

(11) Patent numeris: **4040**

(51) Int.Cl.⁵: **C07D 207/30,
A01N 43/36**

(21) Paraiškos numeris: **IP1653**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 21**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 07 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 09 25**

(60) SU duomenys: **SU 4356615, 1988 09 14**

(72) Išradėjas:
Dale Gordon Brown, US
Jack Kenneth Siddens, US
Robert Eugene Diehl, US
Donald Perry Wright, Jr., US

(73) Patent savininkas:
**AMERICAN CYANAMID COMPANY, One Cyanamid Plaza, Wayne, New Jersey 07470,
US**

(74) Patentinis patikėtinis:
Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Arilpirolo junginiai, jų gavimo būdas, kovos su vabzdžiais, erkėmis ir nematodomis būdas

(57) Referatas:

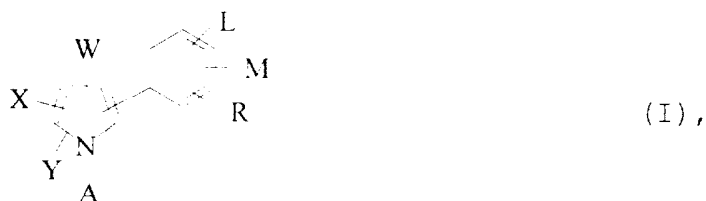
Šis išradimas yra nukreiptas į kai kurias insekticidines, akaricidines ir nematocidines arilpirolines priemones ir kovos su vabzdžiais, erkėmis-parazitais ir nematodomis būdą. Išradimas taip pat nukreiptas į augančių augalų apsaugos nuo vabzdžių, erkių-parazitų, ir nematodų užpuolimo, apdorojant paminėtą augalą arba dirvą, kurioje jie auga efektyvų naujo arilpirolinio junginio kiekį, kovojant su vabzdžiais, erkėmis-parazitais ir nematodomis. Šis išradimas papildomai nukreiptas į arilpirolinių junginių gaminimo būdą.

Šis išradimas yra nukreiptas į kai kuriuos tam tikrus naujus arilpirolinius junginius, esančius efektyviausiomis insekticidinėmis, akaricidinėmis ir nematocidinėmis priemonėmis, tinkamomis kovojant su parazitiniaisiais vabzdžiais, erkėmis ir nematodomis ir, be to, šis išradimas numato agronominių žemės ūkio kultūrų apsaugą nuo kenksmingo paminėtų vabzdžių poveikio, juos auginant ir surenkant derlių. Šis išradimas taip pat apima arilpirolinių junginių gamybos būdus.

10

Nauji arilpirolo pagal šį išradimą junginiai turi struktūrinę formulę, paaiškinamą formule I:

15



20

kurioje X = F, Cl, Br, I arba CF₃; Y = F, Cl, Br, I, CF₃ arba CN; W = CN arba NO₂ ir A = H, C₁-C₄-alkilas, kuriame kaip pakaitai gali būti nuo vieno iki 3 halogeno atomų, viena oksigrupė, viena C₁-C₄-alkoksigrupė arba viena C₁-C₄-alkiltiogrupė, vienas fenilas, kuriame kaip pakaitas gali būti C₁-C₃-alkilas arba C₁-C₃-alkoksigrupė arba nuo vieno iki 3 halogeno atomų, arba viena benziloksigrupė, turinti vieną halogeninį pakaitą; C₁-C₄-karbalkoksimetilas; C₃-C₄-alkenilas, kuriame kaip pakaitai gali būti nuo vieno iki 3 halogeno atomų; cianogrupė; C₃-C₄-alkinilas, kuriame gali būti vienas halogeno atomas; di-(C₁-C₄-alkil)aminokarbonilas arba C₄-C₅-cikloalkilaminokarbonilas;

25

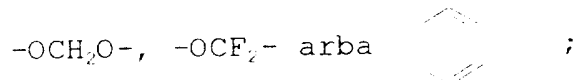
30

L = H, F, Cl arba Br; ir

35

M ir R, nepriklausomai vienas nuo kito, yra H, C₁-C₃-alkilas, C₁-C₃-alkoksigrupė, C₁-C₃-alkiltiogrupė, C₁-C₃-

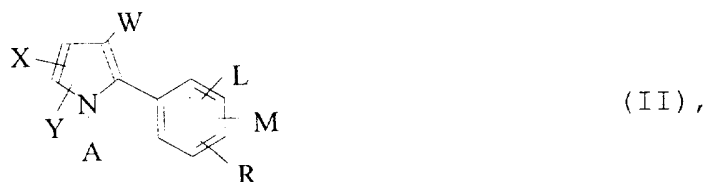
alkilsulfinilas, C_1 - C_3 -alkilsulfonilas, cianogrupė, F, Cl, Br, I, nitrogrupė, CF_3 , R_1CF_2Z , R_2CO arba NR_4 ir, jeigu M ir R yra gretimose padėtyse, tai kartu su anglies atomais, prie kurių jie yra prijungti, jie gali sudaryti žiedą, kur MR struktūra yra:



$Z=S(O)_2$ arba O; $R_1=H$, F, CHF₂, CHFCl arba CF₃; $R_2=C_1$ - C_3 -alkilas, C_1 - C_4 -alkoksilas arba NR_4 ; $R_3=H$ arba C_1 - C_3 -alkilas; $R_4=H$, C_1 - C_3 -alkilas, arba R_5CO ; $R_5=H$ arba C_1 - C_3 -alkilas ir n sveikas skaičius lygus 0,1 arba 2.

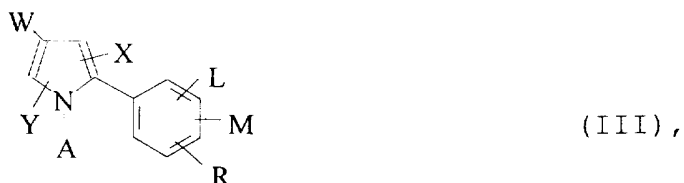
Terminas C_4 - C_8 -cikloalkilaminokarbonilas yra nuo C_4 iki C_8 -cikloalkilaminogrupė, prijungta tiesiai prie karbonilgrupės per azoto atomą.

Geriausią grupė, įeinanti į naujų arilpirolų sudėtį pagal šį išradimą paaiškinama II formule:



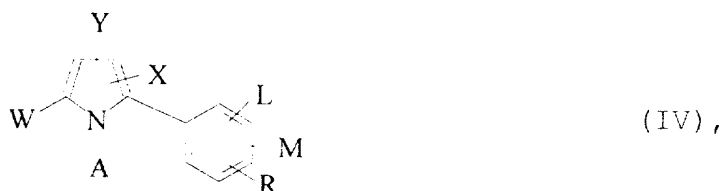
kurioje A, L, M, R, W, X ir Y yra tie patys kaip aprašyta anksčiau.

Kita vertinga naujų arilpirolų pagal šį išradimą grupė pateikta formule III:



kurioje A, L, M, R, W, X ir Y turi anksčiau aprašytas reikšmes.

Kita vertingų arilpirolų, atitinkančių išradimą grupę, parodyta IV formule:

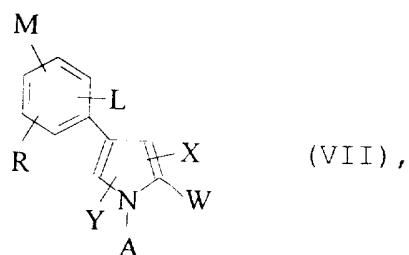
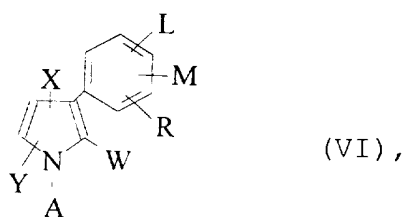


kurioje A, L, M, R, W, X ir Y tokie, kaip aprašyta anksčiau.

Dar viena vertingų arilpirolų pagal šį išradimą grupę pateikta V formule:



kurioje A, L, M, R, X ir Y turi nurodytas anksčiau reikšmes, ir kiti pagal šį išradimą arilpirolai parodyti formulėmis VI ir VII:



kurioje A, L, M, R, W, X ir Y turi anksčiau nurodytas reikšmes.

Vertingiausi formulės I pagal išradimą arilpirolai, yra tokie: kur A=vandenilis arba C₁-C₄-alkoksimetilas; W=CN arba NO₂; L=vandenilis arba F; X ir Y, kiekvienas=Cl, Br arba CF₃; M=H, F, Cl arba Br; ir R=F, Cl, Br, CF₃ arba OCF₃.

Formulės II vertingiausi junginiai, ypatingai efektyvūs kaip insekticidinės akaricidinės ir/arba nematocidinės priemonės yra tokie, kuriuose A=vandenilis arba C₁-C₄-alkoksilmetilais; L=vandenilis; M=vandenilis, F, Cl arba Br, R=F, Cl, Br, CF₃ arba OCF₃; W=CN ir X ir Y kiekvienas nepriklausomai yra Cl, Br arba CF₃.

Kiti II formulės junginiai turintys padidintą efektyvumą kaip insekticidinės, akaricidinės ir/arba nematocidinės priemonės yra tokie: A=vandenilis arba C₁-C₄-alkoksilmetilais; L=vandenilis; M=vandenilis, F, Cl arba Br, R=F, Cl, Br, CF₃ arba OCF₃; W=NO₂, o X ir Y kiekvienas nepriklausomai yra Cl, Br arba CF₃.

Pavyzdiniai iš daugelio insekticidinių, akaricidinių ir nematocidinių pagal šį išradimą arilpirolai:

4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

4,5-dichlor-2-[p-(trifluormetoksi)fenil]pirol-3-karbonitrilas;

4-brom-5-chlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

5-brom-4-chlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

4,5-dichlor-2-(o-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

2-(p-bromfenil)-4,5-dichlorpirol-3-karbonitrilas;

4,5-dichlor-2-(α , α , α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karboni-
trilas;

5

4,5-dibrom-2-(α , α , α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonit-
rilas;

4,5-dibrom-2-(o-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

10

4,5-dibrom-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

4,5-dichlor-2-(2,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

15

4,5-dibrom-2-(2,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

2,3-dibrom-4-nitro-5-fenilpirolas;

2-(p-bromfenil)-4,5-dichlor-3-nitropirolas;

20

2,3-dichlor-4-nitro-5-(α , α , α -trifluor-p-toluil)-piro-
las;

4,5-dichlor-2-(m-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

25

4,5-dichlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

4,5-dichlor-2-fenilpirol-3-karbonitrilas;

30

2,3-dichlor-5-(p-chlorfenil)-4-nitropirolas;

2-brom-3-chlor-5-(p-chlorfenil)-4-nitropirolas;

2,3-dibrom-5-(p-chlorfenil)-4-nitrofenolas;

35

2,3-dichlor-4-nitro-5-fenilpirolas;

3-brom-2-chlor-4-nitro-5-(α , α , α -trifluor-p-toluil)-pirolas;

5 5-chlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-(metoksimetil)-4-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;

rolas;

10 2-(p-chlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;

3-brom-5-(m-fluorfenil)-4-nitro-2-(trifluormetil)pirolas;

15

4-brom-2-(p-chlorfenil)-1-(etoksimetil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;

20 4-chlor-2-(3,5-dichlor-4-metilfenil)-3-nitro-5-(trifluormetil)pirolas;

2-(2-brom-4-chlorfenil)-1-(2-propenil)-4,5-bis-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;

25 2-(2,5-difluorfenil)-3-nitro-4,5-bis-(trifluormetil)pirolas;

5-[p-(trifluormetoksi)fenil]pirol-2,4-dikarbonitrilas;

30 5-(5-dimetilaminofenil)-4-nitropirol-2-karbonitrilas;

3-brom-5-(p-chlorfenil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;

4-brom-2-(p-chlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilas;

35

5-(p-metiltiofenil)-3-(trifluormetil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;

- 1-alil-4-nitro-5-(α, α, α -trifluor-p-toluil)-3-(trifluor-
metil)pirol-3-karbonitrilas;
- 4-chlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;
- 2-[(m-metansulfonilfenil)-4-trifluormetil] pirol-3-kar-
bonitrilas;
- 2-(3-chlor-4-metilfenil)-1-metil-3-nitro-4-(trifluorme-
til)pirolas;
- 2-fenilpirolas-3,4-dikarbonitrilas;
- 5-(p-etansulfinil-fenil)-4-(trifluormetil)pirol-3-kar-
bonitrilas;
- 2-brom-5-fenilpirol-3,4-dikarbonitrilas;
- 2-chlor-5-(3,5-dichlorfenil)-4-nitropirol-3-karbonitri-
las;
- 1-benzil-4-nitro-5-(p-chlorfenil)-2-(trifluormetil)pi-
rol-3-karbonitrilas;
- 2-chlor-5-(m-bromfenil)pirol-3-karbonitrilas;
- 2-brom-1-(p-chlorfenoksi)-metil-5-(p-chlorfenil)-3-nit-
ropirolas;
- 2,4-dibrom-5-fenilpirol-3-karbonitrilas;
- 5-(p-bromfenil)-2,4-dichlor-3-nitropirolas;
- 2-brom-5-(3-brom-4-metilfenil)-1-(p-propiloksi)metil-4-
(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;

- 2-brom-5-(p-chlorfenil)-3-nitro-4-(trifluormetil)pirolas;
- 5 5-[m-(difluormetoksi) fenil] -2-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 5-(2,3-dichlorfenil)-1-metoksimetil-3-nitro-2-(trifluormetil)pirolas;
- 10 4-chlor-5-(β -naftil)-2-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 3-brom-2-(3,4-dichlorfenil)-4-nitro-5-(trifluormetil)pirolas;
- 15 5-(2-brom-5-etilfenil)-2,4-bis-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 20 1-etil-2-(p-fluormetil)-4-nitro-3,5-bis-(trifluormetil)pirolas;
- 1-[(2,6-dichlorfenoksi)metil] -5(m-chlorfenil)pirol-2,3-dikarbonitrilas;
- 25 3-nitro-5-(α , α , α -trifluor-p-toluil)pirol-2-karbonitrilas;
- 4-chlor-5-(4-chlor-2-metilfenil)pirol-2,3-dikarbonitrilas;
- 30 4-brom-5-(3,4-dibromfenil)-2-nitropirol-3-karbonitrilas;
- 35 1-[(1-metoksi)etil] -5-(p-chlorfenil)-4-(trifluormetil)pirol-2,3-dikarbonitrilas;

- 5-(p-izopropilfenil)-2-nitro-4-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 5 4-chlor-5-(3,4-difluormetilendioksifenil)pirol-3-karbonitrilas;
- 3-brom-2-(3-chlor-4-cianofenil)-4-nitropirolas;
- 10 1-[(3,4-dichlorbenziloksi)metil]-2-(m-bromfenil)pirol-4-karbonitrilas;
- 2-(3,5-dichlor-4-metilfenil)-4-nitro-3-trifluormetilpirolas;
- 15 2-fenilpirol-3,4-dikarbonitrilas;
- 2-(2-brom-4-chlorfenil)-4-nitropirol-3-karbonitrilas;
- 20 2-brom-5-fenilpirol-3,4-dikarbonitrilas;
- 5-chlor-2-(3,4-dibromfenil)-1-metil-4-nitropirol-3-karbonitrilas;
- 25 2-(p-chlorfenil-5-(trifluormetil)pirol-3,4-dikarbonitrilas;
- 2-(o-bromfenil)-4-nitro-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 30 3-brom-5-(3-chlor-4-metoksi)pirol-2-karbonitrilas;
- 3-brom-5-(m-bromfenil)-2-nitropirolas;
- 35 3,4-dibrom-5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2-karbonitrilas;
- 2-(3-chlor-4-cianofenil)-5-nitro-3,4-dichlorpirolas;

3-chlor-1-(p-metoksibenzil)-5-(3,4-difluorfenil)-4-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;

3-brom-5-(3,5-dibrom-p-toluil)-2-nitro-4-(trifluormetil)pirolas;

1-(2, 3, 3-trichloralil)-5-(p-chlorfenil)-3-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;

2-(p-1-jodfenil)-5-nitro-4-(trifluormetil)pirolas;

4-chlor-4-(m-izopropilfenil)-3-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;

3-brom-1-metil-2-(3-fluor-4-metilfenil)-2-nitro-3-(trifluormetil)pirolas;

5-(p-bromfenil)-1-izopropil-3,4-bis-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;

2-(3,4-dichlor-4-metiltio)-5-nitro-3,4-bis-(trifluormetil)pirolas;

5-(m-difluormetoksifenil)pirol-2,3-dikarbonitrilas;

5-(3-brom-4-cianofenil)-2-nitropirol-3-karbonitrilas;

4-chlor-1-metoksifenil-5-(p-bromfenil)pirol-2,3-dikarbonitrilas;

4-brom-5-(2,6-dichlor-4-metiltio)-2-nitropirol-3-karbonitrilas;

1-[(p-bromfenoksi)-metil]-5-(m-trifluormetil)-4-(trifluormetil)pirol-2,3-dikarbonitrilas;

- 5-(α -naftil-2-nitro-4-(trifluormetil)pirol-3-karbonit-
rilas;
- 4-brom-5-(3-brom-4-trifluormetilfenil)pirol-2-karbonit-
5 rilas;
- 3-chlor-2-(2,3-dichlorfenil)-5-nitropirolas;
- 5-(m-cianofenil)-3-(trifluormetil)pirol-2-karbonitri-
10 las;
- 2-(3-brom-4-izopropoksi)-5-nitro-3-(trifluormetil)piro-
las;
- 15 5-(p-chlorfenil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;
- 2-(3,4-dichlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilas;
- 3-brom-5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;
20
- 4-brom-2-(2,4-dichlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitri-
las;
- 5-(3,4-dibromfenil)-3-(trifluormetil)pirol-2,4-dikarbo-
25 nitrilas;
- 2-(m-chlorfenil)-5-nitro-4-(trifluormetil)pirol-2-kar-
bonitrilas;
- 30 2-brom-4-(2,5-dibromfenil)-5-nitropirolas;
- 5-brom-3-(3,5-dichlor-4-difluormetoksifenil)pirol-2-
karbonitrilas;
- 35 2,3-dibrom-4-(p-chlorfenil)pirol-5-karbonitrilas;
- 2,3-dichlor-4-(3,5-difluorfenil)-5-nitropirolas;

- 5-brom-3-(p-chlorfenil)-1-oksietil-4-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 2-chlor-5-nitro-3-(trifluormetil)-4-(m-trifluormetilfenil)pirolas;
- 3-(3-brom-4-chlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 3-(3-chlor-4-fluorfenil)-2-nitro-5-(trifluormetil)pirolas;
- 4-brom-3-(p-chlorfenil)-1-metiltiometil-5-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 3-(4-brom-3-cianfenil)-4-chlor-2-nitro-5-(trifluormetil)pirolas;
- 4-(p-chlorfenil)-2,3-bis-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 3-(2,3-dichlorfenil)-2-nitro-4,5-bis-(trifluormetil)pirolas;
- 3-(3,4-dichlorfenil)pirol-2,3-dikarbonitrilas;
- 4-(2-brom-4-metilfenil)-5-nitropirol-2-karbonitrilas;
- 3-brom-4-(3,5-dichlor-4-metiltiofenil)pirol-2,5-dikarbonitrilas;
- 4-(m-bromfenil)-5-nitro-3-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 3-(p-acetaminofenil)-4-(trifluormetil)pirol-2,5-dikarbonitrilas;

- 4-(m-bromfenil)-5-nitro-3-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 5 4-chlor-3-(3,4-dichlorfenil)-1-(1-proponil)pirol-2-karbonitrilas;
- 3-brom-4-(p-dimetilaminofenil)-5-nitropirolas;
- 10 1-(3,4-dichlorbenzil)-3-(p-chlorfenil)-4-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 2-nitro-3-(p-tetrafluoretoksifenil)-4-trifluormetil-pirolas;
- 15 3-(3-brom-4-izo-propilfenil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;
- 4-(p-etilsulfonilfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilas;
- 20 5-brom-1-(2-metoksietil)-4-(2, 4, 6-trichlorfenil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;
- 2-chlor-4-(2,3-dichlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilas;
- 25 3-(p-fluorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;
- 4-(p-jodfenil)-5-nitro-2-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 30 5-chlor-4-[p-metilacetamido)fenil]pirol-2-karbonitrilas;
- 35 5-brom-4-(o-bromfenil)-1-propargilpirol-2-karbonitrilas;
- 2-brom-3-(o-bromfenil)-5-nitropirolas;

- 4-(p-chlorfenil)-3,5-dichlor-1-(2, 3, 3-trichloralil)pirol-2-karbonitrilas;
- 5 3-brom-5-chlor-4-(p-chlorfenil)-2-nitropirolas;
- 5-brom-4-[p-(2,2-dichlor-1,1-difluoretoksi) fenil] -3-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 10 2-chlor-3-(2-brom-4-etiltiofenil)-5-nitro-4-(trifluormetil)pirolas;
- 3-(3-brom-4-acetilfenil)-5-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 15 1-ciano-3-(3,4-dibromfenil)-5-nitro-2-(trifluormetil)pirolas;
- 3-brom-2-metoksimetil-4-(m-trifluormetil)-5-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 20 3-(p-chlorfenil)-4-jod-5-nitro-2-(trifluormetil)pirolas;
- 4-(p-bromfenil)-1-[(1-etoksi)etil]-3,5-di-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 25 3-(2-brom-4-metoksifenil)-5-nitro-2,4-di(trifluormetil)pirolas;
- 30 3-(p-chlordifluormetoksifenil)pirol-2,5-dikarbonitrilas;
- 2-(p-izobutirilaminofenil)-5-nitropirol-2-karbonitrilas;
- 35 3-brom-4-(3,4-dimetoksifenil)pirol-2,5-dikarbonitrilas;

- 4-chlor-3-(p-chlorfenil)-1-izopropiloksikarbonimetil)-
5-nitropirol-2-karbonitrilas;
- 5 3-(o-bromfenil)-4-(trifluormetil)pirol-2,5-dikarbonit-
rilas;
- 1-(2-chloretil)-3-(3,4-dichlorfenil)-4-(trifluormetil)
pirol-3-karbonitrilas;
- 10 4-(4-brom-3-trifluormetoksifenil)-3-chlorpirol-2-kar-
bonitrilas;
- 3-brom-4-(2,4-dichlorfenil)-1-izopropil-2-nitropirolas;
- 15 4-(3-metoksi-4-cianofenil)-3-(trifluormetil)pirol-2-
karbonitrilas;
- 1-(3,4-dichlorbenzil)-4-(2-metil-4-jodfenil)-2-nitro-3-
trifluormetilpirolas;
- 20 1-metil-4-[3,5-di(trifluormetil)fenil]pirol-2,3-dikar-
bonitrilas;
- 4-(3,4-dichlorfenil)-2-nitropirol-3-karbonitrilas;
- 25 4-(m-bromfenil)-1-karbometoksimetil-5-chlorpirol-2,3-
dikarbonitrilas;
- 5-brom-4-(2,6-dichlor-4-metansulfinilfenil)-2-nitropi-
rolkarbonitrilas;
- 30 4-(p-chlorfenil)-1-(2,2,2,-trifluoretal)-5-(trifluor-
metil)pirol-2,3-dikarbonitrilas;
- 35 4-(3,5-dichlorfenil)-2-nitro-5-(trifluormetil)pirol-3-
karbonitrilas;

- 2-chlor-4-(3-chlor-4-N-metilacetamidofenil)pirol-3-karbonitrilas;
- 5 2-brom-4-(3-brom-4-n-propilfenil)-3-nitropirolas;
- 2,5-dichlor-4-(3,5-dichlor-4-metiltiofenil)pirol-3-karbonitrilas;
- 10 2,5-dibrom-1-(2,4-dibromfenoksimetil)-3-(p-chlorfenil)-4-nitropirolas;
- 4-(3-brom-4-cianofenil)-2-chlor-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 15 2-brom-1-metil-3-nitro-4-(α , α , α -trifluor-p-toluil)pirolas;
- 4-(p-chlorfenil)-1-(n-butiloksimetil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 20 4-(3,4-metilendioksifenil)-3-nitro-2-(trifluormetil)pirolas;
- 5-chlor-4-(3-chlor-4-trifluormetoksifenil)-2-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 25 2-brom-3-(3,4-dichlorfenil)-1-etiltiometil-4-nitro-5-(trifluormetil)pirolas;
- 30 4-[p-(tetrafluoretoksi)fenil]-2,5-di-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 3-(3-brom-4-acetoksifenil)-1-(3,4-dichlorfenoksifenil)-4-nitro-2,5-di-(trifluormetil)pirolas;
- 35 4-(p-bromfenil)-1-[(2-metoksi)etil]pirol-2,3-dikarbonitrilas;

- 4-(m-izopropionamidofenil)-3-nitropirol-2-karbonitrilas;
- 5-brom-4-(2-chlor-4-metiltio)pirol-2,3-dikarbonitrilas;
- 5-chlor-4-(p-chlorfenil)-2-oksietil-3-nitropirol-2-karbonitrilas;
- 4-(3,5-dibrom-4-cianofenil)-5-(trifluormetil)pirol-2,3-dikarbonitrilas;
- 4-(4-chlor-2-metilfenil)-1-izopropiltiometil-3-nitro-5-(trifluormetil)pirol-2-karbonitrilas;
- 5-brom-4-(3,4-dibromfenil)-1-(difluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 2-chlor-3-(m-difluormetoksifenil)-4-nitropirolas;
- 1-(2,4-dibromfenoksimetil)-4-(m-chlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 3-(3-brom-4-etoksi)-4-nitro-2-(trifluormetil)pirolas;
- 3-(2,4,6-trichlormetil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;
- 3-(4-brom-3-chlorfenil)-1-(difluormetil)-4-nitropirol-2-karbonitrilas;
- 5-brom-3-(p-chlorfenil)-1-(izobutiloksimetil)pirol-3-karbonitrilas;
- 3-(4-brom-3-metilfenil)-5-chlor-4-nitropirol-2-karbonitrilas;
- 3-(2-naftil)-5-(trifluormetil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;

- 3-(3-ciano-4-metilfenil)-1-metil-4-nitro-5-(trifluor-
metil)pirol-2-karbonitrilas;
- 2,3-dichlor-5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirolas;
- 2-(3,5-dibrom-4-metoksifenil)-4,5-dichlorpirol-3-kar-
bonitrilas;
- 2,3-dichlor-4-nitro-5-(2,4,6-trifluorfenil)-4-nitropi-
rolas;
- 4,5-dibrom-2-(2,3,6-trifluorfenil)-3-karboni_rilas;
- 4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-(etoksimetil)-pirol-
3-karbonitrilas;
- 4,5-dibrom-1-metil-2-(α , α , α -trifluor-p-toluil)pirol-3-
karbonitrilas;
- 4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-etilpirol-3-karbo-
nitrilas;
- 2,3-dichlor-4-nitro-5-(p-trifluormetoksi)fenil-pirolas;
- 4,5-dichlor-2[m-(trifluormetoksi)fenil] -pirol-3-karbo-
nitrilas;
- 4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-metilpirol-3-karbo-
nitrilas;
- 2,3-dichlor-3-(p-chlorfenil)-1-metil-4-nitropirolas;
- 4-brom-5-chlor-2-(p-chlorfenil)-1-metil-4-nitropirolas;
- 5-chlor-2-(3,4-dichlorfenil)-4-fluorpirol-3-karbonitri-
las;

2-brom-5-(p-chlorfenil)-1-(etoksimetil)-4-fluorpirol-3-karbonitrilas;

3-brom-5-(p-chlorfenil)-2-fluor-4-nitropirolas;

5

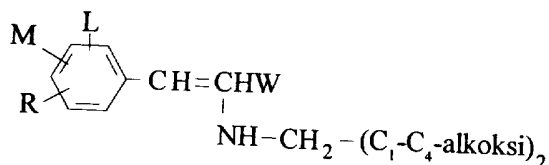
α -[2,2-di-(C₁-C₄ alkoksi)etilamino]- β -cianostirolas

α -[2,2-di-(C₁-C₄ alkoksi)etilamino]- β -nitrostirolas;

10

Junginiai pagal šią išradimą parodyti struktūriniu formule:

15



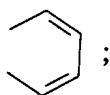
20

kurioje W=CN arba NO₂; L=H, F, Cl arba Br; M ir R kiekvienas nepriklausomai = H, C₁-C₃-alkilas, C₁-C₃-alkoksilas, C₁-C₃-alkiltiogrupė, C₁-C₃-alkilsulfinilas, C₁-C₃-alkilsulfonilas, ciano, F, Cl, Br, I nitro, CF₃, R, CF₂Z, R₂CO arba NR₃R₄ ir jeigu M ir R esantys gretimosiose pozicijose ir kartu su azoto atomais, prie kurio jie yra prijungti, gali sudaryti žiedą, kuriame M ir R pateikiama tokia struktūra:

25

-OCH₂O-, OCF₂- arba

30



35

Z=S(O)_n, arba O; R₁=H, CHF₂, CHFCl, arba CF₃; R₂=C₁-C₃-alkilas, C₁-C₃-alkoksilas, arba NR₃R₄; R₃=H, arba C₁-C₃-alkilas; R₄=H, C₁-C₃-alkilas, arba R₅CO; R₅=H arba C₁-C₃-alkilas; n sveikas skaičius =0,1 arba 2.

Vertingiausia β -(pakeistų) stirolo junginių pagal šią išradimą grupę turi aukščiau paaiškintą struktūrą, kur $W=CN$; $L=H$, Cl arba Br ; $M=H$, F , Cl , Br arba OCH_3 ; $R=H$, F , Cl , Br , CF_3 , NO_2 , OCF_3 arba OCH_3 ; ir jeigu M ir R būdami gretimose pozicijose ir kartu su azoto atomais, prie kurio jie yra prijungti, gali sudaryti žiedą, kuriame M ir R pateikiami struktūra:

10



Kita vertinga - (pakeistų) stirolo junginių pagal šią išradimą grupę turi aukščiau pateiktą struktūrą, kur $W=NO_2$; $L=H$, Cl arba Br ; $M=H$, F , Cl , Br arba OCH_3 ;

15

$R=H$, F , Cl , Br , CF_3 , NO_2 , OCF_3 arba OCH_3 ; arba tuo atveju, kai M ir R būdami gretimose pozicijose ir kartu su azoto atomais, prie kurio jie prijungti, gali sudaryti žiedą, kuriame M ir R pateikiami tokia struktūra:

20



Jeigu junginiai pagal šią išradimą anksčiau paminėti kaip β -cianostirolai ir β -nitrostirolai, tai jie taip pat gali būti vadinami dialkilacetaliais.

25

Kai kurie vertingesni pagal šią išradimą dialkilacetalio junginiai: (E) ir (Z) (1) p-chlor- β -[(formilmetil)amino] cinamono nitrilo dietilacetalis;

30

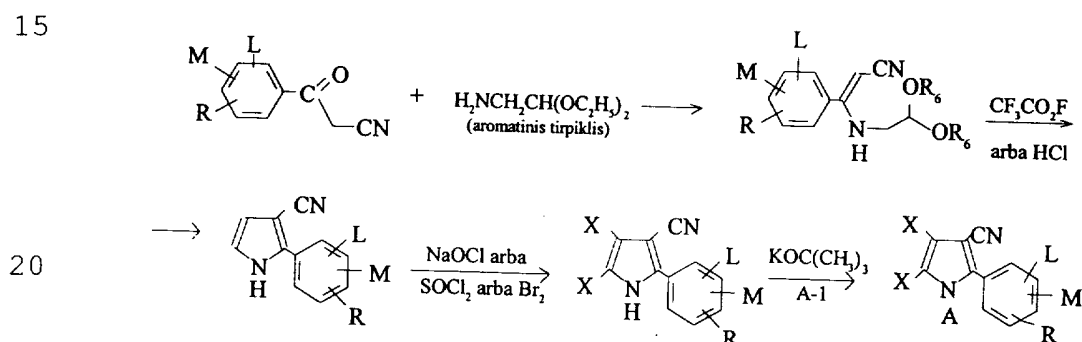
(Z)- β -[formilmetil)amino)] -3,4-dimetoksicinamono nitrilo dietilacetalis;

35

(3) (Z)-metil-(2-ciano-1-[(formilmetil)amino] -vinilbenzoatdietilacetalis;

- (4) (Z)- β -[(formilmetil)-amino] -1-naftalinakrilonitrilo dietilacetalis;
- 5 (5) (Z)- β -[(formilmetil)amino] -p-metilcinamono nitrilo dietilacetalis;
- (6) N-(formilmetil)-p-metil- α -(nitrometilen) benzilaminodietilacetalis;
- 10 (7) N-(formilmetil)-3,4-dimetoksi- α -(nitrometilen)benzilamino dietilacetalis;
- (8) N-(formilmetil)- α -(nitrometilen)-2-naftenmetilamino dietilacetalis;
- 15 (9) metil p-{ α , α -[(formilmetil)amino] - β -nitrovinil} benzoat-p-(dietilacetalis);
- (10) (formilmetil)-3,4-dimetoksi- α -(nitrometilen)benzilamino dimetilacetalis;
- 20 (11) (E) ir (Z) p-chlor- β -[(formilmetil)amino] cinamono nitrilo dimetilacetalis;
- 25 (12) β -[(formilmetil)amino] -3,4-dimetoksicinamono nitrilo dimetilacetalis;
- (13) 3,4-dichlor- β -[(formilmetil)amino] cinamono nitrilo dietilacetalis; ir
- 30 (14) p-trifluormetil- β -(formilmetil)amino] cinamono nitrilo dietilacetalis.
- 35 β -cianostirolai, paminėti taip pat kaip cinamono nitrilo dialkilacetaliai gali būti gauti, reaguojant pakeisam arba nepakeistam benzoilacetonitrilui su 2,2-di C₁-C₄alkoksi)etilaminu, esant aromatiniam tirpikliui,

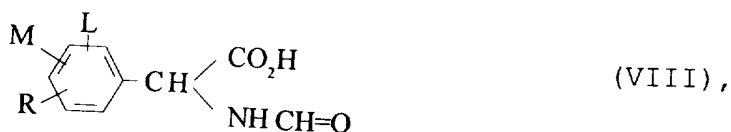
susidarant α -(2,2-di(C₁-C₄-alkoksi)-etilamino)-ciano(pakeistam) stirolui, kuris po to gali būti paverstas į 2-(pakeistą-fenil)pirol-3-karbonitrilą, reaguojant paminėtam junginiui β -3-ciano(pakeistam)stirolui su trifluoracto rūgštimi. Tokiu būdu paruošto cianofenilpirolo chlorinimas natrio hipochloratu arba sulfurilchloridu inertiniame tirpiklyje, leidžia gauti 4,5-dichlor-2-(pakeistą-fenil)pirol-3-karbonitrilą, turintį insekticidines, akaricidines ir nematocidines savybes. Pavertimą piroliniu tarpiniu produktu galima taip pat įvykdyti, pakeičiant koncentruota chloro vandenilio rūgštimi apie 20 ir 40°C temperatūroje. Reakciją grafiškai galima paaiškinti tokiu būdu:



kur A=vandenilis, C₁-C₄-alkilas pakeistas viena C₁-C₄-alkoksi grupe, viena C₁-C₄-alkiltio grupe nuo 1 iki 3 halogeno grupių arba fenilu, laisvai pakeistu 1 arba 2 C₁-C₄-alkilu, C₁-C₄-alkoksilu arba halogeno grupėmis; C₃-C₄-alkenilu, laisvai pakeistu nuo 1 iki 3 halogeno grupių; arba C₃-C₄-alkinilu; X=Cl arba Br; R₆=C₁-C₄ alkilas, o L, R ir M tokios, kaip aprašytos anksčiau.

Kai kurie nauji formulės I arilpirolo junginiai, kuriuose A=vandenilis; W=CN, o X, Y, L, M ir R turi nurodytas anksčiau reikšmes, galima pagaminti, reaguojant N-formil-DL-fenilglicinui arba pakeistam N-formil-fenilglicinui, pateiktam struktūrine formule VIII:

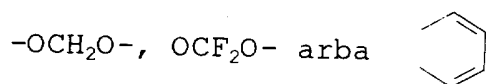
5



10

kurioje L=H, Cl arba Br, R ir M, kiekvienas nepri-
klausomai=H, C₁-C₃-alkilas, C₁-C₃-alkoksilas, C₁-C₃-al-
kiltio, C₁-C₃-alkilsulfinilas, C₁-C₃-alkilsulfonilas,
cianas, F, Cl, Br, I, nitro, CF₃, R, CF₂Z, R₂CO arba
NR₃R₄ ir jeigu M ir R būdami gretimose pozicijose ir
kartu su azoto atomais prie kurio jie yra prijungti,
gali sudaryti žiedą, kuriame MR pateikiamas struktūra:

15



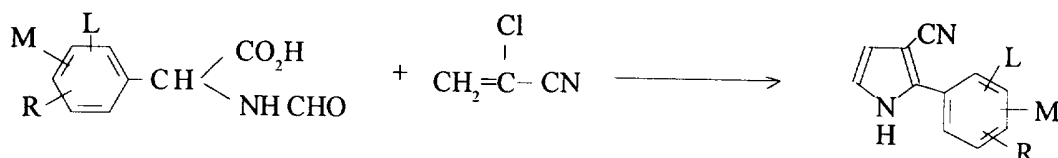
20

Z=S(O)_n, arba O; R₁=H, F, CHF₂, CHFCl, arba CF₃; R₂=
C₁-C₃-alkilas, C₁-C₃-alkoksilas arba NR₃R₄; R₃=H, arba
C₁-C₃-alkilas; R₄=H, C₁-C₃-alkilas, arba R₅CO; R₅=H arba
C₁-C₃-alkilas ir sveikas skaičius n=0,1 arba 2; su bent
ekvivalentiniu 2-chlorakrilnitrilo kiekiu ir nuo 2 iki
3 acto rūgšties anhidrido ekvivalentų. Reakcija vykdoma
padidinus temperatūrą geriausiai nuo 70°C iki 100°C.

25

Reakciją galima paaiškinti tokiu būdu:

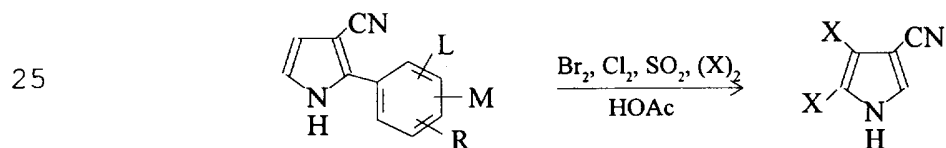
30



35

Tokiu būdu pagaminto 2-fenil-pirol-3-karbonitrilo arba
2-(pakeistas fenilas)pirol-3-karbonitrilo konversija

iki atitinkamo pagal II formulę 4-halogen-, 5-halogen- arba 4,5-dihalogen-2-(pakeistas fenilu)pirol-3-karbonitrilo lengvai pasiekama, reaguojant paminėtam anksčiau 2-fenilpirol-3-karbonitrilui arba 2-(pakeistas fenilas)pirol-3-karbonitrilui su mažiausia 1 arba 2 sulfurilhalogeno, bromido arba chlorido ekvivalentais, esant tirpikliui kaip antai dioksanas ir tetrahidrofuranas, acto rūgštis arba chlorintas angliavandenilinis tirpiklis. Monohalogeninio pirol-3-karbonitrilo gavimui reikia panaudoti apie 1 halogeninančios priemonės ekvivalentą; tuo tarpu gaminant pirol-3-karbonitrilą, reikia nuo 2 iki 3 paminėtos halogeninančios priemonės ekvivalentų. Sulfurilchlorido arba sulfurilbromido naudojimo atveju reakcija paprastai vykdoma temperatūroje žemesnėje negu 40°C ir geriausiai nuo 0° iki 30°C ribose. Vienok, naudojant laisvą bromą, reakcija paprastai vykdoma 30-40°C. Kitos efektyvios halogeninimo priemonės, kurios galėtų būti panaudotos tokiose reakcijose, apima natrio hipochloritą, t-butilhipochloritą, N-bromosukcinimidą, N-jodsukcinimidą, ir joms panašias. Reakciją galima taip paaiškinti:

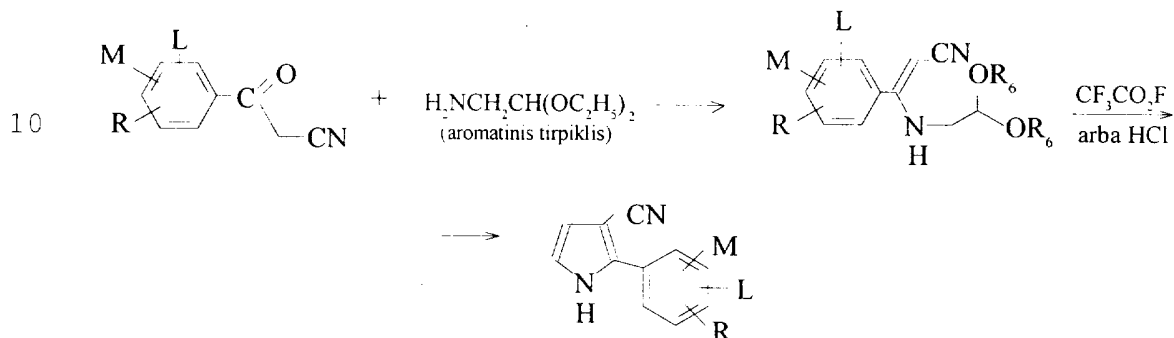


Karbonitrilo junginiai pagal šį išradimą, atitinkantys II formulę, gali būti pagaminti remiantis pakeisto arba nepakeisto benzoilacetonitrilo reakcija su 2,2-di(C₁-C₄-alkoksi)etilaminu, esant aromatiniam tirpikliui, gaudant β-[2,2-di(C₁-C₄alkoksi)etilamino]-β-ciano-(pakeistą)stirolą, kuris po to pakeičiamas į II formulės 2-(pakeistą-fenil)pirolkarbonitrilą. Šiuo tikslu naudojama paminėto β-3-ciano-(pakeistas)stirolo, kuris po to paverčiamas II formulės 2-(pakeistas-fenil)pirol-

karbonitrilu reakcija. Šiuo tikslu naudojama paminėto β -3-ciano(pakeistas)stirolinio junginio su trifluoracto rūgštimi arba koncentruota chloro vandenilio rūgštimi reakcija temperatūros ribose nuo 20° iki 40°C.

5

Reakcija pavaizduojama tokia schema:

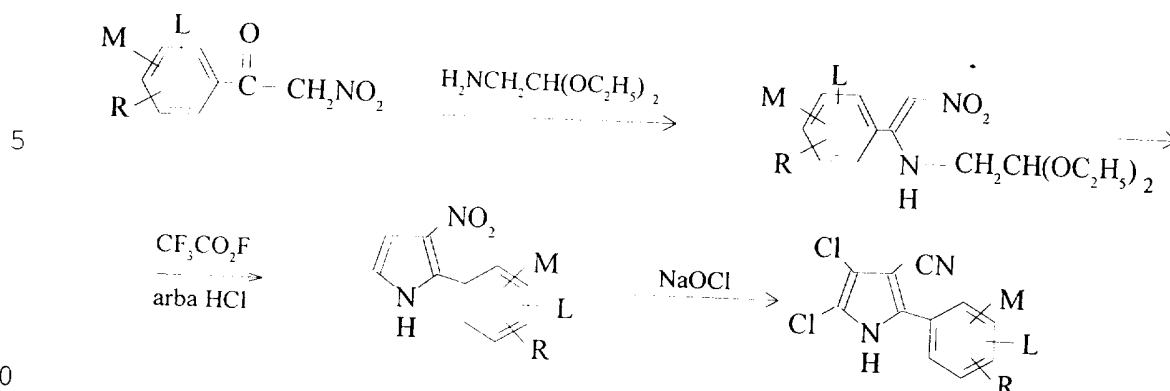


kur $R_6 = C_1-C_4$ -alkilas, o L, R ir M turi nurodytas anksčiau reikšmes.

Be to, 3-nitro-2-fenilpirolo ir 3-nitro-2-(pakeistas)pirolo junginius, pagal šio išradimo II formulę galima pagaminti nitroacetofenono arba pakeisto nitroacetofenono reakcijos su 2,2-di(C_1-C_4 alkoksi)etilaminu būdu. Reakcija paprastai vykdoma, esant inertiniam organiniam tirpikliui, geriausiai aromatiniam tirpikliui, padidinus temperatūrą. Tokiu būdu gaunamas [2,2-di(C_1-C_4 -alkoksi)etilamino]-nitrostirolas. Jis paverčiamas II formulės 3-nitro-2-fenilpirolu arba 3-nitro-2-(pakeistu)fenilpirolu, veikiant mineraline rūgštimi, kaip antai chloro vandenilio rūgštimi arba bromo vandenilio rūgštimi. Gauto tokiu būdu nitrofenilpirolo reakcija su natrio hipochloritu, esant inertiniam organiniam tirpikliui sumažintoje temperatūroje, duoda II formulės 2,3-dichlor-4-nitro-5-fenil arba -5-(pakeistas)fenilpirolą.

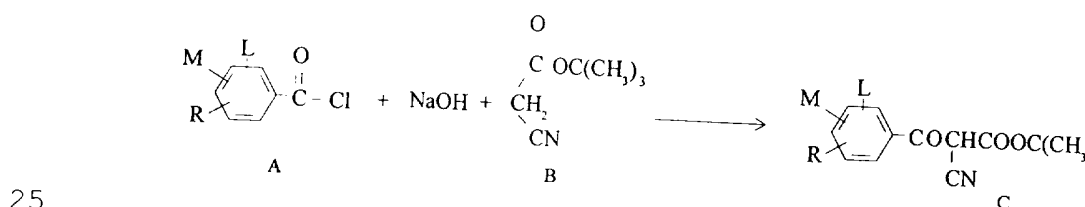
35

Pateiktas anksčiau reakcijas galima paaikškinti grafiškai tokiu būdu:

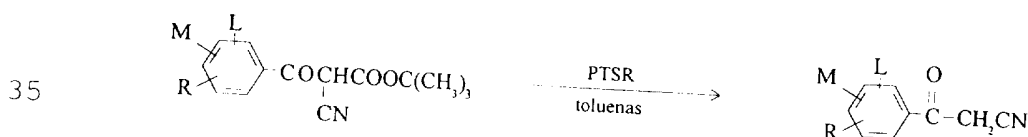


15 Papildant keletą literatūroje aprašytų būdų, skirtų pakeistų ir nepakeistų benzoilacetonitrilų gavimui, mes nelauktai suradome, kad tokius junginius taip pat galima gauti reaguojant reikiamu būdu pakeistam halo-

20 genbenzoilo dariniui su šarminio metalo hidridu ir alkilciano acetatu, kaip antai t-butilciano acetatu, ir gaunamas atitinkamas t-butil(benzoil)-arba-(pakeistas benzoil)ciano acetatas. Šias reakcijas grafiškai galima būtų parodyti taip:



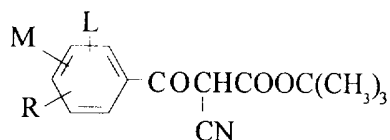
35 Susidariusį tokiu būdu ciano acetato esterį po to galima paversti pakeistu arba nepakeistu benzoilacetonitrilu, kaitinant junginį toluene, turinčiame p-toluensulfonrūgštį. Reakciją grafiškai galima būtų parodyti taip:



1-Butil(benzoil)-ir-(pakeisto benzoil)acetonitrilo, naudojamų anksčiau nurodytose reakcijose pavyzdžiai parodyti lentelėse.

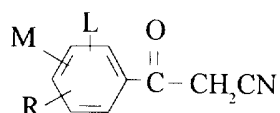
5 Tret-butyl-(benzoil ir pakeistas benzoil)cianoacetatai:

10



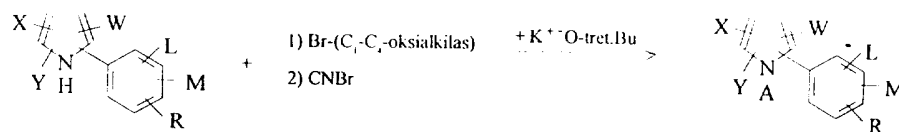
L	M	R	lyd. t., °C
H	3-Cl	4-Cl	91-94
H	H	4-OCF ₃	81-84
H	H	4-Br	113-115
H	H	4-CF ₃	146-147
H	H	4-F	98-100
H	H	4-CN	127-128
H	H	4-CF ₃ CH ₂ O	136-139
H	H	4-CH ₃ SO ₂	127-129
H	3-F	4-F	91-94
H	H	4-CH ₃ S	117-119, 5
H	H	4-CHF ₂ CF ₃ O	92-94
3-Cl	5-Cl	4-CH ₃ O	-

15 Benzoilacetonitrilai:



L	M	R	lyd. t., °C
H	H	4-Cl	128,5-129,5
H	3-Cl	4-Cl	105-107
H	H	2-Cl	153-55
H	H	4-OCF ₃	79-81
H	H	4-CF ₃	44-45
H	2-Cl	4-Cl	66-67
H	H	3-Cl	80-83
H	H	4-CN	126-128
H	H	4-F	78-80
H	H	4-SO ₂ CH ₃	129-132
H	3-Cl	4-F	74-75
H	H	3-CF ₃	58-60
H	H	4-CH ₃	103,5-106
H	H	4-NO ₂	119-124
3-Cl	5-Cl	4-OCH ₃	-

I formulės N-pakeisti arilpirenai gali būti pagaminti I formulės reikiamai pakeistam arilpirolui, kur A-vandenilis, o L, M, R, W, X, ir Y paaiškinti aukščiau, reaguojant su tinkama alkilinančia priemone ir tinkama baze, pvz.: bromintu okso-C₁-C₄alkilu ir kalio t-butoksidu. Šioje reakcijoje susidaro arilpirolas, turintis tokius pakaitus, kaip ir pradinėje medžiagoje, vienok, prie azoto yra papildomas pakaitas okso-C₁-C₄-alkilas. Analogiškoje reakcijoje, pakeitus bromintą okso-C₁-C₄-alkilą cianbromidu, gaunamas I formulės arilpirolas su karbonitriliniu pakaitu prie azoto. Reakcijas galima būtų taip paaiškinti:



5

kur L, M, W, X ir Y turi reikšmes, nurodytas pateiktai aukščiau I formulei, o A=1) C₁-C₄-alkoholis arba 2) CN.

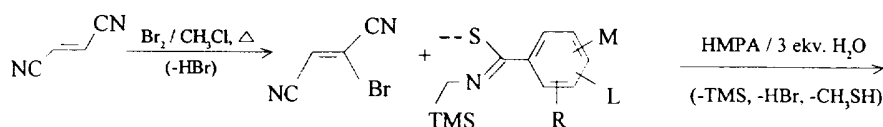
10

15

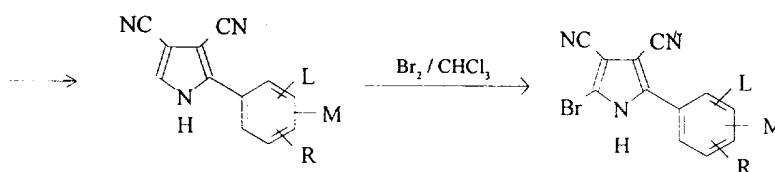
20

2-Fenilpirol-3,4-dikarbonitrilą, 8-brom-5fenil-pirol-3,4-dikarbonitrilą ir jų fenil-pakeistus darinius galima pagaminti, reaguojant fumaro nitrilui su bromu, esant chloruotam angliavandeniliui, kaip antai chloroformas, padidinus temperatūrą, o tai duoda bromfumaronitrilą. Taip susidaręs bromfumaronitrilas toliau reaguoja su N-(trimetilsilil)metil-5-metil-benzen-tioimidatu arba su jo pakeistu dariniu, esant heksametilfosfamidui padidintoje temperatūroje, o tai duoda 2-fenil-pirol-3,4-dikarbonitrilą. Tokiu būdu pagaminto 3,4-dikarbonitrilo brominimas duoda 3-brom-5-fenilpirol-3,4-dikarbonitrilą arba fenilpakeistą darinį, jeigu ankstesnėje reakcijoje naudojamas pakeistas N-(trimetilsilil)-metilbenzol-tioimidatas. Reakciją galima grafiškai taip paaiškinti:

25



30



35

Remiantis aukščiau pateiktomis paaiškinančiomis schemomis, toliau pateikiami pavyzdžiai numato kitų pagal išradimą junginių, kurie čia ypatingai neaprašomi, gavimo būdus.

5

Arilpirolai pagal šį išradimą yra efektyvūs kovoje su vabzdžiais, parazituojančiomis erkėmis ir nematodais. Šie junginiai taip pat efektyvūs auginamų žemės ūkio kultūrų ir jų derliaus, apsaugant nuo aukščiau nurodytų vabzdžių kenkėjų užpuolimo.

10

Praktinėmis sąlygomis paprastai yra efektyvūs nuo 100 iki 10000 milijoninių dalių, ir geriausiai nuo 100 iki 5000 milijoninių dalių arilpirolo, apimančio visus II, III, IV, V, VI ir VII formulės arilpirolo izomerus, disperguotus vandenyje arba kitame pigiame skystame nešiklyje, apdorojant sodinamąją medžiagą, auginamas žemės ūkio kultūras arba dirvą, kurioje auginama sodinamoji medžiaga, jos apsaugai nuo vabzdžių kenkėjų, parazituojančių erkių ir/arba nematodų užpuolimo. Tokie junginiai gali būti panaudoti dirvos, žolės gazonuose nuo vabzdžių-kenkėjų, kaip antai juodosios lervos, Šiaurės Amerikos kviečių blakės-vėžliukai ir į juos panašūs.

25

Pagal šį išradimą I formulės arilpirolai yra efektyvūs ir kovojant su vabzdžiais-kenkėjais, nematodais ir parazituojančiomis erkėmis, apdorojant sodinamos medžiagos lapiją ir/arba dirvą arba vandenį, kur auginama tokia medžiaga. Be to, užnešamas kiekis turi būti pakankamas kad užtikrintų aktyvaus ingrediento kiekį nuo 0,125 iki 4,0 kg/ha ribose. Akivaizdu, kad galima naudoti ir didesnius santykius, užnešant I formulės arilpirolus sodinamosios medžiagos apsaugai nuo vabzdžių-kenkėjų, nematodų ir parazituojančių erkių užpuolimo. Vienok, paprastai nebūtina užnešti didesniais santykiais, kad būtų išvengiama neproduktyvių išlaidų. Nors

30

35

pagal šią išradimą arilpirolai patys savaime yra efektyvūs, kovojant su vabzdžiais-kenkėjais, nematodais ir parazituojančiomis erkėmis, tokius arilpirolus galima naudoti kartu su biologiškai aktyviais cheminiais produktais, įskaitant kitus insekticidus, nematocidus ir akaricideus. Pavyzdžiui pagal šią išradimą arilpirolus galima efektyviai panaudoti kartu arba sąveikaujant su fosfatais, karbamatais, piretroidais, formamidiniais, chlorintais angliavandeniais, halobenzoilkarbamidais ir į juos panašiais.

2-Aril-3-ciano-4,5-dihalogenpirolai, gauti pagal šią išradimą iš cianstirolo junginių, efektyvūs, kovojant su vabzdžiais-kenkėjais, nematodais ir parazituojančiomis erkėmis. Šie junginiai taip pat efektyvūs, apsaugant auginamas žemės ūkio kultūras ir derlių nuo nurodytų anksčiau kenksmingų vabzdžių užpuolimo.

Praktinėse sąlygose paprastai efektyvūs nuo 10 iki 10000 m.d. ir geriausiai 100 iki 500 m.d. halogeninto arilpirolo, disperguoto vandenyje arba kitame skystame pigiame nešiklyje, apdorojant sodinamą medžiagą, žemės ūkio kultūrų derlių arba dirvą, kur auginamos minėtos kultūros, apsaugant jas nuo kenksmingų vabzdžių, parazituojančių erkių ir/arba nematodų užpuolimo.

Nurodyti aukščiau halogeninti arilpirolai taip pat efektyvūs, kovojant su vabzdžiais-kenkėjais, nematodais ir parazituojančiomis erkėmis, apdorojant sodinamos medžiagos lapiją ir/arba vandenį, kur auginami paminėti sodinukai. Šių halogenintų arilpirolų kiekis paprastai yra toks, kad jo pakanka nuo 0,125 iki 4,0 kg aktyvaus ingrediento vienam ha santykiui užtikrinti. Aišku, kad galima naudoti ir didesnius santykius, apsaugant žemės ūkio kultūras nuo vabzdžių-kenkėjų, nematodų ir erkių užpuolimo. Vienok, dideli santykiai paprastai nebūtini ir brangesni.

Naudinga, kai paminėti arilpirolai įeina į receptūrų sudėtį. Joms priskiriamas sausos kompaktinės granulės, tokios kompozicijos, granuliuotos kompozicijos, drėskantys milteliai, emulguojantys koncentratai, koncentruoti dustai, mikroemulsijos ir pan. Visi jie gali patys savaime apdoroti dirvą, vandenį ir/arba lapiją, ir patikimai apsaugo augalus. Tokios receptūros apima junginius pagal išradimą, mišinyje su inertiniais, tinkamais kietais arba skystais skiedikliais.

Pvz., drėkinančius miltelius, dustus ir dustų koncentratų kaip receptūras pagal išradimą galima pagaminti kartu sugrūdant nuo 3 iki 20 masės % I formulės arilpirolo junginio su nuo 3 iki 20 masės % kietos anijoninės paviršiaus aktyvios medžiagos, kuria gali būti sulfogintaro rūgšties natrio darinio dioktilo esteris, paviršiaus aktyvi medžiaga, būtent OTB[®] aerolis, kuri gamina ir parduoda "American Cyanamid Company" firma. Tokių receptūrų sudėtyje yra apie 60 iki 94 masės % inertinio kieto tirpiklio kaip antai, montmorilonitas, atapulgitas, kreida, talkas, kaolinas, infuzorinė žemė, klintys, silikatai ir pan.

Granules kompaktiniu pavidalu ypatingai naudojamas apdoroti dirvą arba vandenį, galima pagaminti sumalant lygias dalis, paprastai nuo 3 iki 20 arilpirolo ir kietos paviršiaus aktyvios medžiagos dalių, kartu su nuo 60 iki 94 gipso dalių. Tada mišinys sukietinamas iki smulkių granuliuotų dalelių su susmulkinimo laipsniu apie 24/48 (pagal Teilorą sietelių Nr. 24/48 atitinka skylių skersmenims 0,7-0,3 mm arba stambesnių).

Esančiose receptūrose vartotinos ir kitos tinkamos kietos paviršiaus aktyvios medžiagos, įskaitant ne tiktai anijoninių sulfogintaro rūgšties natrio darinio dioktilo esterį, bet taip pat nejoninius blokuotus etileno oksido ir propileno oksido kopolimerus. Tokie blokuoti

kopolimerai išleisti pardavimui firmoje "BASF" "Wyadolt Corporation", pavadinti "Pluronin 10R8[®], 17R8[®], 25R8[®], F38[®], F68[®], F77[®] arba F87[®] ir yra ypatingai efektyvūs, gaminant kompaktines granules.

5

Anksčiau aprašytų miltelių ir koncentratų receptūrų papildymui galima, panaudoti drėkinančius miltelius ir takius galinčius disperguotis vandenyje, preparatus. Geriausia, kad tokios kompozicijos būtų užnešamos ant objekto kartu su vandeninėmis kompozicijomis, purškiamomis ant sodinamos medžiagos, kurią reikia apsaugoti, lapijos. Tokias purškiamas kompozicijas galima užnešti neršto vietose, taip pat maitinimo plote ir ieškomų kenksmingų vabzdžių ir parazituojančių erkių, kuriuos reikia sunaikinti, buvimo vietose.

15

Jeigu kietas arilpirolų kompozicijas reikia naudoti kompleksiniuose apdorojimuose su kitomis pesticidinėmis priemonėmis, tai kompozicijas galima užnešti komponentų mišinyje arba palaipsniui.

20

Taip pat skystos arilpirolo kompozicijos kartu su kitomis pesticidinėmis priemonėmis gali būti sumaišytos rezervuare arba gali būti užneštos atskirai palaipsniui purškiamais skysčiais. Skystos junginių receptūros pagal išradimą, kurias galima purkšti, turi turėti nuo 0,001 iki 0,1 masės % aktyvaus arilpirolo.

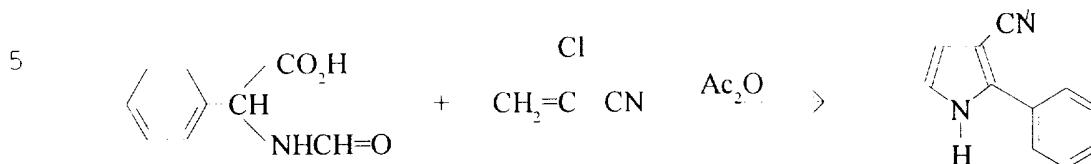
25

Pateikiami šio išradimo paaiškinimo pavyzdžiai.

30

1 PAVYZDYS

2-Fenilpirol-3-karbonitrilas



10 Kita procedūra, analogiška metodui, pateiktam 43,4273-6(1978). Maišomas magnetiniu maišikliu 30 g N-formil-fenilglicino mišinys kaitinamas 90°C 1,5 valandos. Skaidrus geltonas reakcijos tirpalas koncentruojamas vakuume, susidaro 42,5 g aliejinės rudai-oranžinės pu-
 15 siau kietos medžiagos. Dalį medžiagos, valo chroma-
 tografiškai ant silikagelio, gauna 73 % 2-fenil-pirol-3-karbonitrilo ir 27 % 2-fenil-ciano-5-metilpirolo
 mišinio (nustatyta iš protoninio BMR spektro). Perkris-
 talizavus vieną kartą iš chloroformo ir du kartus iš
 1,2-dichloretano, gauta 1,69 g nevisai baltos kietos
 20 medžiagos, protoniniu BMR nustatyta - 96 % 2-fenil-
 pirol-3-karbonitrilo, lyd. t. 148-152°C.

Mikroanalizė (M. m. 168,19):

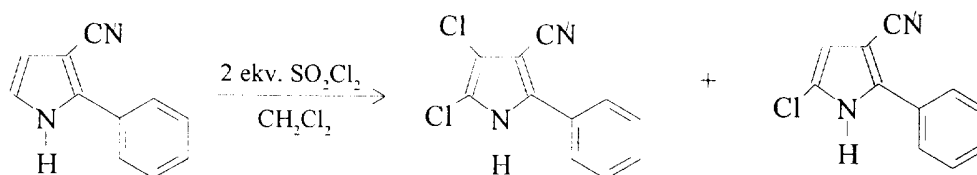
Išskaičiuota, %:	C-78,55	H-4,79	N-16,66
Rasta, %:	C-78,52	H-4,73	N-16,54

25

2 PAVYZDYS

4,5-Dichlor-2-fenilpirol-3-karbonitrilas ir 5-chlor-2-fenilpirol-3-karbonitrilas

30



35

I maišomą magnetiniu maišikliu ir šaldomą lediniu vandeniu 2,00 g (11,9 mmol) 2-fenil-3-ciano-pirol-80-je ml metilenchlorido tirpalo, lašinant, švirkštu pridedama per 5 min. 1,90 ml (3.19 g; 23,6 mmol) sulfurilo chlorido. Dėjimo metu temperatūra palaikoma 5-10°C ribose. 5-10°C temperatūroje maišoma 90 min. Reakcijos mišinys filtruojamas vakuume, iškritusios į nuosėdas kietos medžiagos (1,28 g) pašalinimui, lyd. t. 192,5-195°C. Filtratas praskiedžiamas 400 ml etilacetato, du kartus praplaunamas 200 ml vandens, išdžiovinamas (natrio sulfatas), apdorojamas aktyvuota anglimi, filtruojamas ir po to koncentruojamas vakuume. Gauta (po liekanos drumzlinimo heksanu) 0,60 g (21,5 % išeiga) rožiniai-purpurinės kietos medžiagos. Ši kieta medžiaga perkristalinama iš 5 ml karšto acetono, gaunama 0,32 (9 % išeiga) 4,5-dichlor-2-fenil-pirol-3-karbonitrilo-rudai-oranžinės kietos medžiagos, lyd. t. 254-255°C.

IR, maks(suspensija nujole): 3165(platus singletas),
3120(singletas),
2245(singletas),
1570(multipletas),
1513(multipletas),
1440(singletas),
1252(multipletas),
1069(multipletas),
996(multipletas),
920(multipletas),
768(singletas),
698(singletas),
665(singletas) cm^{-1} .

H-BMR (dimetilsulfoksidas): 87,73(dubletas. $J=6,5$ Hz;
1,97 H, 2 fenilo protonai, prie C-2,6), 87,52
(tripletas, $J=7,3$ Hz);
2,04 H, 2 fenilo protonai,

prie C-3,5), δ 7,44 (tripletas, $J=7,3$ Hz; 1,02H, 1 fenilo protonas prie C-5).

C-BMR (dimetilsulfoksidas): δ 137,51 (C-2 pirolo anglis), δ 129,15 (C-4 fenilo anglis), δ 129,04 (C-3,5 fenilo anglis); δ 128,37 (C-1 fenilo anglis), δ 125,88 (C-2,6 fenilo anglis), δ 144,32 (arba C-5 pirolo arba nitrilo anglis), δ 144,14 (arba C-5 pirolo arba nitrilo anglis), δ 110,74 (C-4 pirolo anglis), δ 89,78 (C-3 pirolo anglis).

Mikroanalizė (M. m. 237,09):

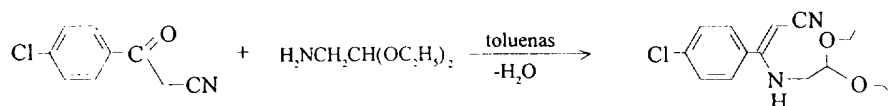
Išskaičiuota, %: C-55,72 H-2,55 N-11,82 Cl-29,91

Rasta, %: C-55,78 H-2,59 N-11,12 Cl-29,74

5 3 PAVYZDYS

p-Chlor- β -[(formilmetil)amino]cinamono nitrilo dietil-acetalis

10



15

Maišomas magnetiniu maišikliu 250,00 g (1,39 molio) p-chlor-benzoilacetonitrilo, 203 ml (185,95 g; 1,39 mo-

- lio) 2,2-dietoksietilamino ir 1300 ml gryno tolueno tirpalas šildomas su grįžtamu šaldytuvu 20 valandų. Vanduo surenkamas Dino-Starko gaudyklėje (23,8 ml; 95,2 % nuo teorinės). Karštas drumzlinas tamsiai rudas tirpalas su dideliu netirpių medžiagų kiekiu filtruojamas per pagalbinę filtravimo priemonę kaip antai infuzorinę žemę. Praskiedus 300 ml etilacetato, tirpalas filtruojamas per 7x13,5 cm kolonėlę su silikageliu.
- 10 Filtratas koncentruojamas vakuume, gaunama 354,38 g (86,4 % nevalyto produkto išeiga) skaidrios tamsios palaipsniui kietėjančios alyvos. Ši kieta medžiaga perkristalinama iš karšto cikloheksano, gaunama 324,26 g (79,1 %) išeiga panašios į vašką oranžinės kietos medžiagos.

Šio produkto BMR parodė esant 78 % (Z) ir 23 % (E) izomerinio p-chlor- β -[formilmetil)amino]cinamono nitrilo dietilacetalio mišinį, lyd. t. 60-72°C.

20

Kitam, gautam analogišku būdu panašiam pavyzdžiui, gauti tokie analitiniai duomenys:

IR, maks (suspensija nujole): 3325(singletas),
3065(multipletas)
2197(singletas),
1600(multipletas),
1530(singletas),
1314(multipletas),
1265(multipletas),
1175(multipletas),
1154(multipletas),
1128(singletas),
1100(singletas),
1060(singletas),
1022(singletas),
939(multipletas),

895 (multipletas),
844 (singletas),
768 (multipletas),
730 (multipletas), cm^{-1} .

H-BMR (chloroformas):

δ 7,47 (dubletas, $J=8,6$ Hz; 2,12H, du aromatiniai protonai), δ 7,37 (dubletas, $J=8,6$ Hz, 2,12 H, du aromatiniai protonai), δ 5,10 (E) ir δ 4,86 (Z) /platus tripletas; 1,25H, vienas N-H protonas/, δ 4,69 (Z) ir δ 4,60 (E) (tripletas, $J=5,1$ Hz; 1,05H, vienas acetalio anglies metano protonas), δ 4,07 (E) ir δ 4,05 (Z) /singletas; 0,83H, enamino protonas/, δ 3,17 (E) ir δ 3,86 (Z) /kvartetas, $J=7,1$ Hz; 2,22H, du metileno protonai vienoje iš dviejų etoksi grupių/, δ 3,56 (Z) ir δ 3,53 (E) /kvartetas $J=7,1$ Hz, 2,22H, du metileno protonai vienoje iš dviejų etoksi grupių); δ 3,18 (tripletas, $J=5,1$ Hz; 1,77H, du etilenacetali-
nės grupės metileno protonai); δ 1,20 (tripletas, $J=7,1$ Hz; 4,90H; šeši metileno protonai dviejose etoksi grupėse).

C-BMR (chloroformas):

δ 161,21 α -enamino anglis);
 δ 136,29 (Z) ir δ 134,60 (E)

(arba C-1 arba C-4 fenilo žiedo), δ 129,34(Z) ir δ 129,89 (E)/ arba C-2,6 arba C-3,5 fenilo žiedo/, δ 128,94(Z) ir δ 128,63(E)/ arba C-2,6 arba C-3,5 fenilo žiedo), δ 121,19(Z) ir δ 119,50 (E)/nitrilo anglis/, δ 99,43(Z) ir δ 100,63(E)/etilamino grupių metileno anglis; δ 15,26 (etoksi grupių metileno anglis).

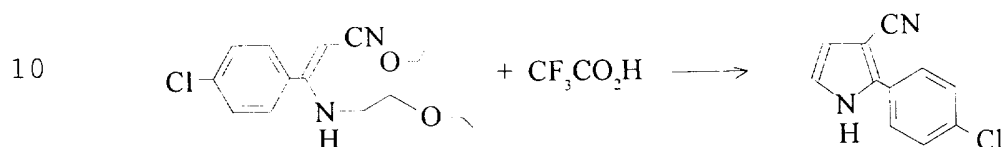
Mikroanalizė (M. m. 94,78):

Išskaičiuota, %: C-61,11 H-6,50 N-3,51 Cl-12,03

Rasta, %: C-61,25 H-6,25 N-9,34 Cl-12,35

5 4 PAVYZDYS

2-(p-Chlorfenil) -pirol-3-karbonitrilas



15 Į 10 ml trifluoracto rūgšties, maišomos 23°C temperatūroje, per 45 min. pridedama 54,00 g (0,183 molio) kieta p-chlor-β-[(formilmetil)amino]cinamono nitrilo dietilacetalio. Dėl egzoterminės reakcijos šio pridėjimo metu temperatūra pakyla iki 38°C ir po 32 min. nuo pradžios pradeda nusėsti kieta medžiaga. Po 30 min. maišymo kambario temperatūroje reakcijos mišinys filtruojamas vakuume ir surinkta kieta medžiaga praplaunama

20

iš pradžių trifluoracto rūgštimi, po to etilacetato su heksanu mišiniu, ir galiausiai heksanu. Išeigą sudaro 16,83 g (45,4 %) ne visai baltos kietos medžiagos, lyd. t. 165-166°C. Pavyzdžiui, pagamintam analogiškai, gauti tokie analizės duomenys:

IR, maks (suspensija nujole): 3275(platus singletas),
2225(singletas),
1502(singletas),
1410(multipletas),
1275(multipletas),
1200(multipletas),
1108(singletas),
1023(multipletas),
999(multipletas),
908(multipletas),
843(singletas),
752(singletas),
695(singletas),
620(singletas), cm^{-1} .

H-BMR (acetonas): δ 11,22 (labai platus singletas; 0,66H, 1-pirola N-H protonas), δ 7,82(dubletas $J=8,9\text{Hz}$; 2,46H du aromatiniai fenilo protonai), δ 7,51(dubletas, $J=8,9\text{Hz}$; 2,46 Hz du aromatiniai fenilo protonai), δ 7,02(tripletas, $J=2,6\text{Hz}$; 1,01H, vienas pirola protonas prie C-5), δ 6,58(tripletas, $J=2,6\text{Hz}$; 0,77 H, vienas pirola protonas prie C-4).

C-BMR (acetonas): δ 137,73 (pirola C-2),
 δ 134,42 (p-chlorfenilo C-4),

δ129,93 (fenilo žiedo C-2,6 metino anglis), δ128,07 (metilo anglis C-2,6 fenilo žiede); δ121,21 (pirolo C-5), δ117,93 (nitrilo anglis), δ113,78 (pirolo anglis C-4), δ90,86 (pirolo anglis C-3)

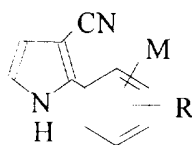
Mikroanalizė (M. m. 102,64):

Išskaičiuota, %: C-65,19 H-3,48 N-13,83 Cl-17,5

Rasta, %: C-64,18 H-3,52 N-13,63 Cl-17,74

- 5 Aukščiau nurodytos procedūros panaudojimas, kaip parodyta, arba koncentruotą chloro vandenilio rūgštį pakeitus trifluoracto rūgštimi, davė tokius junginius:

10



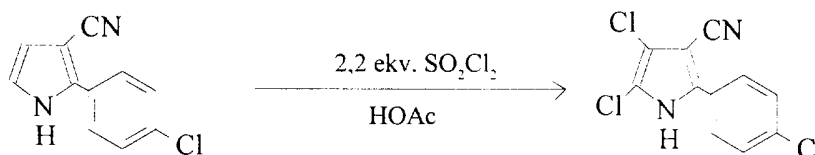
M ir/arba	Lyd. t°, C	Naudojama rūgštis
4-Cl	165-166	konc.HCl, CF ₃ COOH
3,4-di-Cl	216-221	CF ₃ COOH
2-Cl	156-157	CF ₃ COOH
4-OCF ₃	143-145	CF ₃ COOH
4-CF ₃	179-180	CF ₃ COOH
2,4-di-Cl	197-199	CF ₃ COOH
3-Cl	150-156	CF ₃ COOH
4-CN	210-212	CF ₃ COOH

M ir/arba	Lyd. t ^o , C	Naudojama rūgštis
4-F	167-170	konc.HCl
4-SO ₂ CH ₃	221-221,5	CF ₃ COOH
3,4-di-F	173-175,5	CF ₃ COOH
3-CF ₃	166-168	CF ₃ COOH
4-COOCH ₃	155,5-158	CF ₃ COOH
4-CH ₃	117-137	CF ₃ COOH
4-NO ₂	174-177	CF ₃ COOH

5 PAVYZDYS

4,5-Dichlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas

5



10

Į mechaniškai maišomą 16,83 g (81,3 mmol) 2-(p-chlor-fenil)pirol-3-karbonitrilo tirpalą 450-je ml ledinės acto rūgšties 36°C temperatūroje, lašinant per 18 min. pridedama 14,7 ml (24,70 g, 183,0 mmol) sulfurilo chlo-
 15 rido. Pridėjimas susijęs su temperatūros padidėjimu iki 39°C dėl egzoterminės reakcijos. Po 16 papildomų min. reakcijos mišinys filtruojamas vakuume. Surinktos kie-
 20 tos medžiagos praplaunamos iš pradžių acto rūgštimi, po to vandeniu. Ši kieta medžiaga po perkristalinimo iš karšto etilacetato turi lyd. t. 259-261°C. Atliekant analogiškas procedūras, buvo pagaminti kiti šio pro-
 dukto mėginiai. Vienam iš tokio produkto mėginių toliau parodyti analitiniai duomenys:

IR, maks (suspensija nujole): 3170 (platus singletas),
 3100 (multipletas),

2225 (singletas),
1508 (multipletas),
1097 (multipletas),
825 (singletas),
717 (multipletas),
660 (multipletas), cm^{-1} .

H-BMR (dimetilsulfoksidas): $\delta 7,72$ (dubletas, $J=8,6\text{Hz}$; 2,00 H, du aromatiniai protonai), $\delta 7,56$ (dubletas $J=8,6\text{Hz}$; 2,00H du aromatiniai protonai).

C-BMR (dimetilsulfoksidas): $\delta 136,01$ (pirolinè C-2 anglis), $\delta 133,92$ (p-chlorfenilínè C-4 anglis), $\delta 129,09$ (p-chlorfenilo C-3,2 anglis), $\delta 127,41$ (p-chlorfenilo C-4 anglis); $\delta 127,41$ (p-chlorfenilo anglis C-1), $\delta 114,10$ (nitrilo anglis), $\delta 114,10$ (pirolo C-5 anglis), $\delta 110,92$ (pirolo C-4 anglis), $\delta 90,09$ (pirolo C-3) anglis.

Mikroanalizė (M.m. 271,54):

Išskaičiuota, %: C-48,65 H-1,86 N-10,32 Cl-39,17%

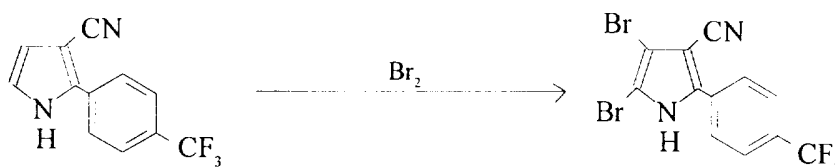
Rasta, %: C-49,22 H-2,12 N-9,58 Cl-39,03%

6 PAVYZDYS

(4,5-Dibrom-2-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas

5

10



15

I maišomą 0,8g 2-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilo mišinį 70-je ml chloroformo pridedama 2 ml bromo. Po nakties maišymo, iš mišinio išskiriama balta kieta medžiaga, kuri surenkama filtruojant. Plonasluoksnė chromatografija (1:1 etilacetatas-heksanas) parodė vieną komponentą:

20

Lyd. t. virš 230°C.

Analizė $C_{12}H_5Br_2F_3N_2$

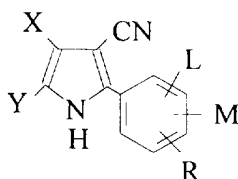
Išskaičiuota, %: C-36,95 H-1,27 N-7,11 Br-40,61

Rasta, %: C-36,40 H-1,08 N-6,99 Br-40,55

25

Pagal 5 ir 6 pavyzdžių procedūras, vienok pakeičiant reikiamu būdu pakeistą fenil-pirol-3-karbonitrilą 2-(α, α, α -trifluor-p-toluil)-pirol-3-karbonitrilu, gaunami tokie junginiai:

30



L	M	R	X	Y	Lyd. t., °C
H	H	4-NO ₂	Br	Br	274-277
H	H	4-F	Cl	Cl	>220
H	H	4-F	Br	Br	>220
H	H	4-SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	>230
H	3-F	4-F	Cl	Cl	>230
H	3-F	4-F	Br	Br	>220
2-Cl	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	
2-Br	3-Br	4-Br	Br	Br	
H	H	4-OCF ₃	Cl	Cl	222-225
H	H	4-OCF ₃	Br	Br	231-232
H	H	4-OCF ₃	Cl	H	
H	H	4-CN	Br	Br	>230
H	H	4-CN	Cl	Cl	>240
H	H	4-SO ₂ CH ₃	Br	Br	>230
H	H	4-NO ₂	Cl	Cl	246-249
H	3-Cl	4-Cl	Br	Br	>260
H	H	3-CF ₃	Cl	Cl	>230
H	H	4-CO CH ₃	Cl	Cl	251-254
H	2,3-CH=CH-		Cl	Cl	244-247
H	H	4-CH ₃	Cl	Cl	215-217
H	2-Cl	4-Cl	Br	Br	>230
H	H	3-Cl	Cl	Cl	>230
H	2-Cl	4-Cl	Cl	Cl	>230
H	H	4-Cl	Br	Br	273-274
H	H	2-Cl	Br	Br	>230
H	H	4-CF ₃	Cl	Cl	>230

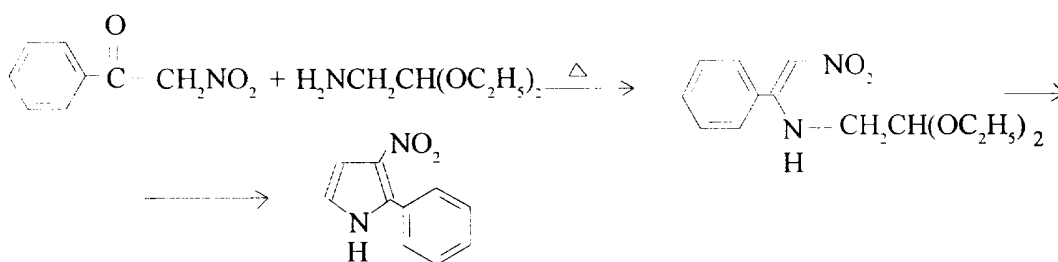
L	M	R	X	Y	Lyd. t., °C
H	H	4-Br	Cl	Cl	>235
H	H	2-Cl	Cl	Cl	>230
H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	>235
H	H	H	Cl	Cl	254-255
H	H	4-Cl	Cl	Cl	255-257
H	H	4-CF ₃	Br	Br	>230
H	H	4-Cl	Cl	Br	262-263 (skilimas)
H	H	4-Cl	Br	Cl	250-258 (skilimas)
H	3-Cl	5-Cl	Cl	Cl	>230
H	3-Cl	4-Cl	Cl	Br	>230
2-Cl	4-Cl	5-F	Cl	Cl	207-210

7 PAVYZDYS

3-Nitro-2-fenilpirolas

5

10



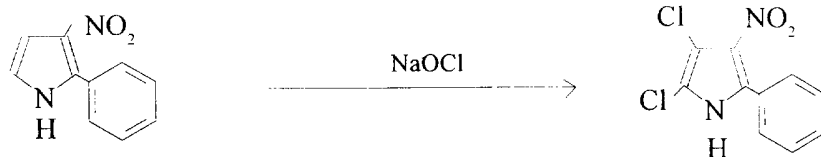
Alfa-nitroacetofenonas (5,7 g; 0,0345 mol) sumaišomas su 100 ml tolueno ir pridedama 9,6g (0,0345 mol) aminoacetaldehido dietilacetalio. Reagentai perkeliامي į 250 ml apvaliadugnę kolbą, turinčią Dino-Starko gaudyklę. Gaudyklė užpildoma 4A molekuliniiais tinkleliais ir mišinys kaitinamas 18 valandų su grįžtamu šaldytuvu. Pašalinus tolueną vakuumė, gaunamas 8,36g α-(2,2-di-

etoksietilenamino)- β -nitrostirolu (ruda alyva). Į šią alyvą pridedama 50 ml konc. druskos rūgšties. Sukant kolbą sukamaisiais judesiais, alyva pereina į geltoną suspensiją. Po 10 min. kieta medžiaga nufiltruojama, gaunama 2,48g geltonos kietos medžiagos. Perkristalinant iš eterio (etilacetato), gaunama 2-jų frakcijų produktas: 2,08g lyd.t. 190-192°C (31%).

IR, maks: (1485cm⁻¹ (NO₂), H-BMR (deuteruotas chloroformas/dimetilsulfoksidas) δ 6,73 (multipletas, 2H): δ 7,46 (multipletas, 5H).

8 PAVYZDYS

2,3-Dichlor-4-nitro-5-fenilpirolas



3-Nitro-2-fenilpirolo (1,56g; 0,0083 molio) mišinys su 60 ml dioksano atšaldoma vonioje su ledu, lašais pridedant 25,9g (0,0182 mol) parduodamo natrio hipochlorito. Po 45 min. maišymo, mišinys parūgštinamas konc. druskos rūgštimi. Pridedama vandens ir dietilo eterio. Sluoksniai atskiriami ir viršutinis organinis sluoksnis praplaunamas vandeniu, išdžiovinamas be vandens magnio sulfatu ir koncentruojamas vakuume, gaunama 2,21g geltonos kietos medžiagos.

Valant chromatografiškai, naudojant silikagelį ir nu-
plaunant nuo adsorbento, didėjant etilacetato/heksano
mišinio santykiams, po nugarinimo gaunama 0,77 g gel-
tonos kietos medžiagos (36%):

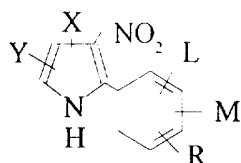
Lyd.t. 190-190,5°C;

Analizė: C₁₀H₆NO₂C₁₂

Išskaičiuota %: C-46,72 H-2,35 N-10,90

Rasta %: C-46,90 H-2,86 N-10,02

Pagal 7 ir 8 pavyzdžių, pateiktų anksčiau, procedūras, vienok naudojant reikiamu būdu pakeistą α -nitro-acetofenoną ir 2,2-di-(C₁-C₄)alkoksi)etilaminą gaunamas pakeistas [2,2-di(C₁-C₄alkoksi)etilamino]- β -nitrostirolas, kuris po to verčiamas 3-nitro-2-(pakeistas)fenilpirolu, apdorojant druskos rūgštimi, bromo vandenilio rūgštimi arba CF₃COOH. Tokiu būdu pagaminto pakeisto fenilpirolo reakcija su natrio hipochloritu dioksane duoda chloranalogus; o pakeisto fenilpirolo reakcija su bromu chloroforme duoda bromą turinčius analogus:



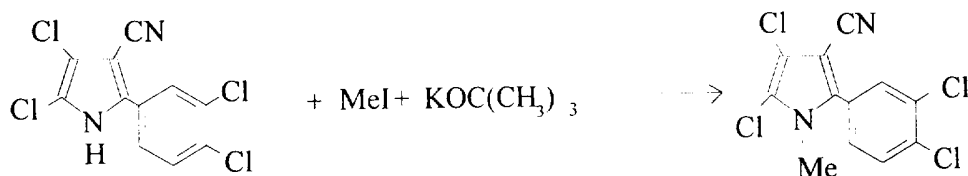
20

L	M	R	X	Y	Lyd.t., °C
H	H	H	Cl	Cl	190-190,5
H	4-Cl	H	Cl	Cl	214-215
H	4-Cl	H	Br	Br	203-204 (skilimas)
H	H	H	Br	Br	148,5-149
3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	Cl	219-220
H	4-Br	H	Cl	Cl	222-223 (skilimas)
H	H	4-CF ₃	Cl	Cl	166-168

9 PAVYZDYS

4,5-Dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-metil-pirol-3-karbonitrilas

5

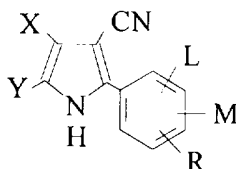


10 Į 2g 4,5-dichlor-2-(3,4-dichlor-fenil)pirol-3-karbonit-
rilo sausame tetrahidrofurane, kuris yra skaidrus rudas
tirpalas, 100 ml kolboje sudedama maišant 1 ekv. KO-But
(kalio butoksido), ir po keleto minučių gaunamas skaid-
rus tirpalas. Švirkštu pridedama 1 ekv. MeI (metil-
15 jodido) ir tirpalas šildomas su grįžtamu šaldytuvu
4 val.. Po to tirpalas paliekamas visai nakčiai, mai-
šomas kambario temperatūroje. Kitą dieną pridedama
50 ml vandens ir mišinys ekstrahuojamas 4x50 ml meti-
leno chlorido. Gautos organinės fazės sujungiamos, iš-
20 džiovinamos magnio sulfatu ir koncentruojamos. Gauta
kietesnė medžiaga išgryninama momentine (Flash) chro-
matografija ant silikagelio, naudojant pašalinimui nuo
adsorbento 50/50 etilacetatą/heksaną. Tai duoda 1,80g
baltos kietos medžiagos. Išeiga=86%. Lyd.t.=154-156°C.

25

Pagal nurodytą aukščiau procedūrą, vienok, pakeičiant
fenil-pirol-3-karbonitrilą arba 3-nitro-2-(pakeistą)fe-
nilpirolą 4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-kar-
bonitrilu, gaunami junginiai, nurodyti toliau:

30

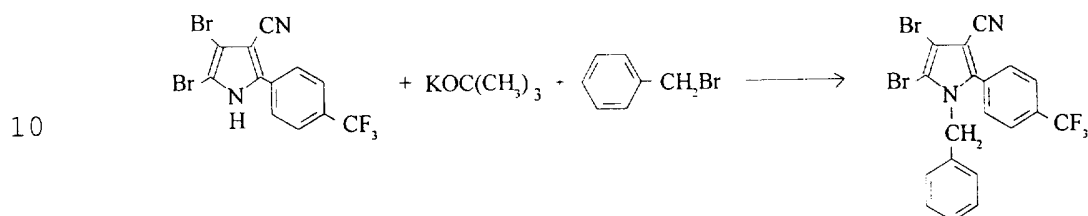


A	L	M	R	X	Y	Lyd.t., °C
CH ₃	H	H	4-Cl	Cl	Cl	152-153
C ₂ H ₅ OCH ₂	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	128-130

A	L	M	R	X	Y	Lyd.t., °C
C_2H_5	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	137-138
CH_3	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	154-156
CH_3	H	H	4-CF ₃	Br	Br	145-146
$C_6H_5CH_2$	H	H	4-CF ₃	Br	Br	145-147
$C_6H_5CH_2$	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	95-96
$CH_2=CH-CH_2$	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	69-70
$CH_2=CH-CH_2Cl$	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	147-148
CH_3SCH_2	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	
$C(CH_3)_3$	H	H	4-CF ₃	Cl	Cl	
CH_3	H	H	4-CF ₃	Cl	Cl	99-100
$CH_2SC_2H_5$	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	74-75
$C_2H_5OCH_2$	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	118-120
$C_2H_5OCH_2$	H	H	4-CF ₃	Cl	Cl	99-100
CH_3	H	H	4-OCH ₃	Br	Br	112-115
CH_3	H	H	4-Cl	Br	Br	197-201
$C_2H_5OCH_2$	H	H	4-OCF ₃	Cl	Cl	46-47
CH_3	H	H	4-OCF ₃	Cl	Cl	72-73
$C_6H_5CH_2$	H	H	4-OCF ₃	Cl	Cl	aliejus
$C_2H_5OCH_2$	H	H	4-Cl	Cl	Cl	
$HOCH_2CH_2$	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	143-145
CN	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	251-252
$C_6H_5CH_2OCH_2$	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	88-89
$Cl-O-CH_3$	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	118-120
$HC\equiv C-CH_2$	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	115-116
CH_3	H	H	4-Cl	Br	CF ₃	126-129
$C_2H_5OCH_2$	H	H	4-Cl	Br	CF ₃	91-92
$C_2H_5OCH_2$	H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	118-120

A	L	M	R	X	Y	Lyd.t., °C
C ₂ H ₅ OCH ₂	H	H	4-Cl	Br	Br	104-105
C ₂ H ₅ CH ₂	H	H	4-Cl	Br	Br	81-82
CH ₃	H	H	4-Cl	Br	Br	197-201
CN	H	H	4-CF ₃	Cl	Cl	138-139
C ₂ H ₅ OCH ₂	H	H	4-CF ₃	Br	CF ₃	104-105
C ₂ H ₅ OCH ₂	H	H	4-CF ₃	H	CF ₃	76-77
C ₂ H ₅ OCH ₂	H	3-Cl	4-Cl	Br	CF ₃	80-81

10 PAVYZDYS

5 **1-Benzil-4,5-dibrom-2-(α, α, α-trifluor-p-toluil)pirol-2-karbonitrilas**

15 100 ml talpos kolboje 1,5g 4,5-dibrom-2-(α, α, α-tri-
fluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilo sumaišoma su 50 ml
tetrahidrofurano, o tai duoda skaidrų tamsų tirpalą.
Maišant, pridedama 1 ekvivalentas kalio butoksido. Po
keleto minučių tirpalas pasidaro skaidrus. Benzil-
20 bromidas (0,65g) pridedamas švirkštu. Mišinys visą nak-
tį kaitinamas su grįžtamu šaldytuvu. Kitą dieną plo-
nasluoksne chromatografija (50/50 etiloacetatas/hek-
sanas) parodė abiejų pradinių medžiagų ir produkto
buvimą. Reakcijos mišinys apdorojamas tokiu būdu: pri-
25 dedama 50 ml vandens ir mišinys ekstrahuojamas 4x50 ml
metilenchlorido. Organinės fazės sumaišomos ir praplau-

namos 4x50 ml 10%-nio vandeninio natrio hidroksido tirpalo. Organinė fazė išdžiovinama magnio sulfatu ir nugarinama. Tai duoda rudą kietą medžiagą, kuri kristalinama iš etilacetato su heksanu.

5

Išeiga=0,75g=40,7%.

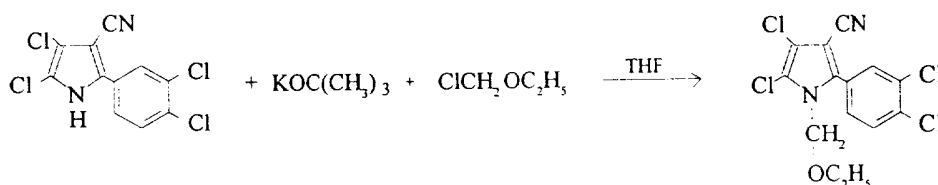
Lyd.t.=145-147°C (skilimas)

11 PAVYZDYS

10

4,5-Dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-(etoksimetil)pirol-3-karbonitrilas

15



20

4,5-Dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilo pavyzdys (1,0 g; 0,003 mol) ištirpinama 10 ml sauso tetrahidrofurano. Į šį tirpalą pridedama kalio tetra-butoksido (0,37 g; 0,0033 mol), o po to chlormetilo etilo eteris (0,312 g, 0,0033 mol). Mišinys maišomas apie 1 val. kambario temperatūroje, po to išpilamas į didelį vandens tūrį, išsodinanti produktą į nuosėdas. Balta kietą medžiaga surenkama ir išdžiovinama; gaunama 1,0g (91%), lyd.t. 128-130°C.

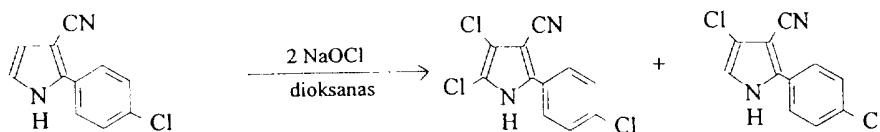
25

30

12 PAVYZDYS

2-Chlor-3-ciano-2-(p-chlorfenil)pirolas

35

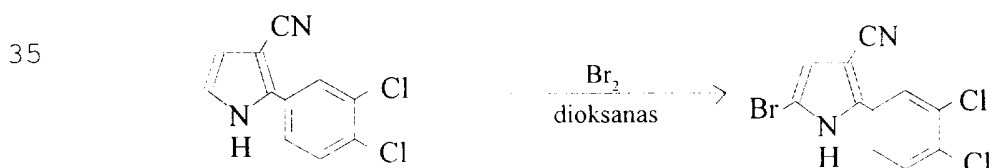


I maišomą magnetiniu maišikliu 17,87g (88,2 mmol; 1,00 ekvivalentas) 2-(p-chlorfenil)-3-cianopirolo tirpalą 20°C temperatūroje 800 ml dioksano lašais per 30 min. pridedama 250,15g (176,4 mmol; 2,00 ekvivalentai, 5,25 masės %) natrio hipochlorito. Papildomai 30 min. pamaišius kambario temperatūroje, reakcijos tirpalas išpilamas į 2200 ml vandens. Gautas mišinys filtruojamas vakuume, gaunama nedidelis kiekis juodos kietos medžiagos. Filtratas parūgštinamas iki pH 2 konc. druskos rūgštimi, gaunama ruda kieta medžiaga. Ši kieta medžiaga nufiltruojama vakuume ir surinktos kietos medžiagos praplaunamos vandeniu, gaunama 22,41 g rudos kietos medžiagos. Ši kieta medžiaga apdorojama 100 ml 5%-nio vandeninio natrio hidroksido tirpalo pagrindinės masės ištirpinimui, liekant nedideliame neištirpusios juodos kietos medžiagos kiekiui. Ši juoda kieta medžiaga, ištirpinta 100 ml etilacetato, praplaunama kiekvieną kartą po 75 ml 5%-nio vandeninio natrio hidroksido tirpalo, vandens ir sotaus vandeninio natrio chlorido tirpalu. Etilacetatinis sluoksnis džiovinamas (magnio sulfatas), apdorojamas aktyvuota anglimi, filtruojamas, po to garinamas vakuume besisukančiam garintuve, gaunama 1,10g (5,3 % išeiga) oranžiškai rudos kietos medžiagos. Ši kieta medžiaga perkristalinama iš etilacetato su chloroformo mišiniu, gaunama 0,51g (2,5 % išeiga) ne visai baltos kietos medžiagos - 4-chlor-3-cian-(p-chlorfenil)pirolo.

Lyd.t. 251-253°C.

13 PAVYZDYS

5-Brom-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilo gavimas



2-(3,4-Dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilo (2,0 g; 0,008 mol) pavyzdys ištirpinamas 100 ml dioksano šildant iki 40-50°C. Po to tirpalas atšaldomas iki 30°C ir pridedamas bromas (1,3 g; 0,008 mmol). Po 1 valandos maišymo kambario temperatūroje, tirpalas išpilamas į vandenį ir gaunama pilka medžiaga (2,2 g, 88%).

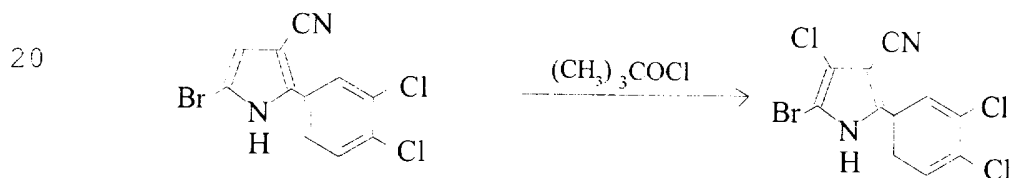
Lyd.t. 233-236°C, skilimas.

Analogišku būdu galima pagaminti 5-brom-2-(3,4-dichlor)-3-nitropirolą, išeinant iš 2-(3,4-dichlorfenil)-3-nitropirololo.

14 PAVYZDYS

15

5-Brom-4-chlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilo gavimas



25 5-Brom-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilo pavyzdys (0,158g; 0,005 mol) ištirpinamas 5 ml tetrahidrofurano. Pridedama ekvivalentinis kiekis t-butylhipochlorito ir tirpalas maišomas visą naktį. Tirpalas išpilamas į vandenį ir surenkamos nuosėdos (0,052 g, 30%). Lyd.t. virš 275°C.

30

Analogišku būdu galima pagaminti ir 2-brom-3-chlor-5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirolą, išeinant iš 2-brom--5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirololo.

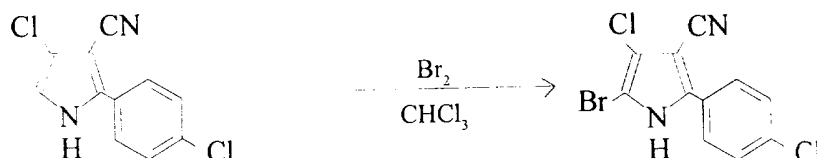
35

15 PAVYZDYS

5-Brom-4-chlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilo gavimas

5

10



15

20

I maišomą magnetiniu maišikliu 0,17 g (0,67 mol; 1,00 ekvivalentas) 4-chlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilo 22°C tirpalą 100 ml chloroformo lašais per 30 min. pridedama 0,20 ml (0,62 g; 3,88 mol; 5,79 ekvivalento) bromo 5 ml chloroformo. Pridedant, egzoterminė šiluma neišsiskiria. Po 3,25 valandos maišymo kambario temperatūroje, skaidrus raudonas reakcijos tirpalas išgarinamas vakuume, gaunama 0,28 g ne visai baltos kietos medžiagos. Ši kietą medžiagą sudrumsčia heksano mišinyje su metileno chloridu, po vakuuminio filtravimo gaunama 0,23 g ne visai baltos purios kietos medžiagos.

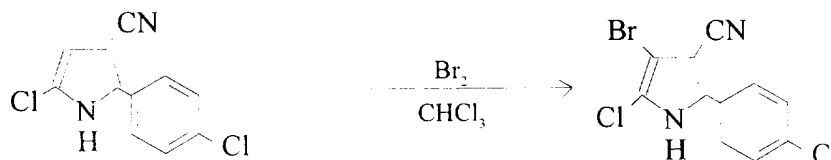
Lyd.t. 262-263°C, skilimas.

25

16 PAVYZDYS

5-Chlor-4-brom-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilo gavimas

30



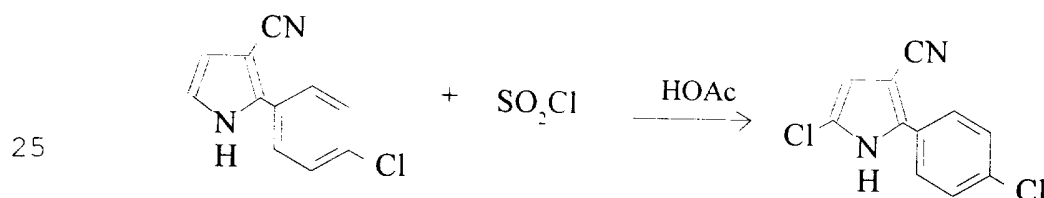
35

Į maišomą magnetiniu maišikliu 1,00 g (4,22 mmol; 1,00 ekvivalentas) 5-chlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilo tirpalą 45°C temperatūroje 300 ml chloroformo, lašais per 30 min. pridedama 0,40 ml (1,24 g; 7,76 mmol; 1,84 ekvivalento) bromo 25 ml chloroformo. Pridedant, egzoterminė šiluma neišsiskiria. Besibai-
giant pridedamai medžiagai, pradeda kristi į nuosėdas nedidelis kiekis kietos medžiagos. Po 19,5 valandos maišymo kambario temperatūroje, reakcijos mišinys išga-
rinamas vakuume, gaunama 1,49 g oranžiškai baltos kie-
tos medžiagos. Ši kieta medžiaga sudrumsčiama heksano su metilenchloridu mišinyje, o po vakuuminio filtra-
vimo, gaunama 1,33 g (100% išeiga) purios baltos kietos medžiagos.

15

Lyd.t. 250-258°C, skilimas.

17 PAVYZDYS

20 **5-Chlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilo gavimas**

Į maišomą magnetiniu maišikliu 2,40 g (11,8 mmol; 1,00 ekvivalentas) 2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilo tirpalą 35°C temperatūroje 65 ml ledinės acto rūgšties, lašais švirkštu per 5 min. pridedama 0,75 ml (1,26 g; 9,35 mmol; 0,79 ekvivalento) sulfurilo chlorido. Apytiksliai po 5 min. pabaigus lašinimą, iš reakcijos tirpalo nusėda kieta medžiaga. Po 45 min. maišymo kambario temperatūroje, reakcijos mišinys filtruojamas ir su-
rinkta kieta medžiaga kruopščiai perplaunama šalta acto rūgštimi. Gaunama 2,08g (74% išeiga pagal nevalytą pro-

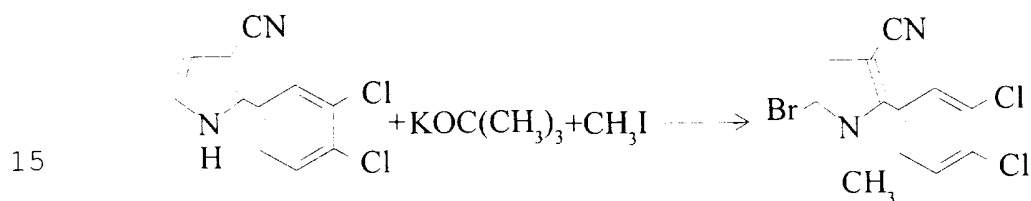
35

dukta) ne visai baltos kietos medžiagos. Ši medžiaga perkristalinama iš 75 ml karštos acto rūgšties, gaunama 1,63 g (58% išeiga) 97 % grynumo laipsnio produkto.

5 Lyd.t. 258,5-261°C.

18 PAVYZDYS

10 **2-(3,4-Dichlorfenil)-1-metilpirol-3-karbonitrilo gavi-**
mas



100 ml kolboje ištirpinama 2,0 g 2-(3,4-dichlorfe-
nil)pirol-4-karbonitrilo 50 ml sauso tetrahidrofurano
20 ir pridedama 1 ekvivalentas kalio t-butilato. Gaunamas
šiek tiek drumstas tirpalas. Tada į mišinį pridedama
pipete 1 ekvivalentas metiljodido. Mišinio spalva sil-
pnai pašviesėja. Prie kolbos prijungiamas džiovavimo
vamzdelis ir paliekama maišant aplinkos temperatūroje
25 visai nakčiai.

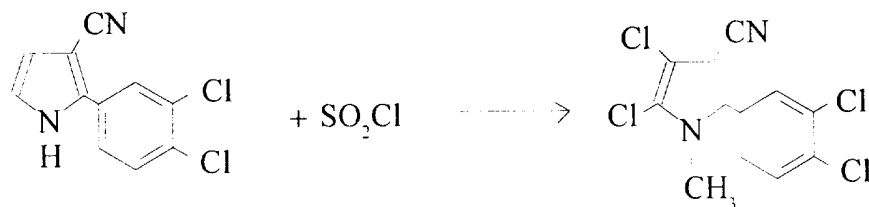
Kitą rytą kolboje atsiranda nedidelis kiekis silpnai
nudažytų nuosėdų. Tada pridedama 50 ml vandens ir tir-
palas nuskaidreėja, kol nusėda iš tirpalo kieta me-
30 džiaga. Ši kieta medžiaga nufiltruojama iš tirpalo ir
palyginama su pradine medžiaga plonasluoksnės chromato-
grafijos būdu (25% etilo acetatas/heksane). Paminėta
kieta medžiaga džiovinama vakuuminėje džiovavimo spin-
toje 50°C per visą naktį. Gaunama 1,31g produkto (62%
35 išeiga).

Lyd.t. 140-142°C.

19 PAVYZDYS

4,5-Dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-metilpirol-3-karbonitrilo gavimas

5



10

50 ml apvaliadugnėje kolboje sumaišoma 0,5g 2-(3,4-dichlorfenil)-1-metilpirol-3-karbonitrilo su 35 ml ledinės acto rūgšties. Mišinys lengvai pakaitinamas šiluminio spinduliuotuvu "Fen", kad ištirptų visas pirolas.

15

I šį skaidrų tirpalą pipete pridedama 2 ekvivalentai sulfurilo chlorido. Tirpalas maišomas ir paliekamas kambario temperatūroje 12 valandų. Po 12 val. tirpalas išpilamas į 50 ml vandens, atsiranda baltos nuosėdos. Jos nufiltruojamos ir džiovinamos vakuuminėje spintoje 50°C 3 valandas.

20

Gauta kieta medžiaga pagal plonasluoksnės chromatografijos (25% etilacetatas/heksane) ir infraraudonos spektrinės analizės duomenis yra identiška 9 pavyzdžio produktui. Produkto išeiga 0,36g (56%).

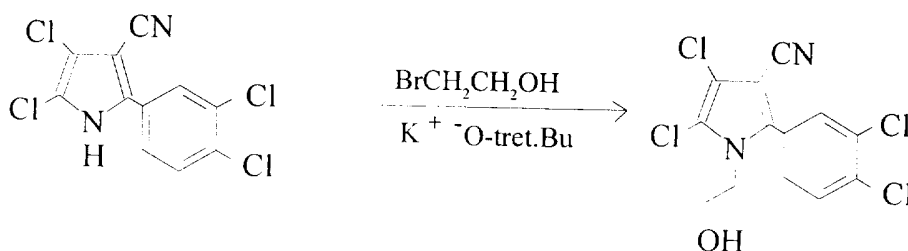
25

20 PAVYZDYS

30

4,5-Dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-(2-oksietil)pirol-2-karbonitrilo gavimas

35



Į maišomą 2,0g (6,5 mmol) 4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilo ir 0,88g (7,8 mmol) kalio tretbutilato mišinį 50 ml dioksano ir šildomą su grįžtamu šaldytuvu, pridedama 0,98g (7,8 mmol) brometanolio. Mišinys su grįžtamu šaldytuvu maišomas 12 val., atšaldomas, praskiedžiamas 50 ml vandens ir ekstrahuojamas keletą kartų chloroformu. Sujungti chloroformo ekstraktai išdžiovinami magnio sulfatu ir koncentruojama vakuume, kol lieka kieta medžiaga. Iš šios kietos medžiagos, ją pakaitinus ir ištirpinus etilacetate, atšaldžius, į nuosėdas iškrenta didelė pradinio pirola dalis. Filtrato koncentravimas ir likusios kietos medžiagos perkristalinimas iš 20% etilacetato heksane, duoda 0,31g baltos kietos medžiagos. Lyd. t. 143-145°C; IR analizė (5077A).

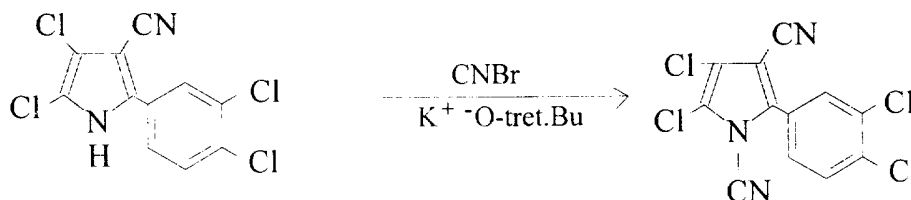
Analizė: $C_{16}H_{23}NO_4$

Išskaičiuota, %: C-44,57 H-2,29 N-8,00 Cl-40,57

Rasta, %: C-44,77 H-2,29 N-8,06 Cl-40,14
(AgM 33139)

21 PAVYZDYS

4,5-Dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-1,3-dikarbonitrilo gavimas



Kalio t-butylatas (617 mg, 55 mmol) porcijomis pridedamas į 3-ciano-4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirolą (1,52 g; 5 mmol) tirpalą bevandeniame tetrahid-

rofurane (20 ml). Po 30 min. pridedamas cianbromido (583 mg, 5,5 mmol) tirpalas tetrahidrofurane (1 ml). Reakcijos mišinys laikomas kambario temperatūroje visą
 5 naktį. Tirpiklis pašalinamas sukamame garintuve. Liekana apdorojama vandeniu ir ekstrahuojama etilacetatu. Organinis sluoksnis praplaunamas vandeniu ir sočiu natrio chlorido tirpalu, toliau išdžiovinamas magnio sulfatu. Išgarinimas ir liekanos kristalizavimas iš etilacetato, duoda baltus kristalus (1,07g);

10

Lyd.t. 250,5-252,0°C; infraraudonas spektras (nujolas) 2255,2245 cm^{-1} (CN);

15

^{13}C -BMR (dimetilsulfoksidas- d_6) δ 102,7 (N-CN); δ 113,7 (3-CN); masės spektras 331,9 (M+1).

Analizė: $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_4\text{N}_3$ (M.m. 330,99):

Išskaičiuota, %: C-43,54 H-0,91 N-12,70 Cl-42,85

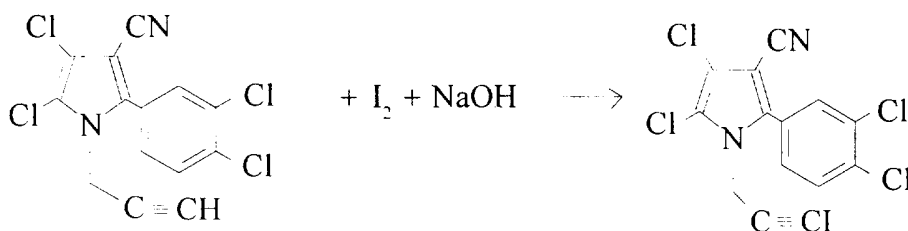
Rasta, %: C-43,62 H-0,93 N-12,63 Cl-41,95

20

22 PAVYZDYS

4,5-Dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-(3-jod-2-propinil)pirol-3-karbonitrilo gavimas

25



30

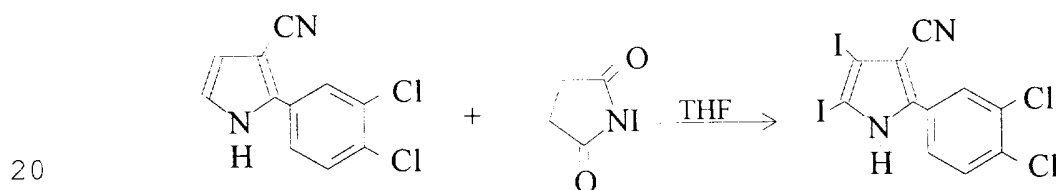
I maišomą 1,19 g (5,5 mmol) 4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-(2-propinil)pirol-3-karbonitrilo mišinį 500 ml metanolio pridedama 69 ml 10% vandeninio natrio hidrok-

5 sido tirpalo. Po to 0,70g (2,7 mmol) jodo. Mišinys
maišomas 12 valandų, po to parūgštinamas ir pra-
skiedžiamas 200 ml vandens. Iškritę į nuosėdas kietos
medžiagos surenkamos ir perkristalinamos iš metanolio,
gaunama 0,51g baltų kristalų. Lyd.t. 115-116°C.

10 Ši reakcija pagal šį išradimą taip pat tinkama bet
kokių pakeistų III, IV, V, VI arba VII formulių al-
kinilarilpirolų pavertimui N-pakeistais 3-jod-2-pro-
pinilarilpirolais pagal paminėtą išradimą.

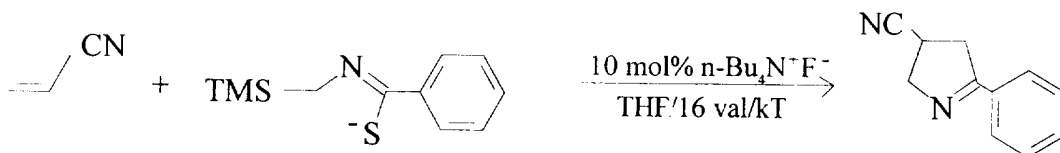
23 PAVYZDYS

15 2-(3,4-Dichlorfenil)-4,5-dijodpirol-3-karbonitrilo ga- vimas



25 Gintaro rūgšties N-jodimidaz (5,7 g; 0,0254 mol) lėtai
pridedamas į 2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilo
(3,0 g; 0,0127 mol) tirpalą 100 ml tetrahidrofurano.
Reakcijos mišinys maišomas keletą valandų 25°C tem-
peratūroje, kol plonasluoksnė chromatografija (silika-
gelis; 100:100:1 eteris: petrolio eteris: acto rūgštis)
neparodo baigties. Mišinys išgarinamas vakuume, gaunama
30 liekana, turinti pirolą ir gintaro rūgšties imidą; ne-
valyta kieta medžiaga ištirpinama 500 ml eterio ir
suplakama su 50x400 ml vandens, gintaro rūgšties imido
pašalinimui. Eterinis sluoksnis išdžiovinamas natrio
sulfatu ir išgarinamas vakuume, lieka 2,0 g (32,3%)
35 pilkai rudos kietos medžiagos su lyd.t. virš 230°C
(lekia purpuriniai garai).

24 PAVYZDYS

2-Fenil-1-pirolin-4-karbonitrilo gavimas

15 Akrilonitrilo (0,65 ml; 0,01 mol) ir N-(trimetil-silil)metil-S-metilbenzentioimidato (2,4 g; 0,01 mol) tirpalas tetrahidrofurane (100 ml) atšaldomas iki minus 5°C acetono su ledu vonioje. Pučiant azotą, lašais per 30 min. pridedamas tetrabutilamonio fluorida (1,0 ml 1N tirpalas tetrahidrofurane) ir tetrahidrofurano (20 ml) tirpalas. Tirpalas dar 30 min. maišomas minus 5°C, po to palaipsniui sušyla iki aplinkos temperatūros. Maišoma dar 18 valandų, po to vėl leidžiama sušilti iki aplinkos temperatūros. Po 18 valandų tirpiklis pašalinamas, sumažinus slėgį. Liekanos paskirstomos tarp eterio ir vandens, ir vandeninis sluoksnis perplaunamas vandeniu, po to sočiu natrio chlorido tirpalu. Tirpalas džiovinamas magnio sulfatu. Filtratui atšalus, nusėda 25 ne visai balta kieta medžiaga (1,2 g; 70% nuo teorinės išeigos). Spektrinės šios medžiagos charakteristikos identiškos aprašytoms (J. Org. Chem. 52,2523 (1987)).

Analizė: C₁₁H₁₀N₂

30 Išskaičiuota, %: C-77,65 H-5,88 N-16,47

Rasta, %: C-77,55 H-5,83 N-16,39

Lyd.t.=95-97°C.

25 PAVYZDYS

2-Fenil-pirol-4-karbonitrilo gavimas

Pučiant azotą, 2,3-dichlor-5,6-diciano-1,4-benzochi-
nonas (0,23g ; 0,001 mol) ir 2-fenil-1-pirolin-4-kar-
bonitrilas (0,17 g; 0,001 mol) ištirpinami 1,2-di-
15 metoksietane (13 ml), susidarant skaidriam oranžiniam
tirpalui. Pridedama piridino (0,08 ml; 0,01 mol) vien-
kartinė porcija, tirpalas silpnai išyla (maždaug iki
28°C) dėl egzoterminės reakcijos šilumos ir iš karto
susidaro žalsvai pilkos nuosėdos. Suspensija kambario
20 temperatūroje maišoma 18 val., per tą laiką išgaruoja
didelė dalis tirpiklio. Ruda pusiau kieta liekana pa-
skirstoma tarp eterio ir pusiau sotaus natrio karbonato
tirpalo. Raudonai-rudas vandeninis sluoksnis du kartus
ekstrahuojamas eteriu ir sujungti eterio sluoksniai
25 perplaunami šviežiu vandeniu, po to sočiu natrio chlo-
rido tirpalu. Išdžiovinus magnio sulfatu, tirpiklis pa-
šalinamas sumažintame slėgyje, gaunama balta pusiau
kieta medžiaga. Ši medžiaga perkristalinama iš etilen-
dichlorido (DARKO apdorojimai), gaunami blyškiai vio-
30 letiniai kristalai (0,1 g).

Identiškas produktas gaunamas tiesiogiai per 1 pakopą,
kondensuojant α -chlorakrilo nitrilo ir N-(trimetil-
silil)-metil-S-metilbenzentionimidatą, naudojant tetra-
35 butilamonio fluoridą kaip katalizatorių (analogiškai 2-
fenil-1-pirolin-4-nitrilo gaminimui, kaip aprašyta anks-
čiau).

Analizė: $C_{11}H_4N_2$

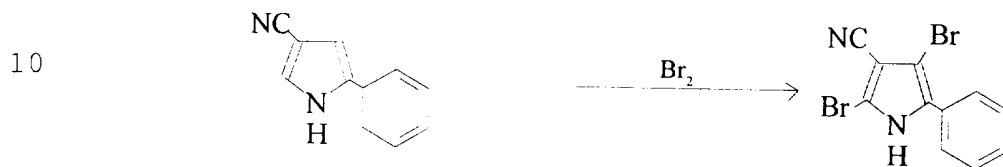
Išskaičiuota, %: C-78,57 H-4,76 N-16,67

Rasta, %: C-78,65 H-4,70 N-16,43

Lyd.t.=156-158°C.

5 26 PAVYZDYS

2,4-Dibrom-5-fenil-pirol-3-karbonitrilo gavimas



15 Pučiant azotą, bromo (0,6 ml; 0,012 mol) tirpalas chloro-
 forme (5 ml) lašais per 20 min. pridedamas į maišomą
 2-fenil-pirol-4-karbonitrilo (0,84 g; 0,05 mol) chloro-
 forme (20 ml) tirpalą. Gautas tirpalas maišomas 18 val.
 kambario temperatūroje, tirpiklis pašalinamas, suma-
 žinus slėgį, gaunama kieta medžiaga, kuri perkris-
 talinama iš etilendichlorido (apdorojimas ACO). Gauna-
 mas norimas produktas (0,6g), lyd.t.=239-242°C.

Analizė: $C_{11}H_6Br_2N_2$

Išskaičiuota, %: C-40,49 H-8,4 Br-49,08 N-8,59

Rasta, %: C-39,88 H-8,7 Br-48,81 N-8,48

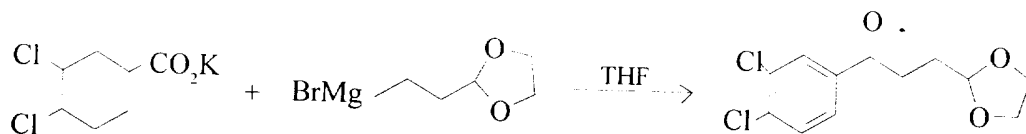
25

Pagal 24, 25 ir 26 pavyzdžiuose išdėstytus būdus taip
 pat gaunamas 2,4-dibrom-5-(p-chlorfenil)pirol-3-karbo-
 nitrilas, Lyd.t.=270-272°C, skilimas.

30

27 PAVYZDYS

**3',4'-Dichlor-3-(1,3-dioksolan-2-il)propiofenono gavi-
 mas**

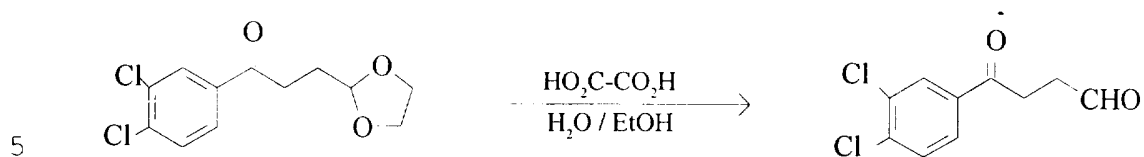


5

I intensyviai maišomą metalinio magnio (0,64 g, 26 mmol) drožlių 10 ml tetrahidrofurano mišinį 25°C 100 ml tri-
gurklėje apvaliadugnėje kolboje, turinčioje termometrą,
10 60 ml lašinimo piltuvą ir vamzdelį azoto padavimui, pridedamas lašinant 2-(2-brometil)-1,3-dioksalanas (4,7 g, 26 mmol) 40 ml tetrahidrofurano. Lašinimo greitis pa-
renkamas toks, kad temperatūra būtų žemesnė nei 50°C. Po to reakcijos mišinys maišomas 1 valandą 25°C tem-
15 peratūroje. 120 ml tetrahidrofurano sumaišoma su kalio 3,4-dichlorbenzoatu (5,0 g, 22 mmol) po azoto sluoks-
niu. Po to Grinjaro tirpalas greitai nudekantuojamas nuo nesureagavusių magnio drožlių ir greitai su-
lašinamas į maišomą kalio benzoato suspensiją. Po to
20 reakcijos mišinys maišomas 24 val. 25°C temperatūroje. Į reakcijos mišinį pridedama 50 ml dietilo eterio ir 15 ml 3N druskos rūgšties, ir druskos atskiriamos. Or-
ganinis sluoksnis perplaunamas sočiu vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu, kad terpė pasidarytų neutrali, o
25 po to vieną kartą perplaunama 10 ml druskos tirpalo. Džiovinimas natrio sulfatu ir garinimas besisukančiu garintuvu, duoda pusiau kietą medžiagą, kuri chroma-
tografuojama per silikagelį, naudojant 3:1 hek-
są:etilacetatą adsorbuotos medžiagos išstūmimui, o tai
30 duoda keto-acetalį (4,3 g; 60%) - baltą kietą medžiagą, lyd.t. 115-117°C.

28 PAVYZDYS

35 **3-(3,4-Dichlorbenzoil)propionaldehido gavimas**

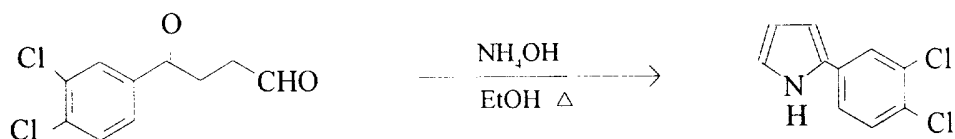


10 g (26 mmol) 3', 4'-dichlor-3-(1,3-dioksolan-2-il)-propiofenono pridedama į 30 ml 0,2 M rūgštynių rūgšties (gautos, tirpinant 0,9 g rūgštynių rūgšties dihidrato 30 ml vandens) ir 5 ml etanolio. Mišinys su grįžtamu šaldytuvu šildomas vieną valandą, po to leidžiama atšalti. Didelė etanolio dalis išgarinama besisukančiu garintuvu; pridedama 100 ml dietilo eterio, po to 20 ml sotaus natrio bikarbonato. Sluoksniai atskiriami ir organinė fazė išdžiovinama magnio sulfatu. Garinimas besisukančiame garintuve duoda geltoną klampią alyvą, kurią chromatografuojant ant silikagelio, naudojant 3:1 heksano ir etilacetato mišinį, gautas keto-aldehidas (6,3 g; 73%) - balta kieta medžiaga.

29 PAVYZDYS

2-(3,4-Dichlorfenil)pirolo gavimas

25



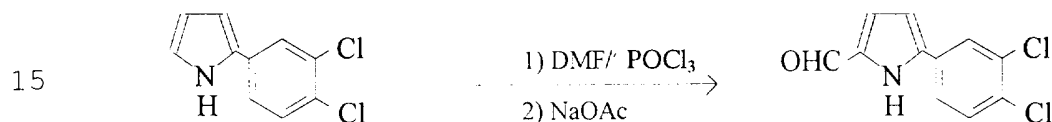
30

Į 3-(3,4-dichlorbenzoil)propionaldehido (6 g; 26 mmol) 60 ml absoliutaus etanolio suspensiją pridedama amonio acetato (4 g, 52 mmol). Reakcijos mišinys virinamas 20 min. su grįžtamu šaldytuvu ir leidžiama atšalti. Didelė etanolio dalis išgarinama besisukančiame garintuve

ir pridedama 200 ml 1:1 dichlormetano dietilo eterio, po to 50 ml vandens. Sluoksniai atskiriami ir organinė fazė išdžiovinama natrio sulfatu. Sukamasis išgarinimas duoda tamsiai rudą alyvą, kurią chromatografuojant per silikagelį ir naudojant pašalinimui nuo adsorbento 3:1 heksanų-etilacetatą, gaunamas pirolas (4,6 g; 83%) - šviesiai ruda kieta medžiaga, lyd.t. 49-51°C.

30 PAVYZDYS

10

5-(3,4-Dichlorfenil)pirol-2-karboksialdehido gavimas

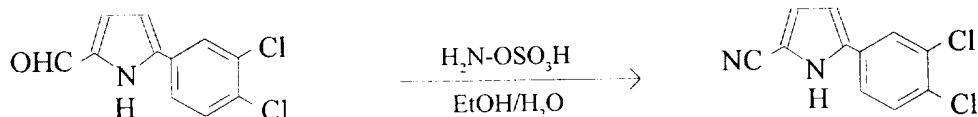
I 10 ml dimetilformamido, maišomo po azoto sluoksniu 50 ml talpos apvaliadugnėje kolboje švirkštu pridedama fosforo oksichlorido (0,6 ml; 6,5 mmol). Tirpalas sušyla ir tampa šviesiai geltonas. Jis maišomas 20 min., kol porcijomis sudedamas 2-(3,4-dichlorfenil)pirolas (1 g; 4,7 mmol).

25

Gauta šviesiai rudos spalvos suspensija 30 min., po to šildoma 40 min. iki 50°C. Į atšaldytą reakcijos mišinį pridedamas natrio acetato (10 g, 122 mmol) tirpalas 15 ml vandens. Mišinys maišomas 20 min. šviesiai rudos nuosėdos nufiltruojamos nuo reakcijos mišinio ir išdžiovinamos per 20 valandų ore, gaunamas pakankamai švarus aldehidas (1,1 g, 95%), lyd. t. aukščiau 200°C.

30

31 PAVYZDYS

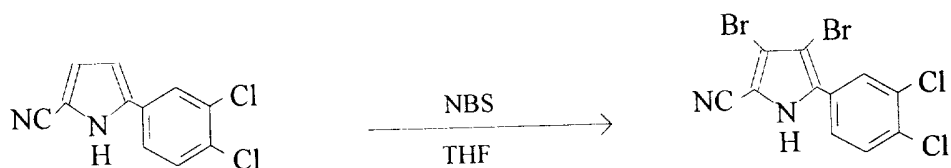
5-(3,4-Dichlorfenil)pirol-2-karbonitrilo gavimas

10

I 5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2-karboksaldehido (1,5 g; 6,2 mmol) suspensiją 20 ml vandens ir 20 ml etanolio pridedama hidroksilamin-O-sulforūgštis (0,7 g; 6,2 mmol). Reakcijos mišinys virinamas su grįžtamu šaldytuvu 1 valanda. Per šį laiką pasirodo pilkos nuosėdos. Atšaldžius, reakcijos mišinys filtruojamas, gaunamas iš esmės grynas nitrilas (1,5 g; 99%), kieta pilka medžiaga, lyd. t. 170-171°C.

20

32 PAVYZDYS

3,4-Dibrom-5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2-karbonitrilo gavimas

30

I 5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2-karbonitrilo (0,5 g; 2,1 mmol) 20 ml tetrahidrofurano po azoto sluoksniu pridedama porcijomis gintaro rūgšties N-bromimido (0,8 g; 4,2 mmol). Reakcijos mišinys 30 min. maišomas 25°C temperatūroje, po to pridedama 10 ml vandens ir 40 ml dietišilo eterio. Sluoksniai atskiriami ir organinis sluoksnis išdžiovinamas natrio sulfatu. Sukamasis garinimas

35

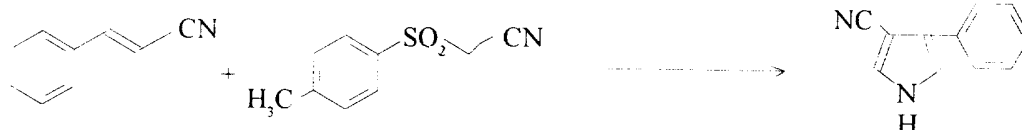
su po to einančiu chromatografavimu virš silikagelio, naudojant nuo adsorbento išstūmimui 3:1 heksaną-etilacetatą, duoda dibrompirolą (0.5 g, 60%) rudą kietą medžiagą, lyd. t. virš 250°C.

5

33 PAVYZDYS

4-Fenilpirol-3-karbonitrilo gavimas

10



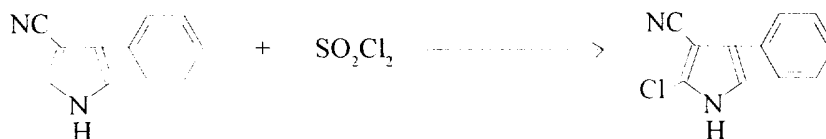
15 Į 5 g (39 mmol) gintaro rūgšties nitrolo ir 7,6 g (39 mmol) (p-toluilsulfonil)metilizocianido mišinio
35 ml dimetilsulfoksido ir 65 ml eterio per 20 min. pridedama natrio hidrido (1,11 g; 46 mmol) suspensijos
80 ml eterio. Reakcijos mišinys laikomas po azotu 1 va-
20 landą, po to praskiedžiama eteriu ir vandeniu. Eterinis sluoksnis atskiriamas, išdžiovinamas ant magnio sulfato ir koncentruojama vakuumė. Gautas aliejus chroma-
tografuojamas ant silikagelio, naudojant 1:1 chloro-
formą-etilacetatą, gaunama 2,5 g kreminės spalvos kietų
25 medžiagų. Perkristalinimas iš eterio su heksanu duoda 1,15 g medžiagos lyd. t. 123-125°C. Literatūra: Tetra-
hedron Letters, 5337 (1972), lyd. t. 128-129°C.

34 PAVYZDYS

30

2,5-Dichlor-4-fenilpirol-3-karbonitrilo gavimas

35



Į maišomą 0,66 g (3,9 mmol) 4-fenilpirol-3-karbonitrilo mišinį 20 ml sauso tetrahidrofurano, atšaldyto iki 6°C vonioje su ledu, švirkštu per 4 min. pridedama 0,66 ml (1,11 g; 8,2 mmol) sulfurilchlorido. Mišinys papildomai 5 45 min. laikomas 5-10°C temperatūroje, po to dar 30 min. maišoma, pašalinus vonią su ledu. Reakcijos mišinys išpilamas į 80 ml etilacetato ir 40 ml vandens. Organinė fazė atskiriama, perplaunama ir išdžiovinama natrio sulfatu. Filtravimas per trumpą kolonėlę, perskai- 10 lavimas etilacetatu, ir sujungtų filtratų koncentravimas vakuume duoda 0,95 g tamsios medžiagos. Perkristalinimas iš chloroformo duoda 0,42 g ne visai baltų kristalų, lyd. t. 195-196°C, skilimas.

15 Analizė: $C_{11}H_6Cl_2N_2$

Išskaičiuota, %: C-55,72 H-2,55 N-11,82 Cl-29,92

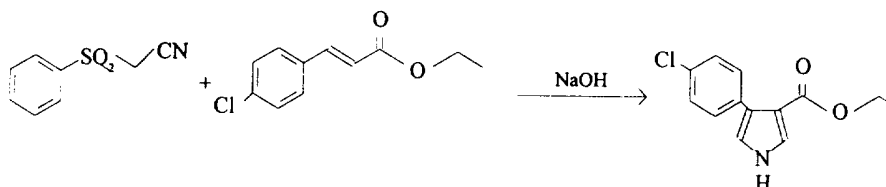
Rasta, %: C-55,66 H-2,65 N-11,69 Cl-29,97

Pagal 33 ir 34 pavyzdžių procedūras, gaunami kiti analogai. 2,6-dibrom-4-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilo 20 sintezė vykdoma pagal 33 pavyzdžio procedūrą, naudojant bromą dioksane, vietoj sulfurilo chlorido ir tetrahidrofurano.



R	X	Y	Lyd. t., °C
4-Cl	Cl	Cl	237-240 (skilimas)
4-CH ₃	Cl	Cl	103-206
4-Cl	Br	Br	>245

35 PAVYZDYS

Etil-4-(p-chlorfenil)pirol-3-karboksilato gavimas

Į 5,63 g 60% natrio hidrido suspensiją alyvoje ir 200 ml sauso eterio po azotu mišinį iš lašinimo piltuvo pridedant 23,5 g (122 mmol) p-chlorcynamato ir 19,4 g (122 mmol) p-toluilsulfonil)metilizocianido mišinys 180 ml eterio ir 80 ml dimetilsulfoksido tirpale. Kai šis pridėjimas trunka 20 minučių, iš grįžtamojo šaldytuvo, į mišinį silpnai laša kondensatas. Po papildomo 10 min. maišymo, mišinys praskiedžiamas 100 ml vandens. Mišinys 4 kartus ekstrahuojamas eteriu, po to džiovinamas magnio sulfatu, vėliau koncentruojamas vakuume. Gauta kieta medžiaga perkristalinama iš etilenchlorido, gaunama 7,8 g kristalų, lyd. t. 137-138°C.

25 Analizė: $C_{13}H_{12}ClNO_2$

Išskaičiuota, %: C-62,53 H-4,81 N-5,61 Cl-14,23

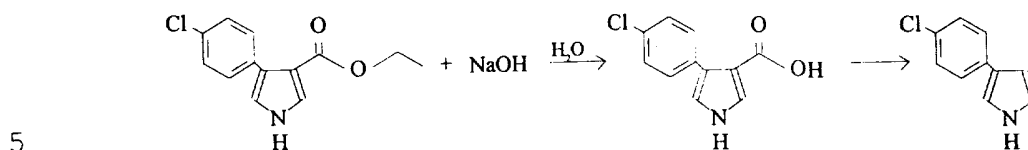
Rasta, %: C-61,31 H-5,12 N-5,32 Cl-14,57

Filtrato koncentravimas duoda papildomą neišvalyto esterio kiekį, kuris nukreipiamas į muilinimo pakopą.

30

36 PAVYZDYS

3-(p-Chlorfenil)pirolo gavimas



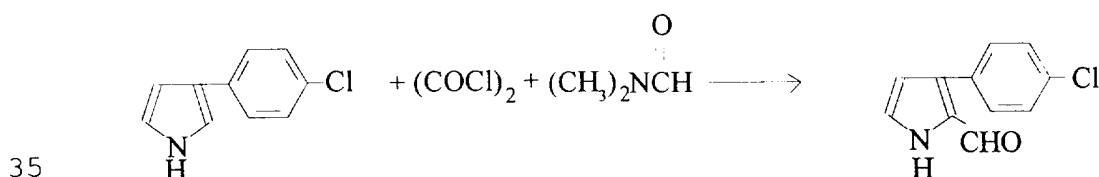
Nevalytas etil-4-(p-chlorfenil)pirol-3-karboksilato mišinys po perkristalinimo filtrato tirpalo ir išvalytas po pirmesnės pakopos produkto perkristalinimo, virinama su grįžtamu šaldytuvu 150 ml 10%-nio natrio hidroksido vandeniniu tirpalu 2,5 val. Mišinys atšaldomas, ekstrahuojamas eteriu ir parūgštinamas, gaunamos nuosėdos, kurios, surinkus ir išdžiovinus, sveria 11,6 g.

15 10,5 g rūgšties ir 100 ml etanolamino mišinys kaitinamas su grįžtamu šaldytuvu 3 val. Atšaldžius, mišinys išpilamas ant 400 ml ledo ir gautas mišinys ekstrahuojamas 4 kartus chloroformu. Chloroformo tirpalas, išdžiovinamas magnio sulfatu ir apdorojus aktyvuota anglimi, koncentruojamas vakuume, o tai duoda rudą kietą medžiagą.

25 Chromatografavimas ant silikagelio, naudojant 1:1 etilacetatą-heksaną, duoda 4,0 g baltos kietos medžiagos, lyd. t. 117-118°C.

37 PAVYZDYS

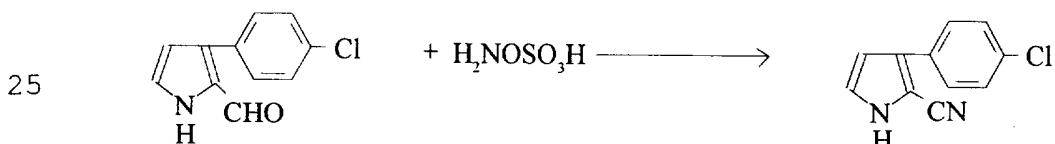
30 3-(p-(Chlorfenil)pirol-2-karboksaldehido gavimas



Į 0,86 g (12 mmol) dimetilformamido 10 ml dichloretano mišinį, laikomą po azotu ir šaldomą vonioje su ledu, pridedama per 25 min. 1,49 g (12 mmol) oksalilchlorido 10 ml dichloretano. Vonia su ledu pašalinama, mišinys
 5 papildomai maišomas 15 min. ir pakartotinai šaldomas vonioje su ledu. Į šį mišinį per 20 minučių pridedama 1,5 g (8,5 mmol) 3-(p-chlorfenil)pirolo 25 ml dichlor-etano. Vonia su ledu pašalinama ir po papildomo 30 min. maišymo, mišinys išpilamas į 50 ml ledinio vandens su
 10 6 ml 50% natrio hidroksido. Gautas mišinys ekstrahuojamas eteriu ir chloroformu. Sujungtas organinis mišinys išdžiovinamas virš magnio sulfato ir koncentruojamas vakuume. Gautos kietos medžiagos valymas chromatografija ant silikagelio, naudojant 1:1 etilacetatą:heksaną, duoda 0,63 g ne visai baltos kietos me-
 15 džiagos. Ji betarpiškai naudojama pavertimui iki 3-(p-chlorfenil)-pirol-2-karbonitrilo.

38 PAVYZDYS

20

3-(p-Chlorfenil)pirol-2-karbonitrilo gavimas

0,63 g (3,1 mmol) 3-(p-chlorfenil)pirol-2-karboksalde-
 30 hido 10 ml, vandens mišinys maišomas ir šaldomas ledu, laipsniškai pridedant 0,52 g (4,6 mmol) hidroksiamin-O-sulforūgšties 10 ml vandens. Įdėjus, vonia su ledu pašalinama ir mišinys kaitinamas 25 min.

35 Surinkta po atšaldymo gauta kieta medžiaga, pagal BMR duomenis, yra produkto ir pradinio aldehido mišinys. Šis mišinys tokiu pačiu būdu veikiamas papildomu 0,49 g

(4,2 mmol) hidroksilamin-O-sulforūgštis kiekiu 30 ml vandens. Mišinys atšaldomas, gautos kietos medžiagos surenkamos ir valomos chromatografija ant silikagelio, naudojant 1:1 etilacetatą:heksaną, o tai duoda 0,6 g rausvos kietos medžiagos, lyd. t. 114-115°C.

39 PAVYZDYS

4,5-Dibrom-3-(p-chlorfenil)pirol-2-karbonitrilo gavimas



I 0,40 g (2,0 mmol) 3-(p-chlorfenilpirol)-2-karbonitrilo mišinį 25 ml chloroformo pridedama 0,63 g (4,0 mmol) bromo. Po 20 min. susidarę nuosėdos surenkamos ir perkristalinamos iš etilacetato, o tai duoda 0,21 g rausvų kristalų, lyd. t. virš 250°C.

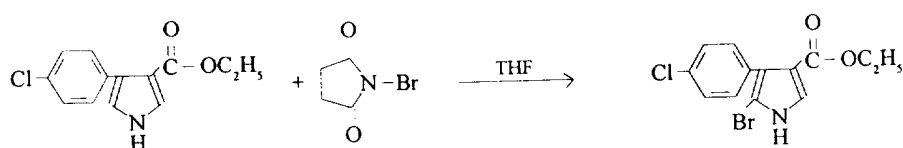
Analizė: $C_{11}H_5Br_2ClCN$

Išskaičiuota, %: C-36,62 H-1,39 Br-44,38 Cl-9,85 N-7,77

Rasta, %: C-36,92 H-1,32 Br-44,62 Cl-9,88 N-7,50

40 PAVYZDYS

Etil-5-brom-4-(p-chlorfenil)pirol-3-karboksilato gavimas



Etil-4-(p-chlorfenil)pirol-3-karboksilata (1,6 g; 0,00641 mol) ištirpina tetrahidrofurane (40 ml) ir N-gintaro rūgšties bromidas (1,14 g; 0,064 mol) pridamas mažomis porcijomis 25-28°C. Pabaigus pridėjimą, 5 tirpalas maišomas visą naktį kambario temperatūroje. Tirpalas koncentruojamas vakuumu ir kietos liekanos paskirstomos tarp vandens ir eterio. Eterinis sluoksnis atskiriamas ir išdžiovinamas ant magnio sulfato. Eterinio ekstrakto apdorojimas duoda 1,9 g (90 %) baltos 10 kietos medžiagos, kuri valoma, maišant su 80/20 heksano su etilacetatu mišiniu. Neištirpusi kieta medžiaga (1,3 g; 62 %) surenkama.

Lyd. t. 161-164°C.

15

Analizė: $C_{13}H_{11}BrClNO_2$

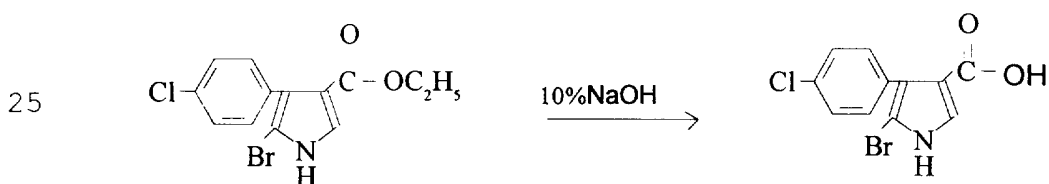
Išskaičiuota, %: C-47,50 H-3,34 N-4,26 Br-24,33 Cl-10,80

Rasta, %: C-47,39 H-3,38 N-4,12 Br-24,29 Cl-10,77

41 PAVYZDYS

20

5-Brom-4-(p-chlorfenil)pirol-3-karboksirūgšties gavimas

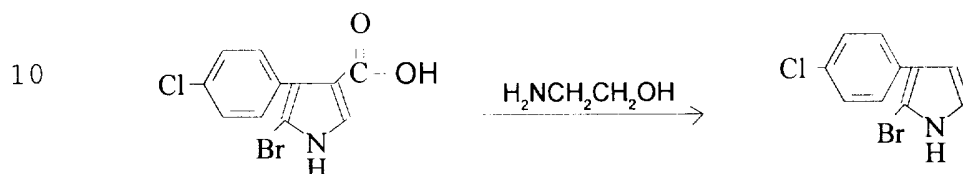


15 g 0,045 mol etil-5-brom-4-(p-chlorfenil)pirol-3- 30 karboksilato pridedama į 200 ml 10% natrio hidroksido, ir suspensija kaitinama su grįžtamu šaldytuvu. Po to, kai viskas bus ištirpę, mišinys šildomas su grįžtamu šaldytuvu papildomai 40 min. Mišinys atšaldomas, filtruojamas ir džiovinamas. Kieta medžiaga turi lyd. t.

virš 205°C ir BMR (d_6 -dimetilsulfoksidas), parodo pirolo protoną prie 7,52 m.d. (dubletas). Masės spektras taip pat sutapo su monobrominto junginio spektru.

5 42 PAVYZDYS

2-Brom-3-(p-chlorfenil)pirolo gavimas



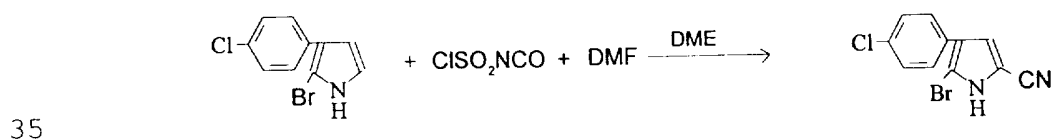
15 5-brom-4-(p-chlorfenil)pirol-3-karboksirūgštis (8,0 g; 0,026 mol) pridedama į amino etanolį (24 ml) ir suspensija palaipsniui šildoma iki 110-120°C ir laikoma šioje temperatūroje vieną val. Tirpalas atšaldomas, išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas eteriu. Eterinis ekstraktas pagal plonasluoksnės chromatografijos duomenis (75/25; heksanas/etilacetatas) parodė pagrindinę greitai judančią dėmę ir lėčiau judantį antraeilį komponentą. Apdorojus eteriu, gauna kietą tamsią medžiagą (4,0 g, 56 %), kuri yra 2-brom-3-(p-chlorfenil)pirolas, kuris betarpiškai naudojamas 5-brom-4-(p-chlorfenil)pirol-2-karbonitrilo pagaminimui.

20

25

43 PAVYZDYS

30 **5-Brom-4-(p-chlorfenil)pirol-2-karbonitrilo gavimas**



Šviežiai pagamintas 2-brom-3-(p-chlorfenil)pirolo (4,0 g; 0,015 mol) pavyzdys ištirpinamas sausame dimetoksietane (25 ml). Po to, palaikant temperatūrą žemesnę nei 25°C, pridedamas chlorsulfonilo izocianatas (3,08 g; 0,022 mol).
 5 Maišant visą naktį, tirpalas apdorojamas dimetilformamidu (6 ml) ir maišomas 3 val. Po to tirpalas išpilamas į vandenį, susidaro ruda kieta medžiaga (3,8 g, 90%). Kolonėlių chromatografija (80/20 heksanas/etilacetatas) duoda 1,4 g (33 %) baltos kietos medžiagos, lyd. t.
 10 202-204°C.

Analizė: $C_{11}H_6BrCl$

Išskaičiuota, %: C-46,90 H-2,13 N-9,95 Cl-12,61 Br-28,29

Rasta, %: C-47,20 H-2,09 N-9,80 Cl-12,36 Br-27,42

15 44 PAVYZDYS

3,5-Dibrom-4-(p-chlorfenil)pirol-2-karbonitrilo gavimas



25 5-Brom-4-(p-chlorfenil)pirol-2-karbonitrilo (2,2 g; 0,0078 mol) pavyzdys ištirpinamas 30 ml sauso dioksano. Tirpalas kaitinamas su bromu (1,3 g; 0,008 mol) dioksane (20 ml), po to visą naktį maišomas kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys išpilamas į vandenį, tuo metu iškrenta į nuosėdas oranžiniai-ruda kieta medžiaga
 30 (2,6 g; 92%). Dalis (1,6 g) išvaloma momentine chromatografija, naudojant 75/25 heksaną/etilacetatą, o tai duoda 0,8 g pilkos kietos medžiagos su lyd. t. 191-194°C.

Analizė: $C_{11}H_5BrCl_2N_2$

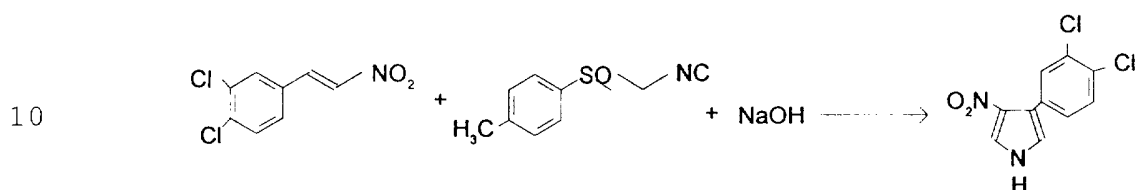
Išskaičiuota, %: C-36,61 H-1,38 N-7,76 Cl-9,84 Br-44,3

Rasta, %: C-37,46 H-1,25 N-7,41 Cl-9,53 Br-42,99

45 PAVYZDYS

5

3-(3,4-Dichlorfenil)-4-nitropirolas gavimas



15 Natrio hidridas (2,66 g 60% aliejinės suspensijos, praskalauta sausu eteriu; 66 mmol) suspenduojamas 150 ml sauso eterio. Į šį mišinį pridedama per 15 min. 12,0 g (5,5 mmol) 3,4-dichlor-β-nitrostirolas 10,8 g (5,5 mmol) (p-toluilsulfonil)metilizocianido 50 ml dimetilsulfoksido ir 150 ml eterio mišinys. Mišinys maišomas 1,5 va-

20 landos, praskiedžiamas 150-200 ml vandens, o taip pat ir eteriu. Eterinis sluoksnis atskiriamas, išdžiovinamas ant magnio sulfato ir koncentruojamas vakuume. Gautas (10,6 g) nevalytas produktas valomas chromatografiškai ant silikagelio, naudojant 4:1 chloroformo ir etilacetato mišinį; 7,2 g kietos medžiagos frakcijos

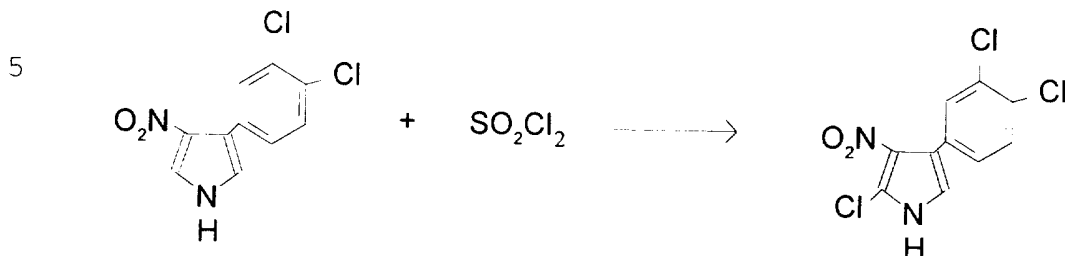
25 perkristalinama iš chloroformo-etilacetato-heksano, o tai duoda 3,0 g geltonos kietos medžiagos, lyd. t. 187-188°C, skilimas.

30 Analizė: $C_{10}H_6Cl_2N_2O_2$

Išskaičiuota, %: C-46,72 H-2,35 N-10,90

Rasta, %: C-46,96 H-2,60 N-9,77

46 PAVYZDYS

2,5-Dichlor-3-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirolas gavimas

10 Į 3-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirolas (2,5 g; 9,7 mmol) mišinį 200 ml chloroformo, pašildyto apytiksliai iki 40°C, per 1 minutę pridedama 2,95 g (22 mmol) sul-

15 furilo chlorido. Dar po 1 valandos mišinys praskiedžiamas 100 ml sotaus natrio bikarbonato tirpalo ir 300 ml eterio. Organinis sluoksnis atskiriamas ir iš-

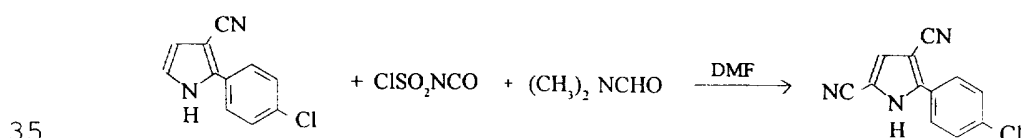
20 džiovinamas ant magnio sulfato. Sukoncentravus vakuume, lieka ruda kieta medžiaga, kuri chromatografuojama ant silikagelio, naudojant 4:1 chloroformą-etilacetatą. Oranžinės kietos medžiagos frakcija perkristalinama iš

chloroformo, po to pakartotinai chromatografuojama ant silikagelio, naudojant 4:1 chloroformą-etilacetatą, o tai duoda 0,36 g geltonos kietos medžiagos, lyd. t. 193-194°C.

25 Taip pat pagal pateiktus aukščiau 45 ir 46 pavyzdžių būdus gaminamas ir 2,5-dichlor-2-nitro-4-fenilpirolas, lyd. t. 193-194°C, skilimas.

47 PAVYZDYS

30

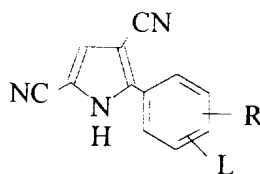
5-(p-Chlorfenil)pirol-3,4-dikarbonitrilo gavimas

2-p-Chlorfenil-3-cianpirolas (3,0 g; 0,015 mol) pavyz-

dys, pagamintas pagal 4 pavyzdžio būdą, ištirpinamas

50 ml sauso dimetoksietano. Į šį tirpalą pridedamas chlorsulfonilizocianatas (3,39 g; 0,024 mol). Pridėjimą lydi egzoterminė reakcija, todėl reikalingas koks nors šaldymas. Po 3 valandų maišymo kambario temperatūroje, pridedamas dimetilformamidas (6-7 ml) ir tirpalas maišomas dar 4 valandas. Tirpalas išpilamas į vandenį. Į nuosėdas iškrenta balta kieta medžiaga (3,4 g, 100%). Pavyzdys (1,0 g) valomas ištirpinant etilacetate ir leidžiant tirpalą per 60 ml pratekanti filtravimo piltuvą, užpildytą silikageliu. Filtratas koncentruojamas, gaunama 0,7 g baltos kietos medžiagos, lyd. t. 235-240°C.

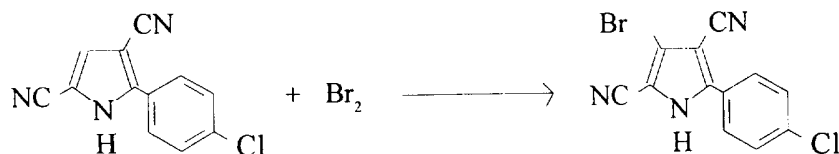
Pagal 47 pavyzdžio procedūrą, gaunami kiti analogai:



R	L	Lyd. t., °C
3-Cl	4-Cl	>225
H	4-OCF ₃	185-190
H	4-CF ₃	180-185

48 PAVYZDYS

3-Brom-5-(p-chlorfenil)pirol-3,4-dikarbonitrilo gavimas

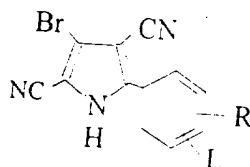


5-(p-Chlorfenil)pirol-2,4-dikarbonitrilo pavyzdys (1,0 g; 0,004 mol) ištirpinama 20 ml dioksano ir į tirpalą pridedama bromo (0,8 g; 0,003 mol dioksane (10 ml))

tirpalo. Tirpalas maišomas keletą valandų kambario temperatūroje, po to išpilama į vandenį, o tai lemia baltos kietos medžiagos nusėdimą (1,2 g, 100%). Kietos medžiagos lyd. t. virš 225° C. Pavyzdžio masės spektras turi vaizdą, sutampantį su norimos struktūros vaizdu.

Pagal 48 pavyzdyje aukščiau išdėstytą procedūrą gaminami kiti papildomi junginiai:

10



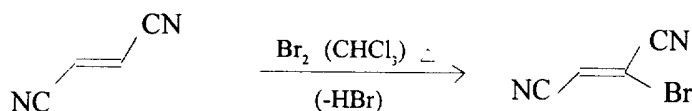
R	L	Lyd. t., °C
3-Cl	4-Cl	>250
H	4-OCF ₃	218-223
H	4-OCF ₃	239-241

15

49 PAVYZDYS

Bromfumaro nitrilo gavimas

20



25

Pučiant azotą, fumaronitrilas (15,6 g; 0,2 mol) chloroforme (150 ml) šildomas su grįžtamu šaldytuvu, gaunamas skaidrus tirpalas. Bromo tirpalas (5,3 mol; 0,2 mol) chloroforme (25 ml) lašais sudedamas per 30 min. Tirpalas laipsniškai praranda spalvą, be to skiriasi rūgštis (pagal indikatorinį pH popierėlį). Tirpalas su grįžtamu šaldytuvu dar šildomas 90 min. Per tą laiką dingsta didelė spalvos dalis. Tirpalas atšaldomas ir tirpiklis pašalinamas, sumažinus slėgį. Lieka gintaro

30

spalvos alyva (svoris apytiksliai teorinis bromfumaronitrilui).

5 Alyva perdistiliuojama (0,2 mm Hg stulpelio) pagal metodą "rutuliukas iki rutuliuko". Temperatūra palaikoma žemiau 120°C (virš šios temperatūros medžiaga greitai skyla). Gaunama pusiau kieta medžiaga, kuri pereina į vaškinę kietą gintaro spalvos medžiagą, lyd. t. 43-47°C.

10 Analizė: C₄HBrN

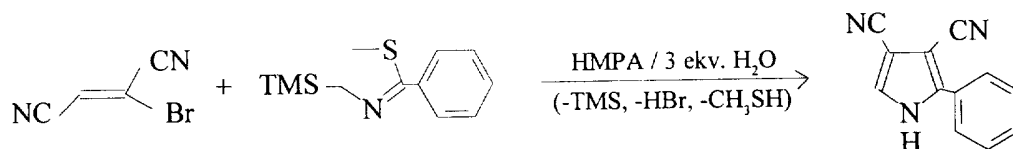
Išskaičiuota, %: C-30,57 H-0,64 N-17,83

Rasta, %: C-29,13 H-0,67 N-16,94

50 PAVYZDYS

2-Fenil-pirol-3,4-dikarbonitrilo gavimas

15



20

Prapučiant azotu, bromfumaronitrilo (4,7 g; 0,03 mol) tirpalas ir N-(trimetilsilil)metil-S-metil-benzen-tiimidatas (7,1 g; 0,03 mol) heksametilfosforamide (HMFA) maišomas kambario temperatūroje. Pridedama viena vandens porcija (1.6 ml; 0,09 mol), - praplaunama HMFA (10 ml). Tirpalas beveik iš karto sušyla dėl egzoterminės reakcijos. Temperatūra greitai pasiekia 100°C. Susidaręs tamsiai raudonas tirpalas maišomas aplinkos temperatūroje 20 valandų. Reakcijos mišinys išpilamas ant vandens su ledu mišinio. Susidaro dervos pavidalo medžiaga, kuri palaipsniui pereina į atskiras kietos truputį rudos spalvos daleles. Ši medžiaga surenkama filtruojant ir praplaunama šaltu vandeniu ir džiovinama ant filtro. Po papildomo džiovinimo (vakuuminė džio-

25

30

vinimo krosnis) 60°C medžiaga du kartus perkristalinama iš dichloretano (apdorojimas DARCO), gaunami balti milteliai.

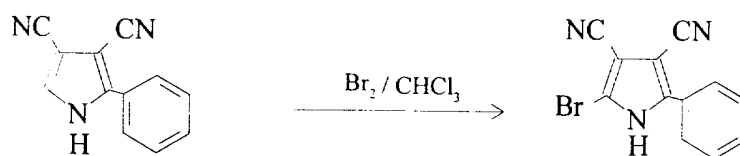
5 Analizė: $C_{12}H_7N_3$

Išskaičiuota, %: C-74,61 H-3,63 N-21,76

Rasta, %: C-74,45 H-3,84 N-21,61

51 PAVYZDYS

2-Brom-5-fenilpirol-3,4-dikarbonitrilo gavimas



Pučiant azotą, 2-fenil-pirol-3,4-dikarbonitrilas (1,4 g; 0,0075 mol) sudedamas į chloroformą (35 ml), ištirpinanti didžiąją dalį kietos medžiagos. Bromo (0,4 ml; 0,008 mol) tirpalas chloroforme (5 ml) sulašinamas per 20 min. Iš pradžių greitai dingsta spalva, bet prasidedant naujos kietos dervos tipo medžiagos nusėdimui, spalva išlieka. Po 30 min. maišymo kambario temperatūroje mišinys pradedamas kaitinti su grįžtamu šaldytuvu, o tai nulemia kietos medžiagos susidarymą, susidedančio iš žymiai didesnių atskirų gabalų. Po 90 min. kaitinimo su grįžtamu šaldytuvu reakcijos mišinys atšaldomas ir paaimama tam tikra dalis, analizuojama aukšto slėgio skystine chromatografija (HPLC). Gauta, kad apie 60 % pradinės medžiagos liko nepakitusi. Pridedama dar viena šviežio bromo porcija (0,2 ml; 0,004 mol), šildymas su grįžtamu šaldytuvu tęsiamas papildomai 45 min., po to tam tikroje dalyje lieka 10% pradinės medžiagos. Į šildomą su grįžtamu šaldytuvu suspensiją

pridedama kita šviežio bromo (0,2 ml; 0,004 mol) porcija ir kaitinimas su grįžtamu šaldytuvu tęsiamas dar 30 min. Suspensija atšaldoma ir maišoma 18 val. kambario temperatūroje. Tirpiklis pašalinamas sumažinus slėgį, o tai duoda žalsvą kietą medžiagą, kuri ekstrahuojama karštu chloroformu. Rezultate lieka tamsi medžiaga. Ekstraktas apdorojamas pagal DARCO būdą ir filtruojamas karštas. Iš skaidraus geltono filtrato pradeda skirtis baltos nuosėdos. Atšaldžius iki minus 10° C, balta kietą medžiaga surenkama filtruojant.

Analizė: C₁₂H₆BrN₃

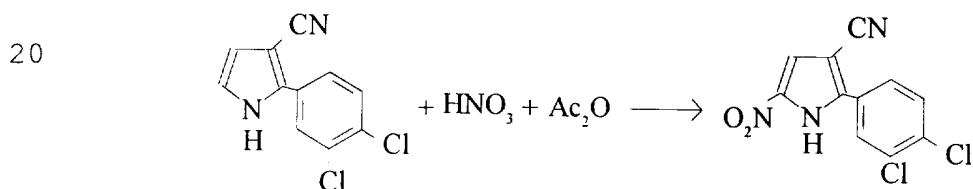
Išskaičiuota, %: C-52,94 H-2,21 N-15,44 Br-29,41

Rasta, %: C-51,64 H-2,35 N-14,91 Br-28,69

Lyd.t.=225-258°C.

52 PAVYZDYS

2-(3,4-Dichlorfenol)-5-nitropirol-3-karbonitrilo gavimas



25 2-(3,4-Dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas (3,0 g; 0,013 mol) pridedamas į acto rūgšties anhidrido (50 ml) ir 90%-nės azoto rūgšties (0,6 ml) mišinį, be to, išsiskiria visai nežymus egzoterminės šilumos kiekis. Mišinys lėtai pakaitinamas iki 39°C, po to laikoma 30-33°C temperatūroje, kol viskas pereina į tirpalą. Palaipsniui nusėda nauja kietą medžiaga. Mišinys maišomas nuo 2 iki 3 val. kambario temperatūroje, po to išpilamas į vandenį ant ledo, kad suskiltų acto rūgšties anhidridas. Po 1 valandos maišymo mišinys filtruojamas, surenkama

kieta medžiaga (2,9 g; 82%) ir išdžiovinama. Pašalinimui nuo adsorbento dalis medžiagos (1,5 g) išvaloma kolonėlių chromatografija, naudojant 75/25 hekšana/etilacetatą, gaunama 0,7 g geltonos kietos medžiagos su lyd.t. 228-231°C.

Analizė: $C_{11}H_5Cl_2N_3O_2$

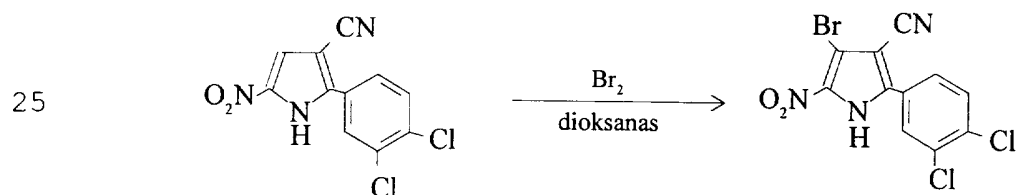
Išskaičiuota, %: C-46,80 H-1,77 N-14,89 Cl-25,17

Rasta, %: C-46,50 H-1,96 N-14,27 Cl-24,30

Pagal šią procedūrą, išeinant iš 2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilo, gaunamas 2-(chlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilas lyd.t. 201-206°C. Taip pat 2-(p-trifluormetilfenil)pirol-3-karbonitrilas duoda 2-(p-trifluormetilfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilą, pagal pateiktą aukščiau procedūrą. Šis junginys turi lydymosi temperatūrą 164-165°C.

53 PAVYZDYS

4-Brom-2-(3,4-dichlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilo gavimas



2-(3,4-Dichlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilas (0,5 g; 0,0017 mol) ištirpinamas sausame dioksane (10 ml). Į šį tirpalą pridedama bromo (0,28 g; 0,0017 mol) dioksane. Pamaišius visą naktį, tirpalas išpilamas į vandenį, o tuomet nusėda oranžiniai ruda kieta medžiaga (0,54 g,

88%). Perkristalinus iš acetonitrilo (5 ml) duoda 0,26 g oranžiniai rudos kietos medžiagos su lyd.t. 195-200°C.

Analizė: $C_{11}H_4BrClN_3O_2$

5

Išskaičiuota, %: C-36,57 H-1,10 N-11,63 Br-2,13 Cl-19,67

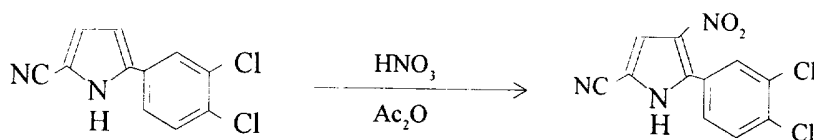
Rasta, %: C-36,46 H-1,29 N-11,50 Br-1,63 Cl-19,28

Pagal 53 pavyzdyje aukščiau pateiktą procedūrą, vienok išėinant iš 2-(p-chlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilo, gaunamas 4-brom-2-(p-chlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilas, lyd.t. 180-185°C.

10

54 PAVYZDYS

15 **5-(3,4-Dichlorfenil)-4-nitropirol-2-karbonitrilo gavi-
mas**



20

I 5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2-karbonitrilo (1,2 g; 5,1 mmol) 25 ml acto rūgšties anhidrido suspensiją 30°C temperatūroje po azoto sluoksniu lašinama 90%-nė azoto rūgštis (0,3 ml; 5,1 mmol). Reakcijos mišinys sušyla dėl egzoterminės reakcijos iki 45°C ir tampa žaliu tirpalu. Po 2 valandų maišymo reakcijos mišinys išpilamas į 50 ml vandens ir intensyviai maišomas 5 min. Gautos šviesiai rudos nuosėdos nufiltruojamos ir ištirpinamos minimaliame acetono kiekyje. Chromatografavimas ant silikagelio, naudojant 3:1 heksaną su etilacetatu, duoda nitropirolą (1,2 g; 84%) ne visai kietos baltos medžiagos pavidalu, lyd.t. virš 200°C.

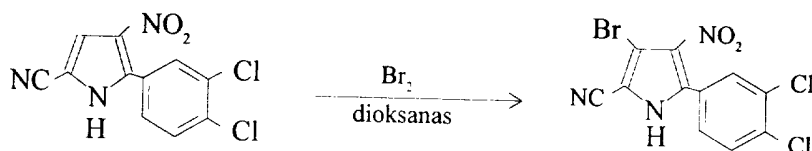
25

30

55 PAVYZDYS

3-Brom-5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirol-2-karbonitrilo gavimas

5



10

Į 5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirol-2-karbonitrilo suspensiją (0,6 g; 2,1 mmol) 10 ml dioksano 25°C, po azoto sluoksniu lašinama bromo tirpalas (0,3 g; 2,1 mmol) 5 ml dioksano. Reakcijos mišinys maišomas visą naktį. 50 ml vandens pridėjimas nulemia geltonos kietos medžiagos nusėdimą, kuri surenkama ir išdžiovinama vakuuminėje krosnyje (50 mm Hg stulpelio), 45°C, o tai duoda bromintą pirolą (0,7 g; 90%) gelsvokos kietos medžiagos pavidalu, lyd.t. virš 200°C.

20

56 PAVYZDYS

4-(p-Chlorfenil)-2-(trifluormetil)-2-oksazolin-5-ono gavimas

25

Trifluoracto rūgšties anhidrido (1,7 ml; 0,012 mol) viena porcija pridedama į miltelių pavidalo 2-(p-chlorfenil)gliciną (11,4 g; 0,06 mol); tai sukelia greitą išilimą apytiksliai iki 40°C dėl egzoterminės reakcijos, be to, ant kietos medžiagos paviršiaus pasirodo geltona spalva. Palaipsniui šildant mišinį iki 70°C, didžioji dalis kietos medžiagos ištirpsta iki oranžiniai gintarinės alyvos. Visa kieta medžiaga ištirpsta per 2 valandas. Šildymas tęsiamas dar 1 valandą. Tirpiklis pašalinamas besisukančiu garintuvu sumažinus slėgį. Du kartus pridedamas toluenas ir jis

30

35

pašalinamas sumažinus slėgį, vienok, išlieka trifluor-
acto rūgšties kvapas. Gaunama geltona pusiau kieta me-
džiaga (išeiga teorinė); švarumo laipsnis pagal aukšto
slėgio skysčių chromatografijos duomenis (HPLC) viršija
5 90% ir rodo anksčiau identifikuotą junginį. Jis nau-
dojamas kitai stadijai be papildomo valymo.

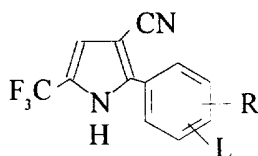
57 PAVYZDYS

10 **2-(p-Chlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas**

4-(p-Chlorfenil)-2-(trifluormetil)-2-oksazolin-5-onas
(2,5 g; 0,01 mol) ištirpinamas nitrometane (50 ml). Į
tirpalą vienkartinę porciją pridedamas 2-chlorakrilo-
15 nitrilas (8,0 ml; 0,10 mol) ir gautas tirpalas maišomas
18 valandų, veikiant grįžtamam šaldytuvui, azoto atmo-
sferoje. Raudonai rudo tirpalo atšaldymas iki minus 5°C
vandens vonioje su acetonu sukelia nuosėdų susidarymą,
kurios surenkamos filtruojant ir praplaunamos nedideliu
20 nitrometano kiekiu. Gauta oranžiniai ruda kieta me-
džiaga perkristalinama iš karšto dichloretano, o tai
duoda produktą baltų kristalų pavidalu (1,8 g, 56% nuo
teorijos), lyd.t. 238-241°C (skilimas).

25 Naudojant tinkamą arilgliciną pagal 55 pavyzdžio pro-
cedūrą, pagaminami kiti 2-aril-5-(rifluormetil)pirol-
karbonitrilai:

30



R	L	Lyd. t., °C
H	H	215-218
H	4-CH ₃	191-193

R	L	Lyd. t., °C
H	4-OCH ₃	168-180 (skil.)
3-Cl	4-Cl	245-246 (skil.)
H	4-CF ₃	218-219

58 PAVYZDYS

5 **4-Brom-2 (p-chlorfenil) -5- (trifluormetil)pirol-3-karbo-
nitrilo gavimas**

Pučiant azotą, 2-(p-chlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-5-karbonitrilo (1,6 g, 0,005 mol) suspensija acto rūgštyje (25 ml) šildoma 60°C temperatūroje, kol ištirpsta
10 visa medžiaga ir susidaro skaidrus tirpalas. Bromo (0,8 ml; 0,015 mol) tirpalas acto rūgštyje (10 ml) per 15 min. lašais sudedamas į tirpalą, kaitinamą su grįžtamam šaldytuvu. Tokiu būdu tirpalas šildomas 6 val., po to kambario temperatūroje maišomas 18 val. Reakcijos
15 mišinio aukšto slėgio dujinė chromatografinė analizė parodė, kad susidarė apie 80% reakcijos produkto. Mišinys vėl kaitinamas, veikiant grįžtamam šaldytuvui ir lašais pridedamas didesnis bromo kiekis (0,5 ml; 0,01 mol) acto rūgštyje. Toliau kaitinama su grįžtamu šaldytuvu
20 3 val. Atrinktas tam tikras kiekis medžiagos parodė 95% virsmą iki produkto. Reakcijos mišinys atšaldomas, tirpiklis pašalinamas, sumažinus slėgį sukamame garintuve, o tai duoda tamsiai pilką kieta medžiagą. Į mišinį pridedamas toluenas ir pašalinamas sumažinus slėgį,
25 vienok lieka acto rūgšties kvapas. Visa medžiaga ištirpinama karštame toluene (75 ml), susidaro drumstas tirpalas, kuris apdorojamas ant "DARKO" filtro ir filtruojamas. Atšaldžius rausvą tirpalą iki kambario temperatūros išsiskiria balta kieta medžiaga. Atšaldžius
30 šaldytuve, kieta medžiaga surenkama filtruojant, praplaunama heksanu ir išdžiovinama ant filtro. Papildomas džiovinimas vakuuminėje krosnyje 45°C duoda produktą

(1,2 g, apytiksliai 60% nuo teorijos). Lyd. t. 247-250°C (skilimas).

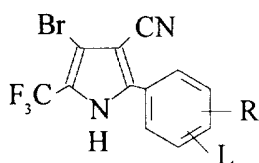
Analizė: $C_{12}H_5BrClF_3N_2$

5

Išskaičiuota, %: C-41,20 H-1,43 N-8,01 Br-22,89 Cl-10,16 F-16,31

Rasta, %: C-41,22 H-1,48 N-8,10 Br-22,92 Cl-10,16 F-16,03

10



15

Brominant pagal anksčiau nurodytą metodiką 2-aril-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilą, gautą pagal 57 procedūrą, pagaminami kiti papildomi junginiai:

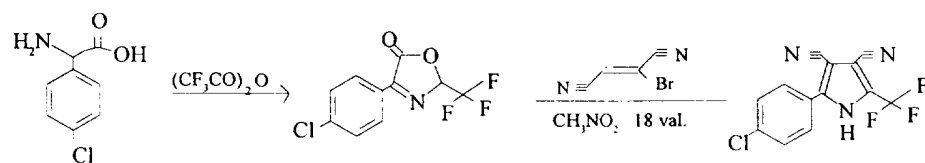
R	L	Lyd. t., °C
H	H	235-238
H	4-CH ₃	244-245
3-Cl	4-Cl	218-223
H	4-CF ₃	225-226

20

59 PAVYZDYS

2-(4-Chlorfenil)-5-triflamretil-pirol-1,4-dikarbonitrilo gavimas

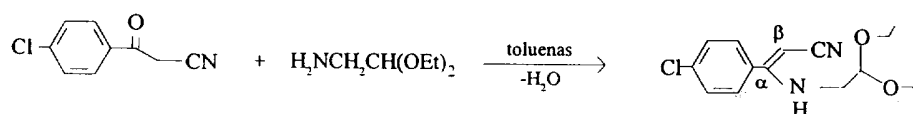
25



- Trifluoracto anhidridas (3,1 ml; 0,022 mol) vienkartinė porcija pridedamas į (4-chlorfenil)gliciną (2,0 g; 0,011 mol), o tirpalas akimirksniu nusidažo geltonai ir atsiranda šiek tiek flegmos. Mišinys palaipsniui kaitinamas, kol pradeda veikti šaldytuvai, o tai lemia visos medžiagos ištirpinimą, susidarant geltonai oranžiniam tirpalui, kuris papildomai kaitinamas 2 val. Reakcijos mišinys atšaldomas ir reakcijos tirpiklis pašalinamas, sumažinus slėgį. Dukart pridedūras toluenas, o po to jis pašalinamas sumažinus slėgį, o tai duoda visai tirštą alyvą ($\nu_{\text{C=O}}=1800\text{cm}^{-1}$). Ši liekana ištirpinama (lieka šiek tiek neištirpusios medžiagos) nitrometane (40 ml) ir vienkartinė porcija sudedamas bromfumaronitrilas (2,7 g; 0,018 mol). Gautas tirpalas šildomas su grįžtamu šaldytuvu 18 val., gaunamas tamsiai raudonas tirpalas. Tirpiklis pašalinamas sumažinus slėgį ir tamsi liekana ištirpinama dichloretane. Šiek tiek neištirpusių medžiagų pašalinama filtruojant.
- Medžiaga frakcionuojama kolonėlių chromatografija (silikagelis; 3% 2-Pr OH dichloretane) ir atrenkamos atitinkamos frakcijos. Vienos frakcijos išgarinimas duoda tikslinį junginį geltonos kietos medžiagos pavidalu, kurią perkristalinius iš nitrometano (DARKO apdorojimas), duoda šiaudų spalvos kietą medžiagą (0,2 g), lyd.t.=238-241°C (šioks toks skilimas).

60 PAVYZDYS

- p-Chlor-β-[(formilmetil)amino]cinamono nitrilo dietil-acetalis**



Maišomas magnetiniu maišikliu p-chlorbenzoilacetonitrilo tirpalas 250,0 g (1,39 mol), 230 ml (185,9 g; 1,39 mol) 2,2-dietoksietilamino ir 1300 ml išdžiovinto tolueno kaitinama su grįžtamu šaldytuvu 20 val. Vanduo (23,8 ml; 95,2% nuo teorijos) surenkamas Dino-Starko gaudyklėje. Karštas, drumstas tamsiai rudas tirpalas su dideliu neištirpusių medžiagų kiekiu nufiltruojamas, naudojant infuzorinę žemę, kaip papildomą priemonę. Praskiedus 200 ml etilacetato, tirpalas filtruojamas per 7x13,5 cm kolonėlę su silikageliu. Filtratas koncentruojamas vakuume, o tai duoda 354,3 g (86,4% išeiga pagal neišvalytą medžiagą) skaidrios tamsios alyvos, palaipsniui kietėjančios. Ši kieta medžiaga perkristalinama iš karšto cikloheksano, o tai duoda 324,2 g (79,1% išeiga) vaškinės oranžinės kietos medžiagos. Šio produkto BMR parodė, kad jis yra p-chlor-β-(formilmetil)aminocinamono nitrilo diacetato (78%) (Z) ir 23% (E) izomerų mišinys, kurio lyd. t. 60-72°C. Kitam, gautam analogišku būdu pavyzdžiui, gauti tokie analitiniai duomenys:

IR, Maks (suspensija nujole):

3325 (singletas), 3065 (multipletas),
2197 (singletas), 1600 (multipletas),
1530 (singletas), 1314 (multipletas),
1265 (multipletas), 1173 (multipletas),
1154 (multipletas), 1128 (singletas),
1100 (singletas), 1060 (singletas),
1022 (singletas), 939 (multipletas),
895 (multipletas), 844 (singletas),
768 (multipletas), 730 (multipletas),
cm⁻¹.

H-BMR (chloroformas): δ7,,47 (dubletas, J=8,6 Hz; 2,12H, du aromatiniai protonai), δ7,37 (dubletas, J=8,6 Hz, 2,12 H, du aromatiniai protonai), δ5,10(E) ir δ4,86(Z) pla-

tus tripletas; 1,25H, vienas N-H protonas/, δ 4,69(Z) ir δ 4,60(E) (tripletas, $J=5,1$ Hz 1,05H, vienas acetalio anglies metino protonas), δ 4,07 (E) ir δ 4,05 (Z)/singletas; 0,83H, enamino β protonas/, δ 3,71 (E) ir δ 3,68 (Z) kvartetas, $J=7,1$ Hz; 2,22H, du metileno protonai vienoje iš dviejų etoksi grupių, δ 3,18 (tripletas, $J=5,1$ Hz; 1,77H, du metileno protonai etilenacetalinėse grupėse); δ 1,20 (tripletas, $J=7,1$ Hz; 4,90H; šeši metileno protonai dviejose etoksi grupėse).

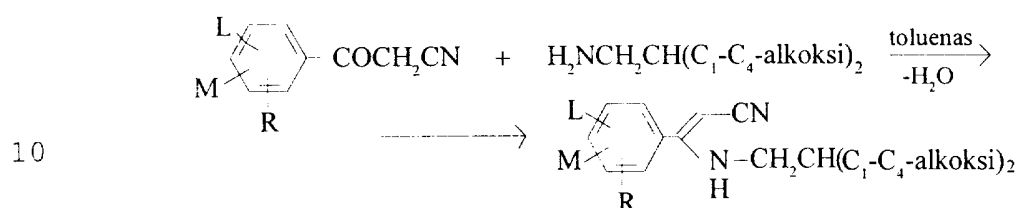
C-BMR (chloroformas): δ 161,21 (α -enamino anglis); δ 136,29(Z) ir δ 134,00(E) / (arba C-1 arba C-4 fenilo žiedo); δ 134,08 (Z) ir δ 132,30 (E) /arba fenilo žiedo C-1 arba C-4), δ 129,34 (Z) ir δ 129,89 (E) / arba fenilo žiedo C-2,6 arba C-3,5), δ 128,94(Z) ir δ 128,63(E) / arba fenilo žiedo C-2,6 arba C-3,5) δ 121,19(Z) ir δ 119,50 (E)/nitrilo anglis/, δ 99,43 (Z) ir δ 100,63(E) / β -enamino anglis/, δ 61,88(Z) ir δ 63,25 (E) acetalio metileno anglis, 62,64 (Z) ir /63,03 (E) /etoksi grupių metileno anglys/, δ 46,32 (Z) ir δ 47,33 (E)/etilamino grupės metileno anglys/, δ 46,32 (Z) ir δ 47,33 (E)/etilamino grupės metileno anglis/, δ 15,26 (etoksi grupių metilo anglys).

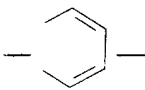
Mikroanalizė: (M.m. 294,78):

Išskaičiuota, %: C-61,11 H-6,50 N-9,51 Cl-12,03

Rasta, %: C-61,25 H-6,25 N-9,34 Cl-12,35

Pagal pateiktą aukščiau procedūrą, tik naudojant atitinkamai pakeistą benzoilacetato nitrilą vietoj p-chlorbenzoilacetato nitrilo ir/arba 2,2-di-(C₁-C₄ alkoksi)etilaminą vietoj 2,2-dietoksietilamino gaunami šie junginiai:



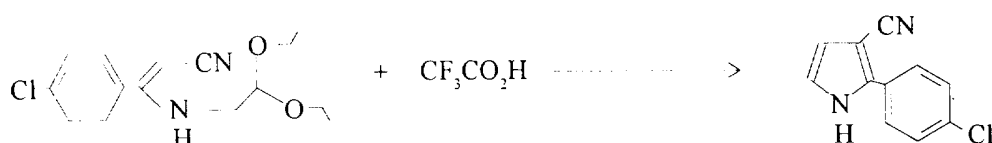
L	M	R	(C ₁ -C ₄ -alkoksi) ₂	Lyd. t., °C
H	H	p-CH ₃ COO	(OC ₂ H ₅) ₂	68-73
H	p-CH ₃	H	(OC ₂ H ₅) ₂	59-69
H	m-OCH ₃	p-OCH ₃	(OC ₂ H ₅) ₂	raudona-oranžinė pusiau kieta medžiaga
H			(OC ₂ H ₅) ₂	62-70
p-Cl	H	H	(OCH ₃) ₂	
H	p-CH ₃	H	(OCH ₃) ₂	
H	m-Cl	p-Cl	(OC ₂ H ₅) ₂	
H	H	p-OCF ₃	(OC ₂ H ₅) ₂	
H	H	p-CF ₃	(OC ₂ H ₅) ₂	

61 PAVYZDYS

15

2-(p-Chlorfenil)-pirol-3-karbonitrilo gavimas

20



I 108 ml maišomos trifluoracto rūgšties 23°C temperatūroje per 45 min. pridedama 54,00 g (0,183 mol) kieto p-chlor-β-[(formilmetil)amino]cinamono nitrilo dietilacetalio. Šis pridėjimas padidina temperatūrą iki 38°C dėl egzoterminės reakcijos ir po 32 min. dėjimo metu prasideda kietos medžiagos nusėdimas. Po 30 min. maišymo kambario temperatūroje reakcijos mišinys filtruojamas vakuume ir surinkta kieta medžiaga praplaunama iš pradžių trifluoracto rūgštimi, po to etilacetato mišiniu su heksanu. Ne visai baltos medžiagos išeiga sudarė 16,83 g (45,4 %) lyd. t. 165-166°C. Pagaminto panašiu būdu pavyzdžio analitiniai duomenys:

IR, Maks (suspensija nujole):

3275 (platus singletas), 2225 (singletas),
1502 (singletas), 1410 (multipletas),
1275 (multipletas), 1200 (multipletas),
1108 (singletas), 1023 (multipletas),
999 (multipletas), 908 (multipletas),
843 (singletas), 752 (singletas),
695 (singletas), 620 (singletas), cm^{-1} .

H-BMR (acetonas): δ 11,22 (gerokai platus singletas; 0,99H, 1-pirola N-H protonas), δ 7,82 (dubletas $J=8,9\text{Hz}$; 2,46H du aromatiniai fenilo protonai), δ 7,51 (dubletas, $J=8,9\text{Hz}$; 2,46 Hz du aromatiniai fenilo protonai), δ 7,02 tripletas, $J=2,6\text{Hz}$, 1,01H, vienas pirola protonas prie C-5), δ 6,58 (tripletas, $J=2,6\text{Hz}$; 0,77 H, vienas pirola protonas prie C-4).

C-BMR (acetonas): δ 137,73 (pirola C-2), δ 134,42 (p-chlor-fenilo C-4), δ 129,93 (metileno anglis C-3,5 fenilo žiede), δ 128,07 (metileno anglis C-2,6 fenilo žiede); δ 121,21 (pirola C-5), δ 117,93 (nitrilo anglis), δ 113,78 pirola anglis C-4), δ 90,86 (pirola anglis C-3).

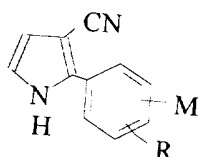
Mikroanalizė: (M.m. 202,64):

Išskaičiuota, %: C-65,19 H-3,48 N-13,83 Cl-17,5

Rasta, %: C-64,18 H-3,52 N-13,63 Cl-17,74

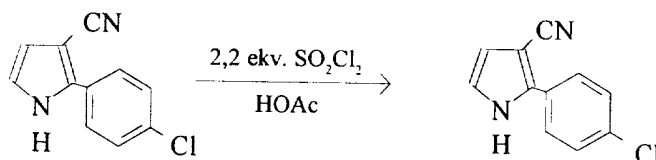
5 Naudojant aukščiau pateiktą procedūrą, kaip parodyta, pakeičiant konc. druskos rūgštį trifluoracto rūgštimi, gaunami tokie junginiai:

10



M ir/arba R	Lyd. t., °C	Naudojama rūgštis
4-Cl	165-166	konc. HCl, CF ₃ COOH
3,4-di-Cl	216-221	CF ₃ COOH
2-Cl	156-157	CF ₃ COOH
4-OCF ₃	143-145	CF ₃ COOH
4-CF ₃	179-180	CF ₃ COOH
2,4-di-Cl	197-199	CF ₃ COOH
3-Cl	150-156	CF ₃ COOH
4-CN	210-212	CF ₃ COOH
4-F	167-170	konc. HCl
4-SO ₂ CH ₃	221-221,5	CF ₃ COOH
3,4-di-F	173-175,5	CF ₃ COOH
3-CF ₃	166-168	CF ₃ COOH
4-COOCH ₃	155,5-158	CF ₃ COOH
4-CH ₃	117-137	CF ₃ COOH
4-NO ₂	174-177	CF ₃ COOH

62 PAVYZDYS

4,5-Dichlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilo gavi-
mas

I mechaniškai maišomą 16,83 g (83,1 mmol) 2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilo tirpalą 450 ml ledinės acto rūgšties 36°C temperatūroje lašais per 18 min, pridama 14,7 ml (24,70 g; 183,0 mmol) sulfurilchlorido. Pridėjimą lydi nežymus egzoterminis temperatūros padidėjimas iki 39°C. Po papildomų 16 min. reakcijos mišinys filtruojamas vakuume. Surinktos kietos medžiagos iš pradžių praplaunamos acto rūgštimi, o po to vandeniu. Ši kietą medžiagą po perkristalinimo iš karšto etilacetato turi lyd. t. 259-261°C. Kiti šio produkto pavyzdžiai gauti analitinėmis procedūromis. Analitiniai vieno iš tokių produktų duomenys parodyti toliau.

IR, Maks (suspensija nujole): 3170 (platus singletas), 3100 (multipletas), 2225 (singletas), 1508 (multipletas), 1097 (multipletas), 895 (singletas), 717 (multipletas), 660 (multipletas), cm^{-1} .

H-BMR (dimetilsulfoksidas): δ 7,72 (dubletas, $J=8,6$ Hz; 2,00 H, du aromatiniai protonai), δ 7,56 (dubletas $J=8,6$ Hz; 2,00H du aromatiniai protonai).

C-BMR (dimetilsulfoksidas): δ 136,01 (pirolo C-2 anglis), δ 133,92 (p-chlorfenilo C-4 anglis), δ 129,09 (p-chlorfenilo C-3,5 anglys), δ 127,41 (p-chlorfenilo C-4 anglis), δ 127,41 (p-chlorfenilo anglis C-1), δ 114,49 (nitrilo anglis), δ 114,10 (pirolo C-5 anglis), δ 110,92 (pirolo C-4 anglis), δ 90,09 (pirolo C-3) anglis.

Mikroanalizė: (M. m. 271,54):

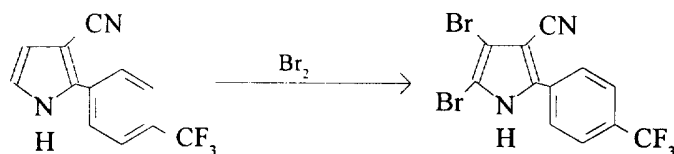
Išskaičiuota: %: C-48,65 H-1,86 N-10,32 Cl-39,17

Rasta, %: C-49,22 H-2,12 N-9,58 Cl-39,03

5 63 PAVYZDYS

4,5-Dibrom-2-(α, α, α -trifluor-p-tolilu)pirol-3-karbonitrilo gavimas

10



15

I maišomą 0,8 g (α, α, α -trifluor-p-tolilu)pirol-3-karbonitrilo mišinį 70 ml chloroformo pridedama 2 ml bromo. Iš mišinio po maišymo visą naktį iškrenta balta kieta medžiaga, kuri surenkama filtruojant. Plonasluoksnių chromatografija (1:1 etilacetatas : heksanas) rodė tik vieno komponento buvimą, lyd. t. =330°C.

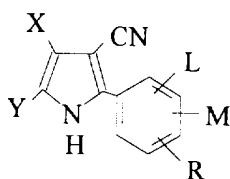
20

Analizė: $C_{12}H_5Br_2F_3N_2$

Išskaičiuota, %: C-36,55 H-1,27 N-7,11 Br-40,61

Rasta, %: C-36,40 H-1,08 N-6,99 Br-40,55

Pagal aukščiau nurodytą procedūrą, bet pakeičiant pakeistu reikiamu būdu fenilpirol-3-karbonitrilu 2-(α, α , α -trifluor-p-toluil(pirrol-3-karbonitrilą, gaunami kiti junginiai:



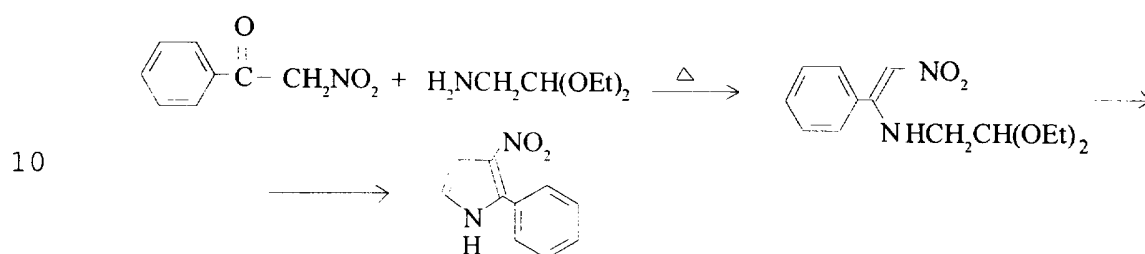
10

L	M	R	X	Y	Lyd. t., °C
H	H	4-NO ₂	Br	Br	274-270
H	H	4-F	Cl	Cl	>220
H	H	4-F	Br	Br	>220
H	H	4-SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	>230
H	3-F	4-F	Cl	Cl	>230
H	3-F	4-F	Br	Br	>220
2-Cl	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	
2-Br	3-Br	4-Br	Br	Br	
H	H	4-OCF ₃	Cl	Cl	222-225
H	H	4-OCF ₃	Br	Br	
H	H	4-OCF ₃	Cl	H	
H	H	4-CN	Br	Br	>230
H	H	4-CN	Cl	Cl	>240
H	H	4-SO ₂ CH ₃	Br	Br	>230
H	H	4-NO ₂	Cl	Cl	246-249
H	3-Cl	4-Cl	Br	Br	>260

L	M	R	X	Y	Lyd. t., °C
H	H	3-CF ₃	Cl	Cl	>230
H	H	4-COCH ₃	Cl	Cl	251-254
H	2,3-CH=CH-		Cl	Cl	244-247
H	H	4-CH ₃	Cl	Cl	215-217
H	2-Cl	4-Cl	Br	Br	>230
H	H	3-Cl	Cl	Cl	>230
H	2-Cl	4-Cl	Cl	Cl	>230
H	H	4-Cl	Br	Br	273-274
H	H	2-Cl	Br	Br	>230
H	H	4-CF ₃	Cl	Cl	>230
H	H	4-Br	Cl	Cl	>235
H	H	2-Cl	Cl	Cl	>230
H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	>235
H	H	H	Cl	Cl	254-255

64 PAVYZDYS

5 **α -(2,2-Dietoksietilamino)- β -nitrostirolas ir 3-nitro-2-fenilpirolas gavimas**



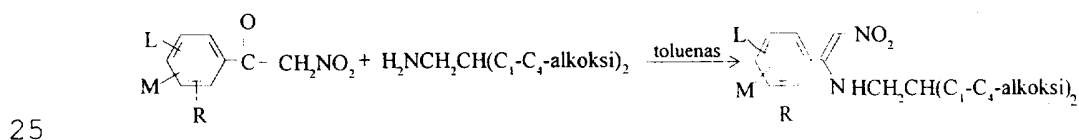
15 Alfa-nitroacetofenonas (5,7 g; 0,0345 mol) tirpinamas 100 ml tolueno ir į jį pridedama 4,6 g (0,0345 mol) amino acetaldehido dietilacetalio. Reagentai supilami į 250 ml apvaliadugnę kolbą, turinčią Dino-Starko gau-

dyklę. Gaudyklę užpildoma 4A molekuliniiais tinkleliais. Mišinys kaitinamas su grįžtamu šaldytuvu 18 val. Toluenas pašalinamas vakuume, o tai duoda 8,36 g α -(2,2-dietoksietilamino)- β -nitrostirola rudos alyvos pavida-
 5 dalu. Į šią alyvą pridedama koncentruotos druskos rūgšties. Maišant kolbą ją sukant, alyva pereina į geltoną suspensiją. Po 10 min. kieta medžiaga nufiltruojama ir gaunama 2,48 g geltonos kietos medžiagos. Perkristalinimas iš esterio (etilacetato) ir heksano duoda 2 produkto frakcijas: 2,08 g su lyd. t. 190-192°C (31%).
 10

IR, Maks. 1485 cm⁻¹ (NO₂)

H-BMR (deuteruotas chloroformas/dimetilsulfoksidas),
 15 δ 6,73 (multipletas, 2H); δ 7,46 (multipletas, 5H).

Kitus nitrostirola junginius galima pagaminti pagal anksčiau nurodytą reakciją, pakeičiant nitroacetofenoną atitinkamu būdu pakeistu α -nitroacetatofenonu ir/arba aminoacetaldehido dietilacetali tinkamu 2,2-di(C₁-C₄-alkoksi)etilaminu, gaunami tokie junginiai:
 20

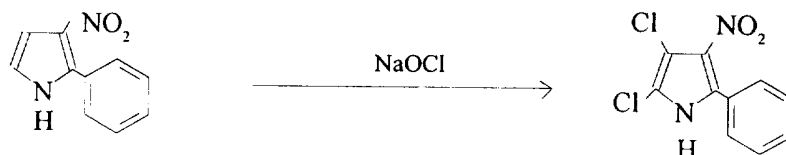


L	M	R	(C ₁ -C ₄ -alkoksi) ₂
H	H	p-CH ₃ OCO	(OC ₂ H ₅) ₂
H	p-CH ₃	H	(OC ₂ H ₅) ₂
H	m-OCH ₃	p-OCH ₃	(OC ₂ H ₅) ₂
H			(OC ₂ H ₅) ₂
p-Cl	H	H	(OCH ₃) ₂
H	p-CH ₃	H	(OCH ₃) ₂
H	H	p-C	(OC ₂ H ₅) ₂

65 PAVYZDYS

3-Dichlor-4-nitro-5-fenilpirolo gavimas

5



10 3-Nitro-2-fenilpirolo (1,56 g; 0,0083 mol) ir 60 ml dioksano mišinys atšaldomas vonioje su ledu, pridedant lašais 25,9 g (0,0182 mol) prekybinio natrio hipochlorito. Po 45 min. maišymo mišinys parūgštinamas koncentruota druskos rūgštimi. Pridedamas vanduo ir dietilo eteris. Sluoksniai atskiriami ir viršutinis organinis sluoksnis praplaunamas vandeniu, išdžiovinamas bevandeniu magnio sulfatu ir koncentruojamas vakuumu, gaunama 2,21 g geltonos kietos medžiagos. Chromatografinis valymas, naudojant silikagelį ir etilacetato su

15

20 heksanu mišinį didėjančiais santykiais pašalinimui nuo adsorbento, išgarinus tirpiklį, duoda 0,77 g geltonos kietos medžiagos (36%), lyd. t. 190-190,5°C.

Analizė: $C_{10}H_6N_2O_2Cl_2$

25

Išskaičiuota, %: C-46,72 H-2,35 N-10,90

Rasta, %: C-46,96 H-2,86 N-10,02

66 PAVYZDYS

Insekticidinio ir akaricidinio veikimo įvertinimas

30

Visi bandymai ruošiami iš anksto, naudojant technines medžiagas. Visos čia toliau pateikiamos koncentracijos išreikštos aktyvaus ingrediento vienetais. Visi bandymai atliekami 27°C temperatūroje.

Spodoptera eridania Pietinio skydamario lerva 3-je lėliukės išsivystymo stadijoje pusapvalės pupelės. 7-8 cm ilgio lapas nardinamas į išbandomąją suspensiją, maišant 3 sekundes ir patalpinamas po gaubtu, kad išdžiūtų. Po to lapas patalpinamas į Petri lėkštelę 100x10 mm, turinčią sudrėkintą filtravimo popierių ir 10 vikšrų 3-je išsivystymo stadijoje. Puodelis laikomas 5 dienas stebint žuvimą, sumažėjusį sugebėjimą priimti maistą arba bet koki nukrypimą nuo normalaus periodo.

10

Spodoptera eridania po 7 dienų. Augalai, apdoroti pagal aukščiau pateiktą bandymą, laikomi šiltnamyje po didelio intensyvumo lempomis. Šios lempos pakartoja giedros saulėtos birželio dienos efektus Nju-Džersi, ir dienos ilgumas palaikomas 14 val. Po 7 dienų lapija surenkama ir įvertinama pagal aukščiau nurodytą bandymą.

15

Aphis fabae mišrios vystymosi stadijos, pupų amaras. Puodeliai, turintys po vieną apie 5 cm dydžio nasturtos augalą (bropaedum sp) užkrečiami 100-200 amaraus prieš dieną iki bandymo pradžios. Kiekvienas puodelis apipurškiamas bandomąja receptūra dukart staigiai stipriai pakeičiant sukimą 4 apsisukimuose ir aplink stiebą. Apipurškimui naudojamas purkštuvas De-Vilbis Nr. 154. Purkštovo antgalis laikomas apie 15 cm atstumu nuo augalo, ir purškiamas skystis nukreipiamas tokiu būdu, kad būtų pilnai apipurškšti ir augalai, ir amarai. Apipurškšti puodeliai pagal jų sieneles sustatomi ant baltų emaliuotų lentynų ir laikomi dvi dienas, po to nustatomas numarinimo laipsnis.

20

25

30

35

Cetranychus urticae (R-atspari rūšis), 2-dėmėta vorinė erkė.

Pusapvalės pupelės augalai su pirminiais, išsiskleidusiais iki 7-8 cm lapeliais, išrenkami ir nupjaunami

taip, kad kiekviename puodelyje liktų po vieną augalą. Nedidelis gabalėlis išpjauamas iš lapo, paimto iš pagrindinės kolonijos ir padedamas ant kiekvieno bandomojo augalo lapo. Tai daroma prieš 2 val. iki apdorojimo, kad suteiktų erkėms galimybę judėti bandomuoju augalu ir dėti kiaušinėlius. Išpjauamo lapo gabalėlio dydis keičiamas tokiu būdu, kad gautų apie 100 erkių 1 lapui. Prieš apdorojant, lapo gabalėlis, naudotas erkių pernešimui, pašalinamas ir išmetamas. Augalai, užkrėsti erkėmis, 3 sek. panardinami į bandomąją kompoziciją maišant ir patalpinami po gaubtu išdžiovinimui. Augalai laikomi dvi dienas nužudytų suaugusių individų nustatymui, naudojant pirmąjį lapą. Antrasis lapas saugomas ant augalo dar 5 dienas, kol bus atlikti kiti kiaušinėlių žuvimo ir/arba naujai išsiritusių lervų stebėjimai.

Diabrotica undecimpunctata hasardi šakninių pietinis kirminas, 3-ji kirmino išsivystymo stadija.

1 cm³ smulkiai sutrinto talko patalpinama į 30 ml stiklinį buteliuką su plačiu kakliuku ir užsisukančiu dangteliu. 1 ml tinkamos acetoninės suspensijos pipete lašinama ant talko taip, kad kiekviename buteliuke būtų 1,25 ir 0,25 mg aktyvaus ingrediento. Buteliukai patalpinami į palaipsniui judančio oro srovę, kol išgaruoja acetonas. Išdžiovintas talkas išimamas ir pridama 1 cm³ prosų kruopų vabzdžių maitinimui. Toliau į kiekvieną buteliuką įdedama 25 g šlapio dirvožemio. Buteliukas uždengiamas dangteliu, ir turinys kruopščiai permaišomas maišytuve "Vorteks". Toliau į kiekvieną buteliuką įdedama 10 šakninių kirminų 3-je išsivystymo pakopoje, ir buteliukai pridengiami dangteliu, kad lervoms patektų oras. Apdorojama prieš 6 dienas, kai bus pradėti skaičiuoti žuvę individai. Trūkstamos lervos (vikšrai) buvo laikomos žuvusiomis dėl greito jų suskilimo, kadangi jų nepavyko rasti. Koncentracijos, nau-

dojamos, šiam bandymui, atitinka 50 ir 10 kg/ha atitinkamai.

Vertinimo skalė:

- 5
- 0 - nėra veikimo
 - 1 - 10-20% žuvo
 - 2 - 20-35% žuvo
 - 3 - 36-45% žuvo
 - 10 4 - 46-55% žuvo
 - 5 - 56-65% žuvo
 - 6 - 66-75% žuvo
 - 7 - 76-85% žuvo
 - 8 - 86-99% žuvo
 - 15 9 - 100% mirtingumas
- R - sumažėjęs maisto imlumas

1 LENTELE

	Pupų amaras	Vientaškinis skydamaris leukaيدا	P. at- sparios erkės	
1	2	3	4	5
Junginys	m.d. 100	m.d. 1000 100 100	m.d.	kg/ha
	po 7 dienų			
4,5-dichlor-2-fenilpirol-3-karbonitrilas	0	9	8,5	9 0 0
4,5-dichlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9 0 5,5
4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9 0 0
4,5-dichlor-2-p-(trifluormetoksi)fenil pirol-3-karbonitrilas	7,5	9	9	9 0 7,7
4,5-dichlor-2-(o-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9 0 0
2-(p-bromfenil)-4,5-dichlorpirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9 8 0
4,5-dichlor-2-(α,α,α-trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9 8 8
4,5-dibrom-2-(o-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	4	9 0 0
4,5-dibrom-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9 0 0
4,5-dibrom-2-(α, α, α-trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9 9 9
4,5-dichlor-2-(2,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9 0 0

LT 4040 B

1 LENTELĖ (tęsinys)

	Pupų amaras	Vientaškinis skydamaris leukaída			P. at- sparios erkės	
		3	4	5		
1	2				6	7
Junginys	m.d. 100	m.d. 1000 100 100			m.d.	kg/ha
		po 7 dienų				
4,5-dibrom-2-(2,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	0	0
4,5-dichlor-2-(m-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	0	0
2,3-dichlor-4-nitro-3-fenilpirolas	0	9	9	9	0	0
2,3-dichlor-5-(p-chlorfenil)-4-nitropirolas	0	9	9	9	7,5	8
2,3-dibrom-5-(p-chlorfenil)-4-nitropirolas	0	9	9	9	0	7,5
2,3-dibrom-4-nitro-5-fenilpirolas	0	9	9	9	0	0
2,3-dichlor-5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirolas	0	9	9	9	0	0
2-(p-bromfenil)-4,5-dichlor-3-nitropirolas	8	9	9	9	8,5	0
2,3-dichlor-4-nitro-5-(α,α -trifluor-p-toluil) pirolas	8,3	9	9	9	9	8,3

Insekticidinio veikimo įvertinimas

Heliothis virescens 3-ji tabakinio pumpurų skydamario lervos išsivystymo stadija

5

Medvilnės sėklų dalis patalpinama į bandomąją kompoziciją ir paliekama po gaubtu išdžiovinimui. Išdžiūvusias kiekvieną perpjauna į 4 dalis ir 10 sekcijų, kiekviena atskirai patalpinama į 30 ml plastmasinius medicininis puodelius, į 5-7 mm ilgio sudrėkinto dantų tampono gabalėlius. Į kiekvieną puodelį įdedamas vienas vikšras 3-je išsivystymo stadijoje, ir puodeliai nesandariai uždengiami kartonu. Apdorojama 3 dienas, prieš pradedant įvertinti žuvimo laipsnį ir nustatant pašaro pažeidimo laipsnį.

15

Empoasca abrupta suaugę individai, vakarinė bulvinė lapų blakė.

20

Sieva Tima pupų lapas apie 5 cm ilgio panardinamas į bandomąją kompoziciją 3 sek. maišant ir patalpinamas po gaubtu išdžiovinimui. Lapas įvedamas į Petri lėkštelę, turinčią drėgną filtrinį popierių. Į kiekvieną puodelį įdedama apytiksliai 10 lapinės blakės individų, palaikoma 3 dienas iki žuvimo laipsnio nustatymo.

25

Blattella germanica bandymas su masalu, vokiško tarakono suaugęs patinas.

30

0,1 %-nis masalas gaminamas, pipete atmatuojant 1 ml (1000 m.d.) bandomojo junginio tirpalo acetone ir užnešant šį tirpalą ant 1 g kukurūzų miltų, o po to patalpinant į 30 ml plačiagurklį butelį, Masalas išdžiovinamas atsargiai praleidžiant orą per butelį. Masalas patalpinamas į 0,6 l plačiagurklį Medisono butelį ir įdedama 10 suaugusių tarakonų patinų. Butelis uždengiamas tinkliniu dangteliu. Ant viršutinės tinklinio

35

dangtelio dalies, įdėtos į butelį, ant tinklinio dangtelio viršaus dedamas nedidelis gabalėlis vatų, išmirkytos 10 % medaus tirpale. Po 3 dienų skaičiuojamas žuvimas.

5

Blatella germanica baigiamasis bandymas, suaugę vokiško tarakono patinai.

10 1 ml (1000 m.d.) bandomosios medžiagos acetoninio tirpalo palaipsniui pipete sulašinama ant Petri lėkštelės 150x15 mm dugno taip, kad gautų kiek galima lygesnę dangą. Išdžiūvus užlašintai medžiagai, į kiekvieną lėkštelę patalpinama 10 suaugusių tarakonų patinų ir uždengiama dangteliu. Po trijų dienų skaičiuojamas žuvimas.

15

Spadaptera eridania sisteminis poveikis. 3-čia vikšro vystymosi stadija. Leukanida vientaškinė pietinė (skydamaris).

20

Junginys naudojamas kompozicijos sudėtyje emulsijos pavidalu, turinčios 0,1 g bandomosios medžiagos; 0,2 g emulgatoriaus "Emulforius El-620®"; 10 ml acetono ir 90 ml vandens. Tai praskiedžiama 10 kartų vandeniui, kad gautų 100 m.d. bandyminę emulsiją. Po to, jeigu reikia, paruošiamas 10-kartinis praskiedimas vandeniui. Pupų augalai Sieva Tima su pirminiais 7-8 cm ilgio augalais nupjaunami mažiausiai 3 cm virš dirvos paviršiaus. Tai daroma, kad neužkrėstų dirvoje esančiomis bakterijomis, kurios gadintų stiebą bandymo metu. Nupjauti stiebai patalpinami į bandomąsias emulsijas ir kiekvienas stiebelis apvyniojamas gabalėliu vatų, kad laiktų stiebelį virš butelio dugno, o taip pat apribotų junginio garavimą ir lakumą. Bandymas tęsiamas 3 dienas 27°C, kad augalas įsisavintų junginius. Po to vienas augalo lapas nuskinamas nuo augalo ir patalpinamas į Petri lėkštelę 100x10 su 10 vientaškinėmis leukaidomis (sky-

25

30

35

damariais), kaip aprašyta III bandyme. Bandymai žuvimo laipsniui nustatyti ir pašaro pažeidimo stebėjimai atliekami po 3 ir 5 dienų.

- 5 Empoasca abrupta sisteminis poveikis, suaugę vakarinės lapinės bulvių blakės individai

Junginys įdedamas į emulsijos kompoziciją, turinčios 0,1 g bandomosios medžiagos, pavidalu; 0,2 g emulgatoriaus "Emulforius El-620®"; 10 ml acetono ir 90 ml vandens. Tai praskiedžiama 10 kartų vandeniu, gaunama bandyminė emulsija 100 m.d. Po to, jeigu reikia, paruošiami 10-niai praskiedimai vandeniu. Pupų "Sieva Tima" augalai, kurių pirminiai lapeliai nutysę 7-8 cm nupjaunami mažiausiai 3 cm aukštyje virš dirvos. Tai daroma, kad išvengtų užteršimo dirvoje esančiomis bakterijomis, kurios gadintų stiebą bandymo metu. Nupjauti stiebai patalpinami į bandomąsias emulsijas ir kiekvienas stiebelis apvyniojamas gabalu vatos, kad palai-
kytų stiebą virš butelio dugno, o taip pat apribotų junginio garavimą ir lakumą. Bandymas atliekamas 3 dienas 27°C, kad augalas įsisavintų junginius. Po to 1 lapas nuskinamas nuo augalo ir patalpinamas į Petri lėkštelę 100x10 ir atliekamas VIII bandymas kaip nurodyta aukščiau. Vertinimo skalė pateiktiems aukščiau bandymams kaip aprašyta 9 pavyzdyje.

68 PAVYZDYS

- 30 A) bandomųjų junginių kaip nematocidinių priemonių įvertinimas.

Kultūros: C-elegans (bristolio nuo DŽ. Liuiso biotipas) kultūra laikoma ant E. Col. agarinių plokštelių plotelių 20°C. Naujos kultūros apibūdinamos kiekvieną savaitę.

4-5 dienų nematodai bandymui išplaunami iš kultūrų, naudojant šviežią Ascaris Ringers (FARS) tirpalą. Kirminai papildomai praplaunami FARS, turinčiu gentamiciną, bakteriologinio užkrėtimo sumažinimui ir centrifuguojama praplovimo tirpalo atskyrimui nuo kirminų. Ši procedūra kartojama tris kartus. Po to praplauti kirminai pridedami į C. Briggall terpę, kad nesugestų (CbMM) nuo b/BCO, o į kurią pridedamas gentamicinas (600 vienetų/ml) ir mikostatinas (0,5 mg/ml).

10

Po to bandymas atliekamas su trijų junginių mišiniais (piggibacked), besiskiriančiu nuo kitos programos dideliu našumu, kad sumažintų papildomas darbo sąnaudas ir junginio sunaudojimą.

15

Junginiai ištirpinami acetone ir praskiedžiami lygiais vandens tūriais. Galutiniam bandymui kiekvieno junginio koncentracija mišinyje sudaro 150 m.d. Bandomoji medžiaga paduodama mikropipete (25 ml) į kiekvieną atskirą plokštelės duobutę su sterilia audinio kultūrta, turinčia 96 duobutes (CO STAP) b, ir tirpikliui leidžiama išgaruoti. Tokios "apdorotos" plokštelės naudojamos iš karto arba laikomos šaldytuve, norint išvengti neigiamo poveikio junginiui.

25

Šviežiai pagamintas C-elegans CbMM tūris (50 mg) mikropipete lašinamas į kiekvieną apdorotą duobutę ir keltą kontrolinių kiekvienos plokštelės duobučių. Plokštelės, turinčios kultūrą, inkubuojamos 20°C.

30

Poveikio stebėjimai atliekami su analitiniu mikroskopu po 9,24 ir 48 valandų po įmerkimo. Pradedant skaičiuoti, plokštelė atsargiai padaužoma kirminų judėjimui stimuliuoti. Apie aktyvumą sprendžiama subjektyviai, bet kartu pusiau kiekybiškai, remiantis junginio veikimu suaugusių individų ir vikšrų mirtingumui. Kriterijai tokie: 8-nėra judrumo; 7-akivaizdžiai sumažėjęs

35

sugebėjimas judėti 95 % kirminių, 6-sumažėjęs judrumas, toks kaip kontrolinių; 5-silpnai sumažėjęs judrumas; 0-įprastas judrumas, toks kaip kontroliniam bandyme. Kitus faktorius, nurodančius aktyvumą, lengva stebėti.

- 5 Jiems priskiriami - paralyžius, nenormalūs traukuliai, sumažėjęs dauginimasis per 48 val. ir kiti nukrypimai nuo normalaus gyvenimo būdo.

2 LENTELĖ

Junginys	TBW ³ C-S sisteminis									
	Lapinė blakė	Lapinė blakė						Vokiškasis tarakonas		
								Masalas	Baigia- masis	
	m.d.100	1000	100	100	100	1000	1000	1000	1000	
1	2	3	4	5	6	7	8			
4,5-dichlor-3-fenilpirol-3-karbonitrilas	0	8	0	0	-	0	0	0	0	
4,5-dichlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	8							
4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	0	7	7	7	7	
4,5-dichlor-2-[p-(trifluormetoksi)fenil]pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	0	0	0	8	
4,5-dichlor-2-(o-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0		0	7	0	0	0	0	0	
2-(p-bromfenil)-4,5-dichlorpirol-3-karbonitrilas	0	9	9	-	-	0	0	0	0	
4,5-dichlor-2-(α,α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	-	9	0	0	0	9	
4,5-dibrom-2-(o-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0		0	7	0	0	0	0	0	
4,5-dibrom-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	-	0	0	0	0	0	

2 LENTELĖ (tęsinys)

1	2	3	4	5	6	7	8
4,5-dibrom-2-(α,α,α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	-	9	0	9
4,5-dichlor-2-(2,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	-	0	0	0
4,5-dibrom-2-(2,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	0	0	-	0	0	0
4,5-dichlor-2-(m-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	-	0	0	0
2,3-dichlor-4-nitro-5-fenilpirolas	0	9	6	8	9	0	4
2,3-dichlor-5-(p-chlorfenil)-4-nitropirolas	8,5	9	8	9	0	9	9
2,3-dibrom-5-(p-chlorfenil)-4-nitropirolas	0	8,5	6	0	0	0	9
2,3-dibrom-4-nitro-5-fenilpirolas	0	8,5	0	9	0	0	0
2,3-dichlor-5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirolas	9	9	9	9	9	0	9
2-(p-bromfenil)-4,5-dichlor-3-nitropirolas	8	9	6,5	9	9	0	9
2,3-dichlor-4-nitro-5-(α,α,α -trifluor-p-toluil)pirolas	9	9	8	9	9	0	9

Caenorna bottis elegans išbandymo procedūra

0 diena. Agaro plokštelės inokuliavimas E. Coli-NG 30-50°C temperatūroje.

5

Inkubavimas 20°C.

4 diena. Naujos populiacijos C. Elegans surinkimas.

10

Praplovimas antibiotikais.

Pernešimas į CbMM.

15

C. Elegans pridėjimas (25-100 VL) į "prisotintas duobutes".

Aktyvumo po 4 val. po panardinimo stebėjimas.

20

5 diena. Aktyvumo stebėjimas.

6 diena. Aktyvumo stebėjimas.

25

Pastaba: Prisotintos duobutės gali būti pagamintos šviežiai arba anksčiau saugotos šaldytuve.

Gauti šiuose bandymuose duomenys pateikiami toliau III lentelėje.

30

B) Nematodų analizė šaknų gumbuose.

35

Nematodų populiacijos šaknų gumbuose (Meloidogyne incognita) palaikomos ant "Meteor" rūšies pomidorų šiltnamyje. Daugybę kiaušinėlių nuo užkrėstų šaknų paviršiaus pašalina ir saugo sudrėkintame filtravimo popieriuje 48 val., kad atsirastų galimybė išsiristi. Lervos bandymams pernešamos į plokštelės kameroje duobutes, turinčias bandomuosius junginius su koncentra-

cijomis 300 m.d. 9 % acetoniniame tirpale apie 10 lervų. Užkrėstos duobutės laikomos 27°C. Apmirimo laipsnis nustatomas praėjus 24 val. po apdorojimo.

- 5 Gauti duomenys pateikiami sekančioje 3 lentelėje.

3 LENTELE

	C.Ele.	150 m.d.	Nematodos šakniniuose gumbuose 300 m.d.
4,5-dichlor-2-[p-(trifluormetoksi)fenil]pirol-3-karbonitrilas	-	-	4
4,5-dichlor-2-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	5
4,5-dibrom-2-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	0
2,3-dichlor-4-nitro-5-fenilpirolas	0	0	9
2,3-dichlor-5-(p-chlorfenil)-4-nitropirolas	9	9	9
2,3-dichlor-5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirolas	9	9	0
2-(p-bromfenil)-4,5-dichlor-3-nitropirolas	9	9	6
2,3-dichlor-4-nitro-5-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirolas	9	9	-

69 PAVYZDYS

Pagal 59 ir 60 pavyzdžių procedūras, išradimo junginiai
įvertinami prieš keletą vabzdžių rūšių: lapinę blakę,
5 tabako pumpurų skydamari, pietinę vientaškinę leukaidą
ir vokiškus tarakonus. Įvertinimo sistema yra ta pati
kaip aukščiau pateiktuose pavyzdžiuose. Gauti duomenys
pateikti sekančioje 4 lentelėje. Tuo atveju, kai at-
liekami du ir daugiau bandymų su vienu ir tuo pačiu
10 bandomuoju junginiu, vienas iš rezultatų yra atmetamas.
Simbolis "-" lentelėje nurodo, jog bandymas neatliktas.

4 LENTELE

Eil. Nr.	Junginys	Lapinė blakė	TBW ³	Leukaída			C-Siste- minis SAW blakė	Tara- konas
		m.d.	m.d.	m.d.	m.d.	7 d.	m.d.	m.d.
		100	1000	100	1000	100	išl. 100	1000
1	2	3	4	5	6	7	8	10
1.	2,5-dichlor-4-fenilpirol-3-karbonitrilas	0	6	0	9	9	8	0 0 0
2.	2,3-dibrom-4-nitro-5-fenilpirolas	0	9	0	9	9	-	- 0 0
3.	4-chlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	2	9	9	-	9 9 0
4.	4,5-dichlor-2-(o-chlorfenil)pirol-3-karbonit- rilas	0	0	0	9	9	-	7 0 0
5.	5-brom-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	0	9	9	-	- 0 0
6.	4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-(etoksime- til)pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	9	5 0 7
7.	4,5-dichlor-2-(p-chlorfenil)-1-metilpirol-3- karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	- 0 9
8.	p-(4,5-dichlor)-3-cianopirol-2-ilmetilenben- zoatas	0	4R8	0	9	0	-	3 0 0
9.	4,5-dibrom-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbo- nitrilas	0	9	0	9	9	9	0 0 0

4 LENTELE (tęsinys)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10.	4,5-dichlor-2-(α, α, α -trifluor-m-toluil)pi-rol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	9	0	0
11.	4,5-dichlor-2-(3,4-dichlor)-1-etil-pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	9	9	0
12.	4,5-dichlor-2-(3,4-difluorfenil)-pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	9	9	0
13.	4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-metilpirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	9	9	9
14.	4,5-dichlor-2-p-(metil-sulfonil)fenilpirol-3-karbonitrilas	0	-	0	7	0	0	9	9	0
15.	4,5-dibrom-1-metil-2-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	8	9	9	9	9	9	8,5
16.	4,5-dichlor-2-(p-fluorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	9	9	9
17.	4,5-dibrom-2-(3,4-difluorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	9	4,5	4,5
18.	4,5-dibrom-2-(p-fluorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	9	0	0

4 LENTELĖ (tęsinys)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
19.	4,5-dibrom-2-(p-nitrofenil)pirol-3-karbonit- rilas	0	9	6	9	9	4	4,5	9	9
20.	4,5-dichlor-2-(nitrofenil)pirol-3-karbonit- rilas	0	9	7	9	9	9	4,5	4,5	9
21.	1-benzil-4,5-dibrom-2-(α,α,α -trifluor-p-to- luil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	9	9	6	0
22.	4,5-dichlor-2-(p-cianofenil)pirol-3-karbonit- rilas	0	9	8	9	9	-	0	0	5
23.	4,5-dibrom-2-/p-(metisulfonil)fenil/-pirol-3- karbonitrilas	0	2	-	9	0	-	0	0	0
24.	4,5-dibrom-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonit- rilas	0	9	7	9	9	-	0	0	0
25.	4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-[2-(metil- tio)etil]pirol-3-karbonitrilas	0	8	5	9	0	-	9	0	0
26.	1-metil-4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol- 3-karbonitrilas	7	7	0	9	0	-	9	0	6
27.	4,5-dichlor-1-metil-(α,α,α -trifluor-p-to- luil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	0	9	9	9

4 LENTELE (tęsinys)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
28.	5-brom-4-chlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	2,5	-	9	9	9	9	0	6	9
29.	2,3-dichlor-5-(3,4-dichlorfenil)-1-etoksime-til)-4-nitropirolas	6	5	0	9	9	-	9	9	9
30.	4-brom-5-chlor-2-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	7	0	9
31.	1-benzil-4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	0	9	9	5,5	9	9	2
32.	Etil-2,3-dichlor-5-(3,4-dichlorfenil)-4-ciano-pirol-1-acetatas	0	9	4	9	9	7	9	0	6
33.	4,5-dichlor-1-etoksimetil-2-(α,α,α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	9	9	9	9
34.	3-brom-5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2,4-dikarbonitrilas	0	9	8,5	9	9	9	5	0	9
35.	4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-(2-propinil)pirol-3-karbonitrilas	8	9	9	9	9	9	9	9	9
36.	4,5-dibrom-3-(p-chlorfenil)pirol-2-karbonitrilas	0	9	3	9	9	9	0	0	0

4 LENTELĖ (tęsinys)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
37.	5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2,4-dikarbonitrilas	7	9	9	9	9	9	5	7	9
38.	5-brom-4-chlor-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	0	6	9
39.	4,5-dibrom-3-(p-chlorfenil)-1-metilpirol-2-karbonitrilas	0	-	-	9	9	0	0	0	9
40.	2-brom-5-fenilpirol-3,4-dikarbonitrilas	0	2	0	9	0	9	0	0	0
41.	4-brom-2-fenil-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	9	9	0
42.	2-(3,4-dichlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilas	7	9	0	9	9	9	0	0	0
43.	4-brom-2-(3,4-dichlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	0	0	0
44.	2,4-dibrom-5-fenilpirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	0	0	0
45.	2-(3,4-dichlorfenil)-4,5-dijodpirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	5	7	9
46.	2,3-dibrom-5-(p-chlorfenil)-1-etoksimetil-4-nitropirolas	9	9	9	9	9	9	9	5	9
47.	1-benzil-2,3-dibrom-5-(p-chlorfenil)-4-nitropirolas	0	4	0	9	8	0	9	9	3

4 LENTELE (tęsinys)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
48.	2,3-dibrom-5-(p-chlorfenil)-1-metil-4-nitro- pirolas	0	8	7	9	9	7	0	4	0
49.	4,5-dibrom-2-[p-(trifluormetoksi)fenil]pirol- 3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	9	9	0	0
50.	4,5-dichlor-1-(etoksimetil)-2-[p-(trifluorme- toksi)fenil]pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	9	9	9	9
51.	5-(p-chlor fenil)pirol-2,4-karbonitrilas	3	9	9	9	9	0	0	8	
52.	1-benzil-4,5-dichlor-2-[p-(trifluormetoksi)fe- nil]pirol-3-karbonitrilas	9	9	0	9	9	9	9	9	0
53.	4,5-dichlor-2-(p-chlorfenil)-1-(etoksime- til)pirol-3-karbonitrilas	8,5	9	9	9	9	9	9	9	0
54.	4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-(2-oksi- etil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	2	9	9	9	0	9	0
55.	2-(p-chlorfenil)-5-nitropirol-3-karbonitrilas	7	9	0	9	0	7	0	9	0
56.	4-brom-2-(p-chlorfenil)-5-(trifluormetil)pi- rol-3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	9	9	9	9
57.	4-brom-2-(p-chlorfenil)pirol-5-nitropirol-3- karbonitrilas	0	9	0	9	9	9	0	7	0

4 LENTELE (tesinys)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
58.	3-brom-5-(p-chlorfenil)pirol-2,4-dikarbonit- rilas	6	8	5	9	9	9	0	3	9
59.	4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-1,3-di- karbonitrilas	0	9	0	9	9	9	0	0	9
60.	1-[(benziloksi)metil] -4,5-dichlor-2-(3,4-di- chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	5	9	0	9	9	9	9	9	0
61.	4,5-dichlor-2-(2,4-dichlor-5-fluor-fenil)pi- rol-3-karbonitrilas	4	5	0	9	9	9	9	0	9
62.	5-[p-(trifluormetoksi)fenil]pirol-2,4-dikarbo- nitrilas	7	7	0	9	9	9	8	0	8
63.	4,5-dichlor-1-[(p-chlorfenoksi)metil] -2-(3,4- dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	0	8	0	9	9	9	9	9	0
64.	4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)-1-(3-jod-2- propinol)pirol-3-karbonitrilas	9	9	0	9	9	9	9	0	0
65.	5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirol-2-karbonit- rilas	9	9	9	9	9	9	0	0	9
66.	2,4-dibrom-5-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonit- rilas	0	9	9	9	9	9	9	0	0

4 LENTELE (tęsinys)

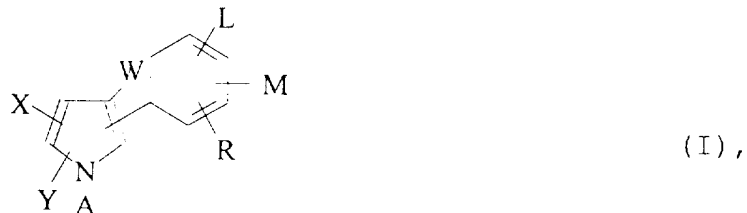
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
67.	3-brom-5-[p-(trifluormetoksi)fenil]pirol-2,4-dikarbonitrilas	9	9	0	9	9	9	9	0	9
68.	3-brom-5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirol-2-karbonitrilas	9	6	6	9	9	9	0	0	0
69.	4-brom-2-(p-chlorfenil)-1-metil-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	0	9	9	9	0	0	6
70.	3,4-dibrom-5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	0	0	9
71.	2-(3,4-dichlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	9	9	9	9	0	0	0
72.	5-(trifluormetil)-2-(α, α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas	7	9	9	9	9	9	0	0	9
73.	2,5-dibrom-4-(p-chlorfenil)-pirol-3-karbonitrilas	0	9	0	9	9	9	0	0	9
74.	3,5-dibrom-4-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	9	0	0	9
75.	2-p-toluil-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	0	7,5	0	0	0	0	0

4 LENTELE (tęsinys)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
76.	4-brom-2-p-toluil-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas	0	9	6	9	9	9	-	-	0
77.	4-brom-2-(p-chlorfenil)-1-(etoksimetil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	9	0	0	9
78.	4-brom-2-(3,4-dichlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	9	0	0	9
79.	5-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-2,4-dikarbonitrilas	9	9	9	9	9	9	7	9	0
80.	1-metil-3-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-2,4-karbonitrilas	0	3	0	9	0	0	0	0	0
81.	4-brom-5-(trifluormetil)-2-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas	9	9	9	9	9	9	0	0	9
82.	3-brom-1-metil-5-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-2,4-dikarbonitrilas	0	7	0	9	0	0	-	-	0
83.	4,5-dichlor-2-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-1,3-dikarbonitrilas	9	9	9	9	9	-	-	-	9
84.	3-brom-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-2,4-dikarbonitrilas	-	-	-	-	-	-	-	-	-

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginys, turintis struktūrinę formulę (I):



10

kurioje X=F, Cl, Br, I arba CF₃; Y=F, Cl, Br, I, CF₃ arba CN; W=CN arba NO₂ ir A=H; C₁-C₄-alkilas, kuriame kaip pakaitai gali būti nuo vieno iki 3 halogeno atomų, viena oksigrupė, viena C₁-C₄-alkoksigrupė arba viena C₁-C₄-alkiltiogrupė, vienas fenilas, kuriame kaip pakaitas gali būti C₁-C₃-alkilas arba C₁-C₃-alkoksigrupė arba nuo vieno iki 3 halogeno atomų, arba viena benziloksigrupė, turinti vieną halogeninį pakaitą;

20

C₁-C₄-karbalkoksimetilas; C₃-C₄-alkenilas, kuriame kaip pakaitai gali būti nuo vieno iki 3 halogeno atomų; cianogrupė; C₃-C₄-alkinilas, kuriame gali būti vienas halogeno atomas; di-(C₁-C₄-alkil)aminokarbonilas arba C₄-C₈- cikloalkilaminokarbonilas;

25

L=H, F, Cl arba Br; ir

M ir R, nepriklausomai vienas nuo kito, yra H, C₁-C₃-alkilas, C₁-C₃-alkoksigrupė, C₁-C₃-alkiltiogrupė, C₁-C₃-alkilsulfinilas, C₁-C₃-alkilsulfonilas, cianogrupė, F, Cl, Br, I, nitrogrupė, CF₃, R₁CF₂Z, R₂CO arba NR₃R₄ ir, jeigu M ir R yra gretimose padėtyse, tai kartu su anglies atomais, prie kurių jie yra prijungti, jie gali sudaryti žiedą, kur MR struktūra yra:

35

-OCH₂O-, -OCF₂O- arba



;

.

5 Z=S(O)_n arba O; R₁=H, F, CHF₂, CHFCl arba CF₃; R₂=C₁-C₃-alkilas, C₁-C₃-alkoksilas arba NR₃R₄; R₃=H arba C₁-C₃-alkilas; R₄=H, C₁-C₃-alkilas arba R₅CO; R₅=H arba C₁-C₃-alkilas; ir n yra sveikas skaičius lygus 0, 1 arba 2.

10 2. Junginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad (I) formulėje A yra vandenilis arba C₁-C₄-alkoksimetilas; W=CN arba NO₂; kiekvienas X ir Y= Cl, CF₃ arba Br; R= F, Cl, Br arba OCF₃; M= H, F, Cl arba Br; ir L=H arba F.

15 3. Junginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis yra:

4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

20 4,5-dichlor-2-(α, α, α-trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas;

2,3-dichlor-4-nitro-5-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas;

25

2,3-dichlor-5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirolas;

4-brom-2-(p-chlorfenil)-5-trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;

30

3,4-dibrom-5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2-karbonitrilas;

2,4-dibrom-5-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

35

5-(p-chlorfenil)-3-(trifluormetil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;

3-brom-5-(3,4-dinitrofenil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;

4,5-dichlor-1-(etoksimetil)-2-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas;

5

4-brom-2-(p-chlorfenil)-1-(etoksifenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas ir

10

4-brom-2-(3,4-dichlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas.

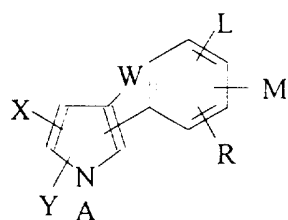
15

4. Junginiai pagal 1-3 punktus, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jie yra skirti panaudoti augalų apsaugos insekticidinių, nematocidinių ir akaricidinių priemonių gamybai.

20

5. Kovos su vabzdžiais, nematodomis ir erkėmis būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nurodytus vabzdžius, nematodus ir erkes, bei jų dauginimosi arba buvimo vietas apdoroja efektyviu kiekiu insekticidinio, nematocidinio ir akaricidinio veikimo junginio, turinčio struktūrą, atvaizduotą (I) formule:

25



(I),

30

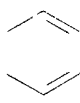
35

kurioje $X = F, Cl, Br, I$ arba CF_3 ; $Y = F, Cl, Br, I, CF_3$ arba CN ; $W = CN$ arba NO_2 ir $A = H, C_1-C_4$ -alkilas, kuriame kaip pakaitai gali būti nuo vieno iki 3 halogeno atomų, viena oksigrupė, viena C_1-C_4 -alkoksigrupė arba viena C_1-C_4 -alkiltiogrupė, vienas fenilas, kuriame kaip pakaitas gali būti C_1-C_3 -alkilas arba C_1-C_3 -alkoksigrupė arba nuo vieno iki 3 halogeno atomų, arba viena ben-

ziloksigrupė, turinti vieną halogeninį pakaitą; C_1-C_4 -
 karbalkoksimetilas: C_3-C_4 -alkenilas, kuriame kaip pa-
 kaitai, gali būti nuo vieno iki 3 halogeno atomų; cia-
 nogrupė; C_3-C_4 -alkinilas, kuriame gali būti vienas ha-
 5 logeno atomas; di- $(C_1-C_4$ -alkil)aminokarbonilas arba
 C_4-C_8 -cikloalkilaminokarbonilas;

$L=H, F, Cl$ arba Br ; ir

10 M ir R , nepriklausomai vienas nuo kito, yra H, C_1-C_3 -
 alkilas, C_1-C_3 -alkoksigrupė, C_1-C_3 -alkiltiogrupė, C_1-C_3 -
 alkilsulfinilas, C_1-C_3 -alkilsulfonilas, cianogrupė, $F,$
 $Cl, Br, I,$ nitrogrupė, CF_3, R_1CF_2Z, R_2CO arba NR_3R_4 ir,
 jeigu M ir R yra gretimose padėtyse, tai kartu su
 15 anglies atomais, prie kurių jie yra prijungi, jie gali
 sudaryti žiedą, kur MR struktūra yra:

20 $-OCH_2O-, -OCF_2O-,$ arba  ;

$Z=S(O)_n$ arba O ; $R_1=H, F, CHF_2, CHFCl$ arba CF_3 ; $R_2=C_1-C_3$ -
 alkilas, C_1-C_3 -alkoksilas arba NR_3R_4 ; $R_3=H$ arba C_1-C_3 -
 alkilas; $R_4=H, C_1-C_3$ -alkilas arba R_5CO ; $R_5=H$ arba C_1-C_3 -
 25 alkilas; ir n yra sveikas skaičius lygus 0, 1 arba 2.

6. Būdas pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
 tuo, kad naudoja junginius:

30 4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilą;

4,5-dichlor-2-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbo-
 nitrilą;

35 2,3-dichlor-4-nitro-5-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-
 3-karbonitrilą;

2,3-dichlor-5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirola;

4-brom-2-(p-chlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrila;

5

3,4-dibrom-5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2-karbonitrila;

2,4-dibrom-5-(p-chlorfenil)pirol-3-karbonitrila;

10

5-(p-chlorfenil)-3-(trifluormetil)pirol-2,4-dikarbonitrila;

3-brom-5-(3,4-dinitrofenil)pirol-2,4-dikarbonitrila;

15

4,5-dichlor-1-(etoksimetil)-2-(α, α, α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrila;

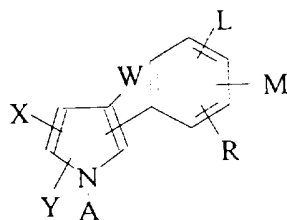
4-brom-2-(p-chlorfenil)-1-(etoksifenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrila ir

20

4-brom-2-(3,4-dichlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrila.

7. Auginamų augalų apsaugos būdas nuo vabzdžių, nematodų ir erkių užpuolimo, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtus augalus, dirvą arba vandenį, kur jie auga, apdoroja efektyviu kiekiu junginio prieš vabzdžius, nematodus ir erkes, turinčio formulę (I):

30



(I),

35

kurioje $X = F, Cl, Br, I$ arba CF_3 ; $Y = F, Cl, Br, I, CF_3$ arba CN ; $W = CN$ arba NO_2 ir $A = H, C_1-C_4$ -alkilas, kuriame kaip pakaitai, gali būti nuo vieno iki 3 halogeno atomų, viena oksigrupė, viena C_1-C_4 -alkoksigrupė arba viena C_1-C_4 -alkiltiogrupė, vienas fenilas, kuriame kaip pakaitas gali būti C_1-C_3 -alkilas arba C_1-C_3 -alkoksigrupė arba nuo vieno iki 3 halogeno atomų, arba viena benziloksigrupė, turinti vieną halogeninį pakaitą;

C_1-C_4 -karbalkoksimetilas: C_3-C_4 -alkenilas, kuriame kaip pakaitai gali būti nuo 1 iki 3 halogeno atomų; cianogrupė; C_3-C_4 -alkinilas, kuriame gali būti vienas halogeno atomas; di(C_1-C_4 -alkil)aminokarbonilas arba C_4-C_8 -cikloalkilaminokarbonilas;

15

$L = H, F, Cl$ arba Br ; ir

M ir R , nepriklausomai vienas nuo kito, yra H, C_1-C_3 -alkilas, C_1-C_3 -alkoksigrupė, C_1-C_3 -alkiltiogrupė, C_1-C_3 -alkilsulfinilas, C_1-C_3 -alkilsulfonilas, cianogrupė, F, Cl, Br, I , nitrogrupė, CF_3, R_1CF_2Z, R_2CO arba NR_3R_4 ir, jeigu M ir R yra gretimose padėtyse, tai kartu su anglies atomais, prie kurių jie yra prijungti, jie gali sudaryti žiedą, kur MR struktūra yra:

25

$-OCH_2O-$, $-OCF_2O-$, arba  ;

$Z = S(O)_n$ arba O ; $R_1 = H, F, CHF_2, CHFCl$ arba CF_3 ; $R_2 = C_1-C_3$ -alkilas, C_1-C_3 -alkoksilas arba NR_3R_4 ; $R_3 = H$ arba C_1-C_3 -alkilas; $R_4 = H, C_1-C_3$ -alkilas arba R_5CO ; $R_5 = H$ arba C_1-C_3 -alkilas; ir n yra sveikas skaičius lygus 0, 1 arba 2.

8. Būdas pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad paminėti junginiai yra:

4,5-dichlor-2-(3,4-dichlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

4,5-dichlor-2-(α , α , α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas;

5

2,3-dichlor-4-nitro-5-(α , α , α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas;

2,3-dichlor-5-(3,4-dichlorfenil)-4-nitropirolas;

10

4-brom-2-(p-chlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas;

2,4-dibrom-5-p-(chlorfenil)pirol-3-karbonitrilas;

15

3,4-dibrom-5-(3,4-dichlorfenil)pirol-2-karbonitrilas;

5-(p-chlorfenil)-3-(trifluormetil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;

20

3-brom-5-(3,4-dinitrofenil)pirol-2,4-dikarbonitrilas;

4,5-dichlor-1-(etoksimetil)-2-(α , α , α -trifluor-p-toluil)pirol-3-karbonitrilas;

25

4-brom-2-(p-chlorfenil)-1-(etoksifenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas ir

4-brom-2-(3,4-dichlorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-karbonitrilas.

30

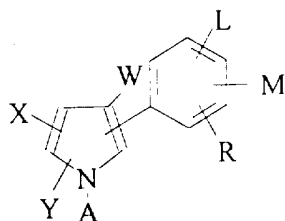
9. Būdas pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtus augalus arba dirvą, kurioje jie auginami, apdoroja nuo 0,125 kg/ha iki 4,0 kg/ha minėto (I) formulės junginio.

35

10. Būdas pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad minėtų augalų lapus arba dirvą, arba vandenį,
kur auginami šie augalai, apdoroja minėto (I) formulės
junginio skysta kompozicija, kurioje yra nuo 10 iki
5 10000 m.d. (I) formulės junginio.

11. Naujo arilpirolo junginio, turinčio struktūrą, at-
vaizduotą (I) formule:

10



(I),

15

kurioje X= F, Cl, Br, I arba CF₃; Y= F, Cl, Br, I, CF₃
arba CN; W= CN arba NO₂ ir A= H, C₁-C₄-alkilas, kuriame
kaip pakaitai gali būti nuo vieno iki 3 halogeno atomų,
viena oksigrupė, viena C₁-C₄-alkoksigrupė arba viena
20 C₁-C₄-alkiltiogrupė, vienas fenilas, kuriame kaip pa-
kaitas gali būti C₁-C₃-alkilas arba C₁-C₃-alkoksigrupė
arba nuo vieno iki 3 halogeno atomų, arba viena benzil-
oksigrupė, turinti vieną halogeninį pakaitą; C₁-C₄-kar-
balkoksimetilas; C₃-C₄-alkenilas, kuriame kaip pakaitai,
25 gali būti nuo vieno iki 3 halogeno atomų; C₃-C₄-alki-
nilas, kuriame gali būti vienas halogeno atomas; di-
(C₁-C₄-alkil)aminokarbonilas arba C₄-C₈-cikloalkilamino-
karbonilas;

30

L= H, F, Cl arba Br; ir

35

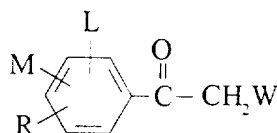
M ir R, nepriklausomai vienas nuo kito, yra H, C₁-C₃-
alkilas, C₁-C₃-alkoksigrupė, C₁-C₃-alkiltiogrupė, C₁-C₃-
alkilsulfinilas, C₁-C₃-akilsulfonilas, cianogrupė, F, Cl,
Br, I, nitrogrupė, CF₃, R₁CF₂Z, R₂CO arba NR₃R₄ ir, jeigu
M ir R yra gretimose padėtyse, tai kartu su anglies

atomais, prie kurių jie yra prijungti, jie gali sudaryti žiedą, kur MR struktūra yra:

5 $-\text{OCH}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2\text{O}-$ arba  ;

10 $Z = \text{S}(\text{O})_n$ arba O ; $R_1 = \text{H}$, F , CHF_2 , CHFCl arba CF_3 ; $R_2 = \text{C}_1\text{-C}_3\text{-alkilas}$, $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-alkoksilas}$ arba NR_3R_4 ; $R_3 = \text{H}$ arba $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-alkilas}$ arba R_5CO ; $R_5 = \text{H}$, arba $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-alkilas}$; ir n yra sveikas skaičius lygus 0, 1 arba 2, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vykdo benzoilacetoneitrilo arba α -nitroacetofenono, turinčio struktūrą formulės:

15



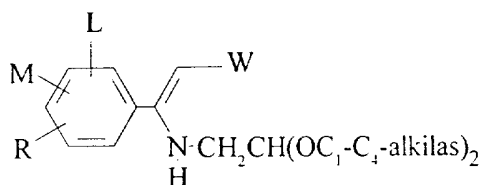
20

kurioje L, M, R ir W turi aukščiau nurodytas reikšmes, reakciją su 2,2-di-($\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkoksi}$)etilaminu, susidariusi šioje reakcijoje α -[2,2-di-($\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkoksi}$)etilamino]- β -cianostirolą arba α -[2,2-di-($\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkoksi}$)etilamino]- β -nitrostirolą apdoroja mineraline arba organine rūgštimi ir gauna norimą produktą.

12. Būdas pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reakciją tarp 2,2-di-($\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkoksi}$)etilamino ir benzoilacetoneitrilo arba nitroacetofenono vykdo be tirpiklio arba inertiniame organiniame tirpiklyje.

13. Būdas pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad α -[2,2-di-($\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkoksi}$)etilamino]- β -cianostirolą arba α -[2,2-di-($\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkoksi}$)etilamino]- β -nitrostirolą apdoroja chloro vandenilio, bromo vandenilio arba trifluoracto rūgštimi, kad susidarytų arilpirolas.

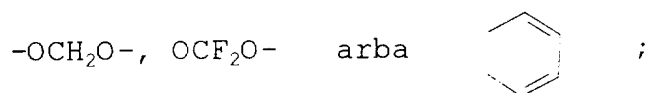
14. α -[2,2-di-(C₁-C₄-alkoksi)etilamino]- β -cianostirolo
arba α -[2,2-di-(C₁-C₄-alkoksi)etilamino]- β -nitrostirolo,
kurių struktūrinė formulė:



10

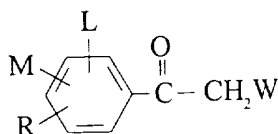
kurioje W= CN arba NO₂; L= H, F, Cl arba I; M ir R,
nepriklausomai vienas nuo kito, yra H, C₁-C₃-alkilas,
C₁-C₃-alkoksilas, C₁-C₃-alkiltiogrupė, C₁-C₃-alkilsulfi-
15 nilas, C₁-C₃-alkilsulfonilas, cianogrupė, F, Cl, Br, I,
nitrogrupė, CF₃, R₁CF₂Z, R₂CO arba NR₃R₄ ir, jeigu M ir R
yra gretimose padėtyse, tai kartu su anglies atomais,
prie kurių jie yra prijungti, jie gali sudaryti žiedą,
kur M ir R atitinka struktūrą:

20

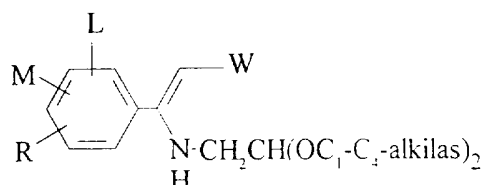


25 Z= S(O)_n arba O; R₁= H, F, CHF₂, CHFCl arba CF₃; R₂=
C₁-C₃-alkilas, C₁-C₃-alkoksilas arba NR₃R₄; R₃= H arba
C₁-C₃-alkilas; R₄= H arba C₁-C₃-alkilas arba R₅CO; R₅= H
arba C₁-C₃-alkilas; ir n yra sveikas skaičius lygus 0, 1
arba 2, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s t u o ,
30 kad atlieka benzoilacetonitrilo arba α -nitroacetofe-
nono, kurių formulė:

35

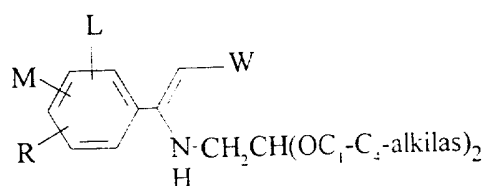


kurioje L, M, R ir W turi aukščiau nurodytas reikšmes, reakciją su 2,2-di-(C₁-C₄-alkoksi)etilaminu aukštesnėje temperatūroje, susidarant α-[2,2-di-(C₁-C₄-alkoksi)etilamino]-β-cianostrolui, turinčiam struktūrinę formulę:



kurioje L, M, R ir W yra tokie, kaip nurodyta aukščiau.

15. Junginys, turintis struktūrinę formulę:



kurioje W= CN arba NO₂; L= H, F, Cl arba I; M ir R, nepriklausomai vienas nuo kito, yra H, C₁-C₃-alkilas, C₁-C₃-alkoksilas, C₁-C₃-alkiltiogrupė, C₁-C₃-alkilsulfinilas, C₁-C₃-alkilsulfonilas, cianogrupė, F, Cl, Br, I, nitrogrupė, CF₃, R₁CF₂Z, R₂CO arba NR₃R₄ ir, jeigu M ir R yra gretimose padėtyse, tai kartu su anglies atomais, prie kurių jie yra prijungti, jie gali sudaryti žiedą, kur M ir R atitinka struktūrą:

-OCH₂O-, -OCF₂O- arba



;

Z= S(O)_n arba O; R₁= H, F, CHF₂, CHFCl arba CF₃; R₂= C₁-C₃-alkilas, C₁-C₃-alkoksilas arba NR₃R₄; R₃= H arba

C_1-C_3 -alkilas; $R_4 = H$, C_1-C_3 -alkilas arba R_5CO ; $R_5 = H$ arba C_1-C_3 -alkilas; ir n yra sveikas skaičius lygus 0, 1 arba 2.

16. Junginys pagal 14 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
5 tuo, kad jis yra:

(E)-p-chlor- β -[(formilmetil)amino] cinamono nitrilo di-
etilacetalis;

10 (Z)-p-chlor- β -[(formilmetil)amino] -3,4-dimetoksicinamo-
no nitrilo dietilacetalis;

β -[(formilmetil)amino] vinilbenzoinės rūgšties dietil-
acetalis;

15 3,4-dichlor- β -[(formilmetil)amino] cinamono nitrilo di-
etilacetalis;

20 (Z)- β -[(formilmetil)amino] -p-metilcinamono nitrilo di-
etilacetalis;

β -[(formilmetil)amino] -p-trifluormetoksicinamono nitri-
lo dimetilacetalis;

25 (E)-p-chlor- β -[(formilmetil)amino] cinamono nitrilo di-
metilacetalis;

N-(formilmetil)-p-metil- α -(nitrometilen)benzilamino di-
etilacetalis;

30 N-formilmetil)-3,4-dimetoksi- α -(nitrometilen)benzilami-
no dietilacetalis;

35 p-chlor-N-(formilmetil)- α -(nitrometilen)benzilamino
dietilacetalis;

N-(formilmetil)- α -(nitrometilen)-2-naftenmetilamino
dietilacetalis;

5 metil-p-{ α , α -[formilmetil)amino] - β -nitrovinil} benzoat-
p-(dietilacetalis) ir p-trifluormetil-N-[formilmetil- α -
(nitrometilen)]benzilamino dietilacetalis.