	40 %
Natrio lignosulfonatas	10 %
Bentonito molis	1 %
Vanduo	49 %

Gautas preparatas gali būti naudojamas purškimui, atskiedus vandeniu, arba tiesiog naudojamos sėkloms.

15 PAVYZDYS

Drėkinami milteliai gaunami, susmulkinant ingredientus ir juos maišant, kol jie tolygiai susimaišo.

61 junginys 1 lentelėje	25 %
Natrio laurilo sulfonatas	2 %
Natrio lignosulfonatas	5 %
Silicio dioksidas	25 %
Kinietiškas molis	43 %

16 PAVYZDYS

Buvo tiriamas junginių poveikis įvairioms lapų grybelinėms ligoms. Buvo naudojamas toks būdas.

Augalai buvo auginami John Innes komposte puodeliams (Nr. 1 ir 2) 4 cm diametro minipuodeliuose. Tiriami junginiai arba buvo sumalami rutuliniu malūnu su vandeniniu Dispersol T, arba buvo daromas jų tirpalas acetone ar acetone/etanolyje, kuris buvo atskiestas iki reikiamos koncentracijos prieš naudojimą. Lapų ligoms preparatai (100 d/mlj. aktyvaus ingrediento) buvo purškiami ant lapų ir jais apdorojamos augalų šaknys dirvožemyje. Purškimo priemonės buvo naudojamos iki maksimalaus išsilaikymo

paviršiuje, o šaknys buvo drėkinamos iki galutinės koncentracijos, ekvivalentiškos maždaug 40 d/mlj. aktyvaus ingrediento sausam dirvožemiui. Kai purškimo priemonės buvo taikomos grūdinėms kultūroms, buvo pridėdama Tween 20, kad būtų gauta 0,05 % galutinė koncentracija.

Daugelyje bandymų junginių buvo apdorojamas dirvožemis (šaknys) ir lapai (apipurškiant) vieną arba dvi dienas prieš inokuliuojant augalui ligą. Išimtis buvo tik bandymas su Erysipche graminis, kuriame augalai buvo inokuliuoti 24 valandos prieš apdorojimą. Lapų patogeniniai organizmai buvo panaudoti apipurškiant sporų suspensijomis tiriamų augalų lapus. Po inokuliacijos augalai buvo patalpinami tinkamoje infekcijos vystymuisi aplinkoje ir buvo inkubuojami, kol susirgimą galima buvo įvertinti. Laikotarpis tarp inokuliacijos ir įvertinimo keitėsi nuo 4 iki 14 dienų priklausomai nuo susirgimo ir aplinkos sąlygų.

Junginių aktyvumas prieš ligą buvo vertinamas pagal tokią skalę:

- 4 = ligos nėra;
- 3 = pėdsakai, 5 % susirgimo, lyginant su neapdorotais augalais;
- 2 = 6 - 25 % susirgimo, lyginant su neapdorotais augalais;
- 1 = 26 - 59 % susirgimo, lyginant su neapdorotais augalais;
- 0 = 60 - 100 % susirgimo, lyginant su neapdorotais augalais.

Rezultatai pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė

Junginio Nr.	Lentelės Nr.	FLUCINIA RECONDITA (Kviečiai)	ERISIPHE GRAMINIS HORDEI (Miežiai)	VENTURIA INAEQUALIS (Obelvis)	PYRICULARIA ORYZAE (Ryžiai)	CEROSPORA ARACHIDIOLEA (Žemės riešutai)	PLASMODIUM VITICOLA (Vynuogės)	PHYTOPTHORA INFESTANS (Pomidorai)
10	I	4	4	4	4	3	4	4
11	I	3*	4*	4*	2*	0*	4*	4*
14	I	4	4	2	4	4	4	-
15	I	4	4	-	3	3	4	-
16	I	2	4	4	4	4	4	4
21	I	3	4	4	4	4	4	3
22	I	4	4	4	4	4	4	3
61	I	3	4	4	4	4	4	0
67	I	3**	2**	0**	0**	4**	1	0**
129	I	0	4	4	0	0	4**	0
130	I	3	0	0	0	4	0	0
131	I	3	0	0	0	0	0	0
133	I	4	4	4	4	-	0	0
137	I	2	0	4	0	0	4	0
138	I	4	0	4	0	0	0	0
139	I	4	0	3	0	0	4	0
140	I	2	0	0	2	4	4	0
165	I	2	4	4	2	4	4	3
166	I	4	4	4	1	4	3	3
167	I	4	4	4	3	0	4	-
14	II	4	4	4	3	4	4	0
15	II	2	3	0	0	1	4	0
1	III	0*	0*	3*	0*	0*	0*	0*
2	III	3	0	3	0	0	0	0

* 25 d/mlj., tik lapų apipurškimas

** 40 d/mlj., tik lapų apipurškimas

17 PAVYZDYS "

Šis pavyzdys iliustruoja 14-16, 22, 61, 132 ir 138 - 140 junginių 1 lentelėje augalų augimo reguliavimo savybes.

Šie junginiai buvo tiriami, atliekant pilną atrinkimą pagal augalų augimo reguliavimo aktyvumą šešių tipų augalams. Tam naudojamos augalų rūšys pateiktos 6 lentelėje, nurodant lapų stadiją, kuriai esant augalai buvo apipurkšti.

Kiekvieno chemikalo koncentracija buvo 4000 d/mlj. (4 kg/ha 1000 l/ha lauko plote), panaudojant juostinį purkštuvą ir SS8004E (Teejet) antgalį. Papildomi bandymai buvo atlikti su pomidorais, naudojant 2000 ir 500 d/mlj.

Po apipurškimo augalai buvo auginami šiltnamyje, esant 25°C dieną ir 22°C temperatūrai naktį. Išimtis buvo vidutinio klimato grūdinės kultūros, kviečiai ir miežiai, kurie buvo auginami 13 - 16°C temperatūroje dieną ir 11 - 13°C temperatūroje naktį. Buvo naudojamas papildomas apšvietimas, kai buvo būtina aprūpinti vidutiniu 16 valandų fotoperiodu (minimum 14 valandų).

Po 2 - 6 savaičių šiltnamyje, atsižvelgiant į augalo rūšį ir metų laiką, vizualiai buvo įvertintos morfologinės charakteristikos, lyginant su kontroliniais augalais, apipurkštais preparatais be aktyvaus ingrediento. Rezultatai pateikti 7 lentelėje.

6 lentelė

VISI DUOMENYS APIE NAUDOTUS AUGALUS IR AUGIMO SĄLYGAS

Augalai	Kodas	Rūšys	Augimo stadija apdorojant	Augalų skai- čius 3" puo- deliui	Komposto rūšis
Miežiai	BR	Atem	1 - 1.5 lapo	4	JIP*
Kviečiai	WW	Timmo	1 - 1.5 lapo	4	JIP
Kukurūzai	MZ	Earliking	2½ - 2½ lapo	1	PEAT
Obelys	AP	Red Delicious	4 - 5 lapai	1	JIP
Ryžiai	RC	Ishikari	2 - 2½ lapo	4	JIP
Pomidorai	TO	Ailsa Craig	2 - 2½ lapo	1	PEAT

JIP* John Innes kompostas puodeliams

7 lentelė

Junginio No.	Lentelė	BR	WW	RC	AP	MZ	TO	TO*	TO ⁺
14	I	NT	NT	NT	NT	NT	NT	2AT	2AT
15	I	1				2A	NT	1AT	1AT
16	I	NT	NT	NT	NT	NT	3A	NT	NT
22	I	NT		NT	NT	1A	NT	NT	NT
61	I	NT	NT	NT	1	NT	NT	1	
132	I	NT		NT	NT		NT	1	1
138	I						3	NT	NT
139	I							NT	NT
140	I						G	NT	NT

RAKTAS

* 200 d/mlj.

+ 500 d/mlj.

Sutrukdytas 1 - 3, kur 1 = 10 - 30 %

2 = 21 - 60 %

3 = 61 - 100%

Nesubrendimo efektas = G

Apikalinis pažeidimas = A

Ūglių susidarymas = T

Praleidimas reiškia poveikį, mažesnę negu 10 %

NT reiškia, kad junginys nebuvo tirtas šiai augalų rūšiai.

18 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja tam tikrų (I) formulės junginių insekticidines savybes.

Kiekvieno junginio aktyvumas buvo nustatomas, panaudojant įvairius vabzdžius-erkes ir nematodinius kenkėjus. Junginiai buvo naudojami kaip skysti preparatai, turintys nuo 100 iki 500 dalelių/milijonui pagal junginio svorį. Preparatai buvo pagaminti ištirpinant junginį acetone ir atskiedžiant tirpalus vandeniu, turinčiu 0,1 svorio % drėkinančios medžiagos, parduodamos prekės ženklu "SYNPERONIC" NX, kol skystas preparatas įgyja reikiamą koncentraciją. "SYNPERONIC" yra registruotas prekės ženklas.

Bandymo procedūra kiekvienam kenkėjui buvo ta pati ir ji susidėjo iš keleto kenkėjų patalpinimo į terpę, kuri paprastai buvo augalas-šeimininkas arba maistas, kuriuo minta kenkėjai, ir arba kenkėjų, arba terpės, arba abiejų kartu apdorojimo preparatais. Kenkėjų mirtingumas buvo vertinamas laiko tarpais, kurie paprastai kito nuo 1 iki 7 dienų po apdorojimo.

Bandymų rezultatai yra pateikti 9 lentelėje kiekvienam produktui vartojimo norma pateikiant antrame stulpelyje, ir mirtingumo įvertinimo skalė buvo 9,5 arba 0, kur 9 reiškia 80 -100% mirtingumą (70-100% šaknų ataugimo sumažėjimas, lyginant su neapdorotais augalais Meloidogyne incognita atveju, 5 reiškia 50 - 79 % mirtingumą (50 - 69 % šaknų ataugimo sumažėjimas Meloidogyne incognita atveju) ir 0 reiškia mažiau kaip 50 % mirtingumą (šaknų ataugimo sumažėjimas Meloidogyne incognita atveju).

9 lentelėje naudojamas organizmas - kenkėjas pažymėtas raidiniu kodu, o kenkėjų rūšys, terpė arba maistas, rūšis ir bandymo trukmė pateikti 8 lentelėje.

8 lentelė

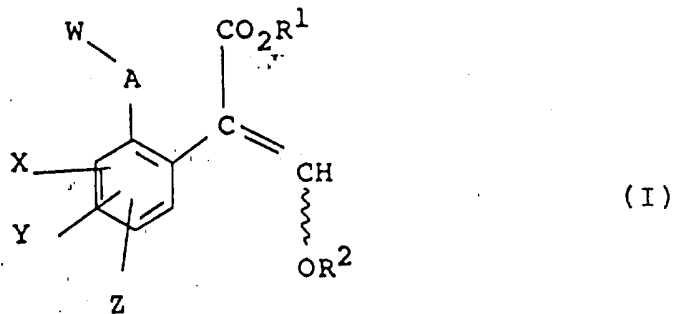
Raidiniai kodai	Bandymo kenkėjų rūšys	Terpė/maistas	Bandymo tipas	Trukmė
Tue	<u>Tetranychus urticae</u> (vorinės erkės ir kiaušinėliai)	Prancūziškų pupelių lapai	Kontaktinis	3
CP	<u>Chilo partellus</u> (kukurūzų stiebo medvarpis)	Aliejinio rapsų lapai)	Liekamasis	3
DB	<u>Diabrotica balteata</u> (lašedžio lervos)	Filtravimo popierius	Liekamasis	3
MD	<u>Musca domestica</u> (Kambarinės musės - suaugusios)	Medvilnė - cukrus	Kontaktinis	1
MI	<u>Meloidogyna incognita</u> (Pomidorų šaknų ataugų nematodų lervos)	Pusiau <u>iv-vitro</u>	Liekamasis	7

9 lentelė

Junginio Nr.	Vartojimo norma	Rūšys (žiūrėti 8 lentelę)				
		TUe	CP	DB	MD	MI
14	500	0	9	5	9	-
15	500	0	-	9	0	-
	250	-	-	-	-	9

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginys, kurio formulė yra (I):

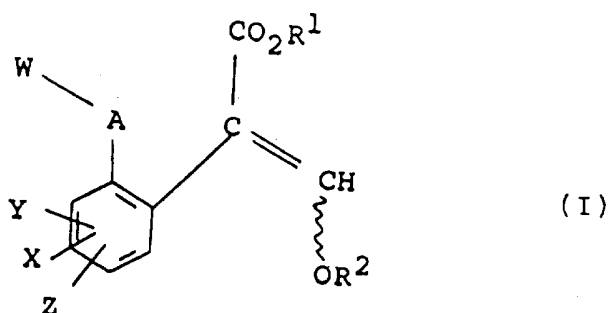


ir jo stereoizomerai, kur W yra pakeista piridinilo arba pakeista pirimidinilo grupė, prisijungusi prie A bet, kurio iš jos žiedo anglies atomų; A yra arba deguonies atomas, arba $S(O)_n$, kur n yra 0, 1 arba 2; X, Y ir Z yra vandenilio arba halogeno atomai, arba hidroksilo, galimai pakeista alkilo, galimai pakeista alkenilo, galimai pakeista arilo, galimai pakeista alkinilo, galimai pakeista alkoksi, galimai pakeista alkiltio, galimai pakeista ariloksi, galimai pakeista arilalkiloksi, galimai pakeista aciloksi, galimai pakeista amino, galimai pakeista acilamino, nitro, ciano, $-CO_2R^3$, $-CONR^4R^5$, $-COR^6$ arba $-S(O)_mR^7$ (kur m yra 0, 1 arba 2) grupės, arba bet kurios dvi iš grupių X, Y ir Z, kai jos yra gretimos fenilo žiedo padėtyse, jungiasi sudarydamos kondensuotą žiedą, arba aromatinį, arba alifatinį, galimai turintį vieną ar daugiau heteroatomų; R^1 ir R^2 , kurie yra vienodi arba skirtingi, yra galimai pakeistos alkilo grupės; su sąlyga, kad kai W yra 5-trifluorometilpiridin-2-ilas, A yra deguonis, X yra vandenilis, R^1 ir R^2 abu yra metilai, Y ir Z abu nėra vandenilis, Y nėra F, Cl, metilas, nitro, $5-CF_3$, $5-SCH_3$ arba $4-(CH_3)_2N$, jei Z yra vandenilis ir Y bei Z kartu nėra 3-nitro-5-chloro, 3,5-dinitro, 4,5-dimetoksi arba 4,5-metilendi -

LT 3711 B

oksi, ir R^3 , R^4 , R^5 , R^6 bei R^7 , kurie yra vienodi ar skirtingi, yra vandenilio atomai arba galimai pakeistos alkilo, galimai pakeistos cikloalkilo, galimai pakeistos cikloalkilalkilo, galimai pakeistos alkenilo, galimai pakeistos alkinilo, galimai pakeistos arilo ar galimai pakeistos aralkilo grupės; ir jo metalo kompleksai.

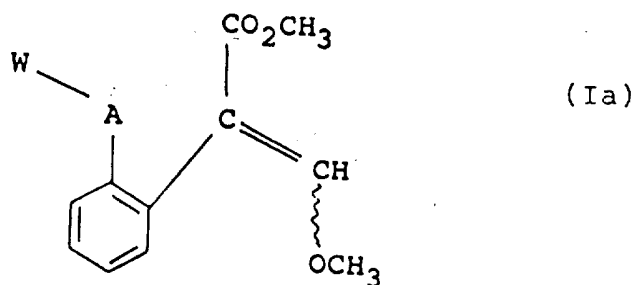
2. Junginys, kurio formulė yra (I):



ir jo stereoizomerai, kur W yra pakeista piridinilo arba pakeista pirimidinilo grupė, prisijungusi prie A bet kuriuo iš jos anglies atomų ir turinti pakaitus, kaip nurodyta aukščiau; A yra arba deguonies atomas, arba $S(O)_n$, kur n yra 0, 1 arba 2; X, Y ir Z, kurie yra vienodi arba skirtingi, yra vandenilio, fluoro, chloro arba bromo atomai, arba C_{1-4} alkilo, C_{2-5} alkenilo, C_{2-5} alkinilo, fenilo, C_{1-4} haloalkilo, C_{1-4} alkoksi, fenoksi, benziloksi arba mono- ar dialkilamino grupės, arba bet kurios dvi iš grupių X, Y ir Z, kai jos yra gretimose fenilo žiedo padėtyse, jungiasi sudarydamos kondensuotą aromatinį žiedą; kur alifatiniai bet kurie iš išvardintų fragmentų yra galimai pakeisti viena ar daugiau C_{1-4} alkoksi grupėmis, fluoro, chloro arba bromo atomais, fenilo žiedais, kurie patys yra galimai pakeisti, heterocikliniais žiedais, kurie yra arba aromatiniai arba nearomatiniai ir patys yra galimai pakeisti, nitro, amino, ciano, hidroksilo arba karboksilo grupėmis, ir kur fenilo fragmentai iš bet ku-

rių aukščiau išvardintų yra galimai pakeisti vienu ar daugiau fluoro, chloro ar bromo atomų, fenilo žiedų, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksi, nitro, amino, ciano, hidroksilo arba karboksilo grupėmis; ir R^1 bei R^2 , kurie yra vienodi arba skirtingi, yra C_{1-4} alkilas, kurių kiekvienas yra galimai pakeistas vienu, dviem arba trimis halogeno atomais; su sąlyga, kad kai W yra 5-trifluorometilpiridin-2-ilas, A yra deguonis, X yra vandenilis, R^1 ir R^2 abu yra metilas, Y ir Z abu nėra vandenilis, Y yra ne F, Cl, metilas, nitro, 5- CF_3 , 5- SCH_3 arba 4- $(CH_3)_2N$, jei Z yra vandenilis ir Y bei Z abu kartu nėra 3-nitro-5-chloro, 3,5-dinitro, 4,5-dimetoksi arba 4,5-metilendioksi.

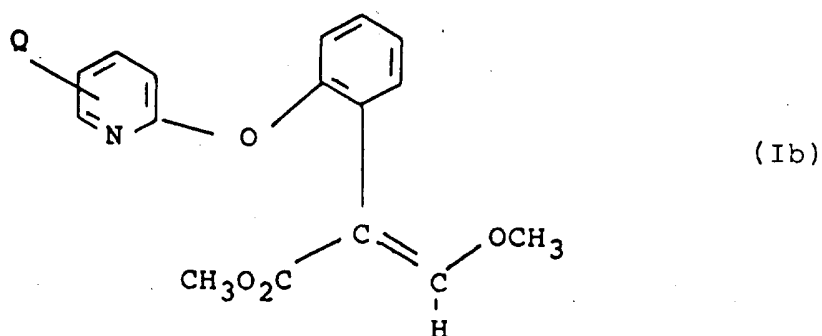
3. Junginys, kuriuo formulė yra (Ia):



arba jo stereoizomerai, kur A yra $S(O)_n$ (kur n yra 0, 1 arba 2) arba geriau deguonies atomas; W yra pakeista piridinilo arba pakeista pirimidinilo grupė, prisijungusi prie A bet kuriuo iš jos anglies atomų, tuo tarpu kai piridinilo ar pirimidinilo žiedų pakaitai, kurie yra vienodi arba skirtingi, yra vienas ar daugiau halogeno atomų, arba hidroksilo, galimai pakeista alkilo, galimai pakeista alkenilo, galimai pakeista arilo, galimai pakeista alkinilo, galimai pakeista alkoksi (tame tarpe haloalkoksi), galimai pakeista ariloksi, galimai pakeista heterocikliloksi, galimai pakeista arilo, galimai pakeista heterociklilo, galimai pakeista aciloksi, galimai pakeista amino, galimai pakeista acilamino, nitro, ciano,

$-\text{CO}_2\text{R}^3$, $-\text{CONR}^4\text{R}^5$, $-\text{COR}^6$ arba $\text{S}(\text{O})_m\text{R}^7$ (kur m yra 0, 1 arba 2) grupės; su sąlyga, kad kai W yra 5-trifluormetilpiridin-2-ilas, A yra deguonis, X yra vandenilis, R^1 ir R^2 abu yra metilas, Y ir Z abu nėra vandenilis, Y yra ne F, Cl, metilas, nitro, $5-\text{CF}_3$ arba $4-(\text{CH}_3)_2\text{N}$, jei Z yra vandenilis ir Y bei Z kartu nėra 3-nitro-5-chloro, 3,5-dinitro, 4,5-dimetoksi arba 4,5-metilendioksi; ir R^3 , R^4 , R^5 , R^6 bei R^7 yra tokie, kaip apibrėžti aukščiau.

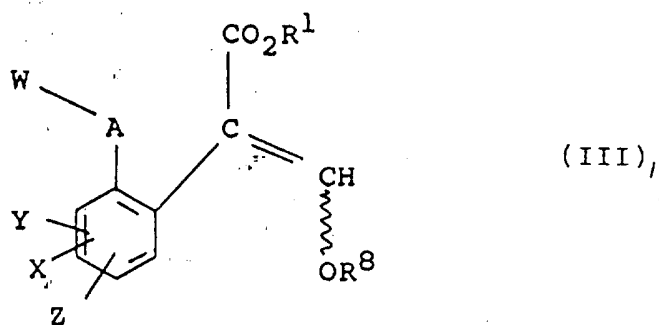
4. Junginys, kurio formulė yra (Ib):



kur Q yra metilas, trifluormetilas, (bet ne 5-trifluormetilas), metoksi, fluoras, chloras arba bromas.

5. (I) formulės junginio pagal 1 punktą gavimo būdas, b e s i - s k i r i a n t i s tuo kad

(a) (III) formulės junginį

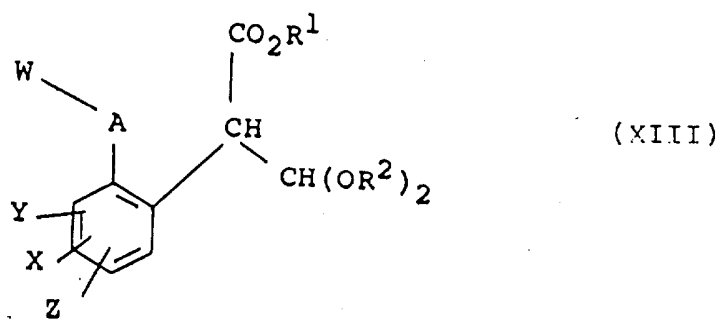


kur R^8 yra metalo atomas, **paveikia** formulės $\text{R}^2\text{-L}$ junginiais tinkamame tirpiklyje, arba kai R^8 yra vandenilis, iš eilės **apdoroja** bazę ir formulės $\text{R}^2\text{-L}$ junginiais tin-

kamame tirpiklyje,

arba

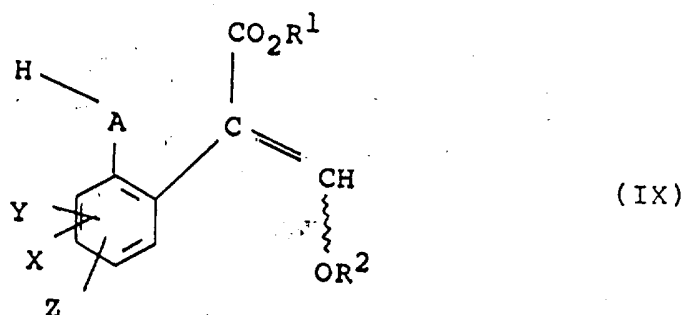
(b) eliminuoja alkanolio R^2OH elementus iš acetalių, kurių formulė yra (XIII):



rūgštinėse arba bazinėse sąlygose,

arba

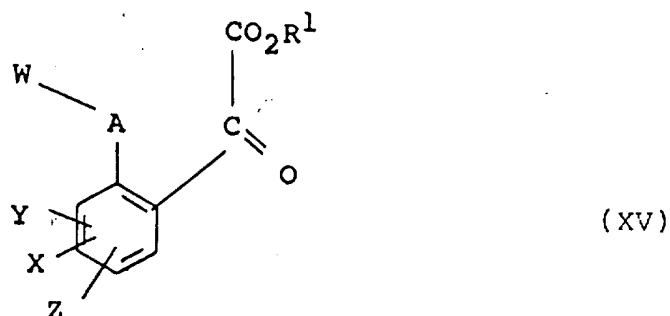
(c) vykdo (IX) formulės junginio



reakciją su formulės W-L junginiu, dalyvaujant bazei ir galimai pereinamojo metalo arba pereinamojo metalo druskos katalizatoriui tinkamame tirpiklyje,

arba

(d) paveikia ketoesterį, kurio formulė (XV):



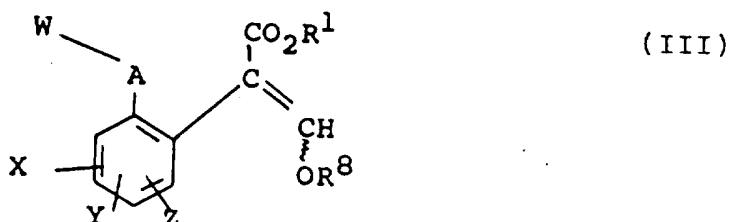
su formulės Ph_3PCHOR^2 fosforanu tinkamame tirpiklyje;

LT 3711 B

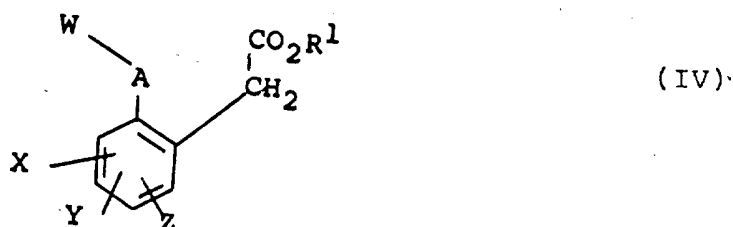
kur W, X, Y, Z, R¹ ir R² turi reikšmes, nustatytas 1 punkte,
 L yra halogeno atomas arba kita atskylanti grupė ir Ph yra
 fenilas.

6. Tarpinis junginys:

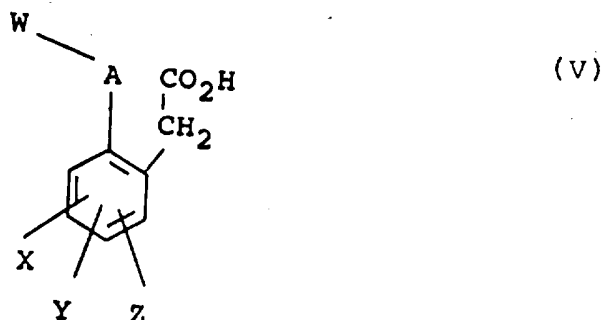
(a) kurio formulė (III):



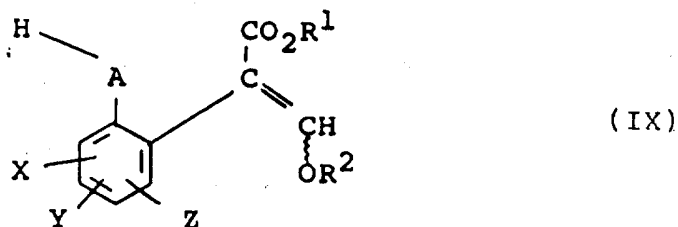
(b) kurio formulė (IV):



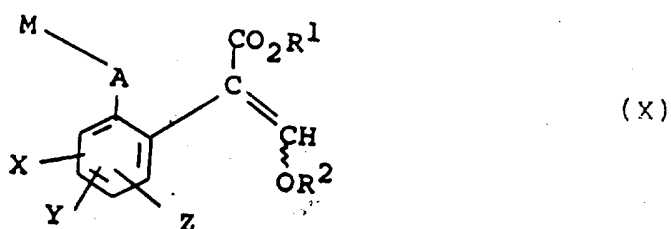
(c) kurio formulė (V):



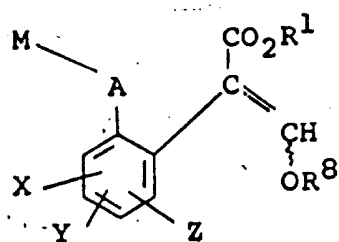
(d) kurio formulė (IX):



(e) kurio formulė (X):

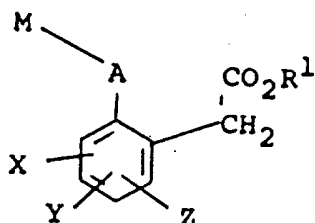


(f) kurio formulė (XI):



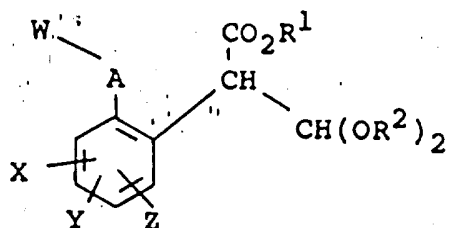
(XI)

(g) kurio formulė (XII):



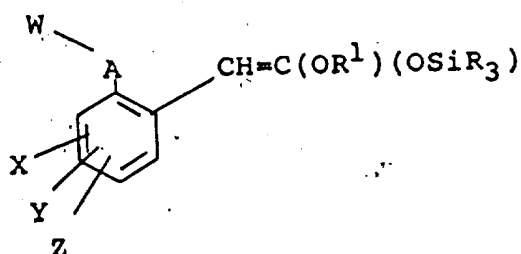
(XII)

(h) kurio formulė (XIII):



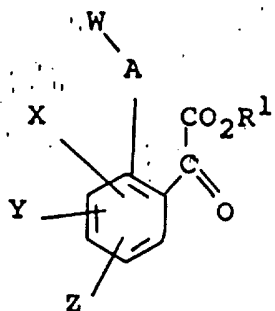
(XIII)

(i) kurio formulė (XIV):



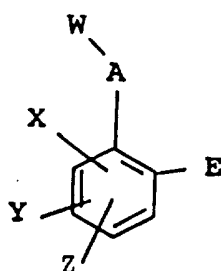
(XIV)

(k) kurio formulė (XV):



(XV)

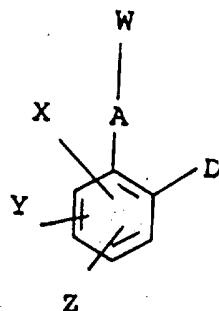
(l) kurio formulė (XVII):



(XVII)

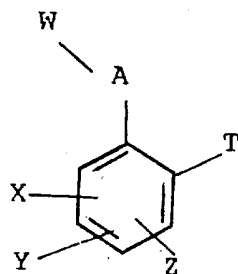
LT 3711 B

(m) kurio formulė (XIX);



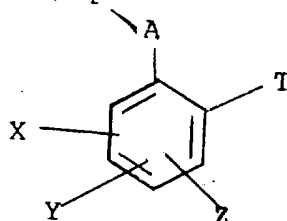
(XIX)

(n) kurio formulė (XX):



(XX)

(o) kurio formulė (XXV): P



(XXV)

kur R^1 , R^2 , A, W, X, Y ir Z turi reikšmes, nustatytas 1 punkte, R^8 yra vandenilis arba metalo atomas, M yra CH_2Ph , D yra vandenilis arba halogenas, E yra metalo atomas arba metalo atomas plius **prijungtas** halogeno atomas, toks kaip MgI, MgBr, arba MgCl, T yra bet kokia grupė, kuri gali būti paversta standartiniais būdais viena ar daugiau stadijų **į acto rūgšties esterio grandinę**, kurio struktūra CH_2COOR^1 , P yra apibrėžtas kaip piridino N-oksidas, prijungtas prie A 4-pozicijoje arba pakeistas arba nepakeistas pakaitais, L yra halogeno atomas arba kita gera atskylanti grupė, kuri gali būti nitro grupė.

7. Fungicidinė kompozicija, susidedanti iš aktyvaus ingrediento ir fungicidiškai priimtino nešėjo arba skiediklio, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad aktyvus ingredientas yra junginio pagal 1 punktą fungicidiškai efektyvus kiekis.

8. Kovos su grybeliais būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad junginys pagal 1 punktą arba kompozicija pagal 7 punktą yra naudojami augalams, sėkloms arba jų buvimo vietoms.
9. Augalų augimą reguliuojanti kompozicija, susidedanti iš aktyvaus ingrediento ir priimtino nešėjo arba skiediklio, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad aktyvus ingredientas yra (I) formulės junginio pagal 1 punktą efektyvus kiekis.
10. Augalų augimo reguliavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad augalų augimą reguliuojantį (I) formulės junginio pagal 1 punktą efektyvų kiekį naudoja augalams.
11. Insekticidinė/nematocidinė kompozicija, susidedanti iš aktyvaus ingrediento ir nešėjo arba skiediklio, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad aktyvus ingredientas yra insekticidinis arba nematocidinis (I) formulės junginys pagal 1 punktą.
12. Kenksmingų vabzdžių ir kirmėlių naikinimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad insekticidinio (I) formulės junginio ar kompozicijos pagal 11 punktą efektyvus kiekis yra panaudojamas kenkėjams arba jų buvimo vietoms.