

(19)



(10)

LT 4307 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

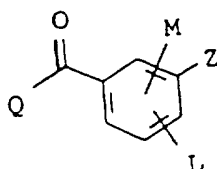
-
- (11) Patento numeris: **4307**
- (51) Int. Cl.⁶: **C07D 409/10**
C07D 413/10
C07D 417/10
A01N 43/56
- (21) Paraiškos numeris: **97-145**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1997 09 02**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1998 01 26**
- (45) Patento paskelbimo data: **1998 03 25**
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/EP96/00635**
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1996 02 14**
- (85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1997 09 02**
- (31, 32, 33) Prioritetas: **195 06 572.7, 1995 02 24, DE**
- (72) Išradėjas:
Wolfgang Von-Deyn, DE
Regina Luise Hill, DE
Uwe Kardorff, DE
Stefan Engel, DE
Martina Otten, DE
Marcus Vossen, DE
Peter Plath, DE
Harald Rang, DE
Albrecht Harreus, DE
Hartmann Koenig, DE
Helmut Walter, DE
Karl-Otto Westphalen, DE
Ulf Misslitz, DE
- (73) Patento savininkas:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, D-67056 Ludwigshafen, DE
- (74) Patentinis patikėtinis:
Liudmila Gerasimovič, 9, J. Basanavičiaus g. 16/5-41, 2009 Vilnius, LT
-

(54) Pavadinimas:

Pirazol-4-il-benzoilo dariniai ir herbicidinė priemonė

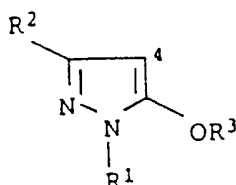
(57) Referatas:

Aprašomi (I) formulės pirazol-4-il-benzoilo dariniai



(I),

kurioje pakaitalai turi tokias reikšmes: L ir M yra vandenilis, C_1-C_6 alkilas, C_2-C_6 alkenilas, C_2-C_6 alkinilas, C_1-C_4 alkoksi, beje, šios grupės gali būti pakeistos 1-5 halogeno atomais arba C_1-C_4 alkoksigrupe, halogenu, ciano-, nitro-, $-(Y)_n-S(O)_mR^7$ arba $-(Y)_n-CO-R^8$ grupėmis; Z yra 5-naris arba 6-naris heterociklinis, sotasis arba nesotasis radikalas, turintis 1-3 heteroatomus, atrinktus iš grupės, susidedančius iš deguonies, sieros arba azoto, kuris gali turėti pakaitalus halogeną, cianogrupę, nitrogrupę, $-CO-R^8$ grupę, C_1-C_4 alkilą, C_1-C_4 halogenalkilą, C_3-C_8 cikloalkilą, C_1-C_4 alkoksi-grupę, C_1-C_4 halogenalkoksi-grupę, C_1-C_4 alkiltiogrupę, C_1-C_4 halogenalkiltiogrupę, di- C_1-C_4 alkilaminogrupę, fenilą, kuris gali turėti pakaitalus halogeną, cianogrupę, nitrogrupę, C_1-C_4 alkilą arba C_1-C_4 halogenalkilą arba oksogrupę, galinčią egzistuoti tautomerinėje hidroksiformoje, arba kuris sudaro biciklinę sistemą su kondensuotu fenilo žiedu, kuris gali turėti halogeną, cianogrupę, nitrogrupę, C_1-C_4 alkilą arba C_1-C_4 halogenalkilą, su kondensuotu karbociklu arba antru kondensuotu heterociklu, galinčiu turėti halogeną, cianogrupę, nitrogrupę, C_1-C_4 alkilą, di- C_1-C_4 alkilaminogrupę, C_1-C_4 alkoksigrupę, C_1-C_4 halogenalkoksigrupę, arba C_1-C_4 halogenalkilą; Y žymi O, NR^9 ; n lygus 0 arba 1; m lygus 0, 1 arba 2; R^7 žymi C_1-C_4 alkilą, C_1-C_4 halogenalkilą arba NR^9R^{10} ; R^8 žymi C_1-C_4 alkilą, C_1-C_4 halogenalkilą, C_1-C_4 alkoksi arba NR^9R^{10} ; R^9 žymi vandenilį arba C_1-C_4 alkilą; R^{10} žymi C_1-C_4 alkilą; Q žymi 4 padėtyje prijungtą (II) formulės pirazolo žiedą



(II),

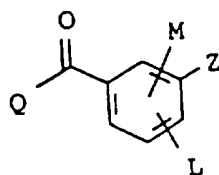
kuriame R^1 žymi C_1-C_4 alkilą; R^2 žymi vandenilį arba C_1-C_4 alkilą arba C_1-C_4 halogenalkilą ir R^3 žymi vandenilį, C_1-C_4 alkilsulfonilą, fenilsulfonilą arba alkilfenilsulfonilą, o taip pat tinkamas naudoti žemės ūkyje (I) formulės junginių druskas.

Išradimas aprašo naujus pirazolilbenzoildarinius, pasižyminčius herbicidiniu veikimu, jų gavimo būdą bei priemones, turinčias pirazolilbenzoildarinius, o taip pat šių darinių arba juos turinčių priemonių panaudojimą kovoje su piktžolėmis.

Literatūroje, pvz., paraiškoje EP 352543, yra aprašyti pirazolilbenzoildariniai, pasižymintys herbicidiniu veikimu, tačiau šių junginių herbicidinės savybės, kaip ir jų tinkamumas kultūrinei augmenijai, tik dalinai atitinka reikalavimus.

Atsižvelgiant į tai, šio išradimo tikslas buvo naujų pirazolilbenzoildarinių, pasižyminčių geresnėmis savybėmis, gavimas.

Igyvendinant šį tikslą, buvo atrinkti nauji pirazolilbenzoildariniai, kurių sudėtis išreiškiama I formule



I,

kurioje pakaitalai turi tokias reikšmes:

L ir M yra vandenilis, C_1 - C_6 alkilas, C_2 - C_6 alkenilas,

C_2 - C_6 alkinilas, C_1 - C_4 alkoksi, beje, šios grupės

gali būti pakeistos 1-5 halogeno atomais arba C_1 - C_4 alkoksigrupe, halogenu, ciano-, nitro-, $-(Y)_n-S(O)_m R^7$ arba $-(Y)_n-CO-R^8$ grupėmis;

Z yra 5-naris arba 6-naris heterociklinis, sotasis arba nesotasis radikalas, turintis 1-3 heteroatomus,

atrinktus iš grupės, susidedančios iš deguonies,

sieros arba azoto, kuris gali turėti pakaitalus

halogeną, cianogrupę, nitrogrupę, $-CO-R^8$ grupę,

C_1 - C_4 alkilą, C_1 - C_4 halogenalkilą, C_3 - C_8 cikloalkilą, C_1 - C_4 alkoksigrupę, C_1 - C_4 halogenalkoksi-

grupę, C_1 - C_4 alkiltiogrupę, C_1 - C_4 halogenalkiltio-

grupę, di- C_1 - C_4 alkilaminogrupę, fenilą, kuris gali turėti pakaitalus halogeną, cianogrupę, nitrogrupę,

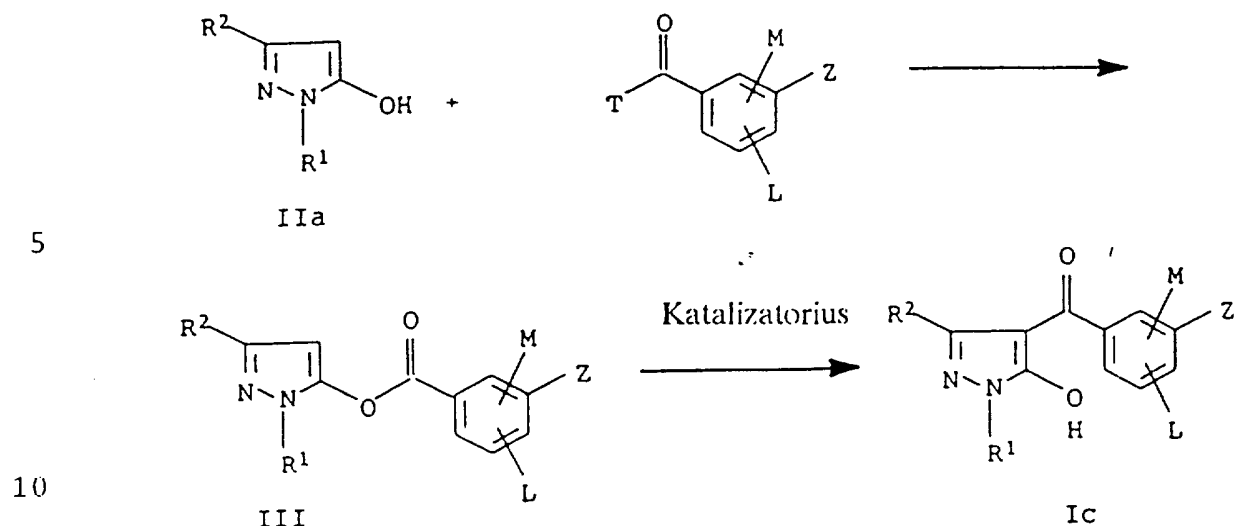
C_1 - C_4 alkilą arba C_1 - C_4 halogenalkilą,

- arba oksogrupę, galinčią egzistuoti tautomerinėje hidroksiformoje, arba kuris sudaro biciklinę sistemą su kondensuotu fenilo žiedu, kuris gali turėti halogeną, cianogrupę, nitrogrupę, C₁-C₄ alkilą arba C₁-C₄ halogenalkilą, su kondensuotu karbociklu arba antru kondensuotu heterociklu, galinčiu turėti halogeną, cianogrupę, nitrogrupę, C₁-C₄ alkilą, di-C₁-C₄ alkilaminogrupę, C₁-C₄ alkoksigrupę, C₁-C₄-halogenalkoksigrupę, arba C₁-C₄ halogenalkilą;
- Y žymi O, NR⁹;
- n lygus 0 arba 1;
- m lygus 0,1 arba 2;
- R⁷ yra C₁-C₄ alkilas, C₁-C₄ halogenalkilas arba NR⁹R¹⁰;
- R⁸ yra C₁-C₄ alkilas, C₁-C₄ halogenalkilas, C₁-C₄-alkoksi arba NR⁹R¹⁰;
- R⁹ yra vandenilis arba C₁-C₄ alkilas;
- R¹⁰ yra C₁-C₄ alkilas;
- Q žymi 4 padėtyje prijungtą II formulės pirazolo žiedą



II,

- 25 kuriame
- R¹ yra C₁-C₄ alkilas;
- R² yra vandenilis, C₁-C₄ alkilas arba C₁-C₄-halogenalkilas ir
- R³ yra vandenilis, C₁-C₄ alkilsulfonilas, fenil-sulfonilas arba alkilfenilsulfonilas,
- 30 o taip pat I formulės junginių druskos, tinkamos žemės ūkiui.
- I formulės junginiai gaunami acilinant IIa formulės 5-hidroksipirazolus III formulės benzoilo dariniu (T žymi Cl) bei pergrupuojant susidariusį pirazolo esterį, tokiu būdu gaunant Ic formulės junginius:



Aukščiau pateiktose formulėse T žymi halogeną, o L, M ir Z turi aukščiau nurodytas reikšmes.

Pirmoji reakcijos stadija, acilinimas, atliekama pagal žinomą metodiką, pvz., į IIa formulės 5-hidroksipirazolo tirpalą arba suspensiją, esant pagalbinei bazei, pridedama III formulės benzoilo darinio (T žymi Cl). Šiuo atveju tikslinga naudoti ekvimoliarinius reagentų ir bazės kiekius. Taip pat kartais gali būti tikslinga naudoti nežymų, 1,2-1,5 mol. ekvivalento, pagalbinės bazės perteklių, skaičiuojant II junginiui.

Tinkamos pagalbinės bazės yra, pvz., tretiniai alkilaminai, piridinas arba šarminių metalų karbonatai, o tirpikliais gali būti naudojami dichlormetanas, dietileteris, toluenas arba etilacetatas. Pilant rūgšties chloranhidridą, reakcijos mišinį pageidautina atšaldyti iki 0-10°C, po to mišinys maišomas 25-50°C temperatūroje iki mainų reakcijos pabaigos.

Tolimesnis apdorojimas atliekamas įprasta metodika, pvz., reakcijos mišinys supilamas į vandenį ir ekstrahuojamas dichlormetanu. Išdžiovinus organinę fazę ir nugarinus tirpiklį, žaliavinis 5-hidroksipirazolo esteris, be papildomo gryninimo, gali būti naudojamas persigrupavimo reakcijoje. Benzenkarboksirūgšties 5-hidroksipirazol-

esterių gavimo pavyzdžių galima rasti paraiškoje EP-A282944 ir JAV patente 4643757.

5 5-hidroksipirazolesterių persigupavimą, gaunant Ic formulės junginius, geriausia atlikti 20-40°C temperatūroje tirpiklyje, esant pagalbinei bazei bei ciano junginiui, kaip katalizatoriui. Tirpikliais gali būti naudojami acetonitrilas, dichlormetanas, 1,2-dichloretanas, etilacetatas, toluenas arba kiti. Tinkamiausias tirpiklis yra acetonitrilas. Bazėmis gali
10 būti tretiniai alkilaminai, piridinas arba šarminių metalų karbonatai, naudojant juos ekvimoliariniais arba pertekliniais (iki 4 kartų) kiekiais. Tinkamiausia pagalbinė bazė yra trietilaminas, naudojamas 2-kartiniu pertekliumi. Tinkami katalizatoriai yra cianido
15 junginiai, pvz., kalio cianidas arba acetoncianhidrinas, kurie naudojami, pvz., 1-50, geriau 5-20 mol.% koncentracijos, skaičiuojant 5-hidroksipirazolo esteriui. Optimalu naudoti, pvz., 10 mol.% acetoncianhidriną.

Benzenkarboksirūgščių 5-hidroksipirazolesterių persigrupavimo pavyzdžių galima rasti aukščiau nurodytose publikacijose, EP-A 282944 arba JAV 4643757, vienok šiose publikacijose katalizatoriais naudojami tiksliai natrio karbonatas arba kalio karbonatas dioksane. Analogiškai persigrupuojant cikloheksan-1,3-dionų enoliniams
25 esteriams, yra žinoma apie kalio cianido arba acetoncianhidrino panaudojimą (JAV patentas 4695673), tačiau literatūroje neaptinkama pavyzdžių, patvirtinančių ypatingą cianido junginių tinkamumą 5-hidroksipirazolo O-acilinių darinių Friso persigrupavime.

30 Tolimesnis apdorojimas atliekamas įprasta metodika, pvz., reakcijos mišinys parūgštinamas praskiestomis mineralinėmis rūgštimis, pvz., 5% druskos rūgštimi arba sieros rūgštimi, ir ekstrahuojama, pvz., dichlormetanu arba acto rūgšties etilesteriu. Gryninant, ekstraktas
35 ekstrahuojamas šaltu 5-10 % šarminio metalo karbonato tirpalu, tada galutinis produktas pereina į vandeningą fazę. Rūgštinant vandeninį tirpalą, Ic formulės produktas

iškrenta į nuosėdas arba pakartotinai ekstrahuojamas dichlormetanu, džiovinamas ir po to iš jo pašalinamas tirpiklis.

Pradine medžiaga naudojami II formulės 5-hidroksipirazolai yra žinomi ir gali būti gaunami žinomais metodais [žr. paraišką EP-A 240001 ir Journ. Prakt. Chem. 315, 382 (1973)]. 1,3-dimetil-5-hidroksipirazolas yra komercinis junginys.

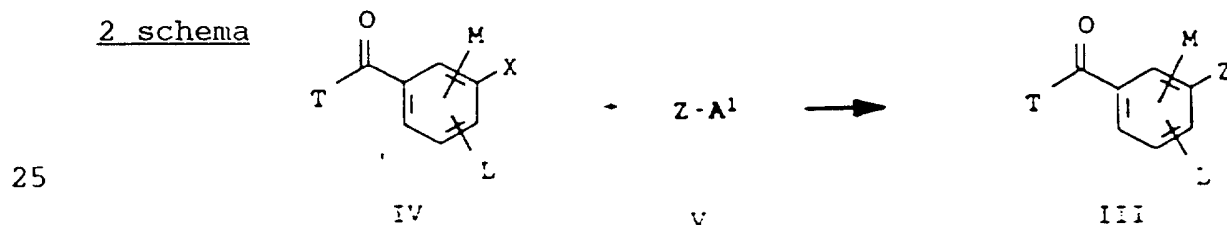
III formulės benzenkarboksirūgšties dariniai gali būti gaunami taip:

Benzoilhalogenidai, kaip, pvz., III formulės benzoilchloridai (T žymi Cl), gaunami žinomu metodu, sąveikaujant III formulės benzenkarboksirūgštims (T žymi OH) su tionilchloridu.

III formulės benzenkarboksirūgštys (T žymi OH) gali būti gaunamos žinomu metodu iš atitinkamų III formulės esterių (T žymi C₁-C₄ alkoksi) rūgštinės arba šarminės hidrolizės būdu.

III formulės tarpiniai produktai gali būti gaunami pagal žemiau aprašytą mechanizmą, atvaizduotą 2 ir 3 schemomis.

2 schema



T žymi C₁-C₄ alkoksi,

X žymi Cl, Br, J, -OS(O)₂CF₃, -OS(O)₂F,

30 A¹ žymi Sn(C₁-C₄ alkilą)₃, B(OH)₂, ZnHal, kur Hal yra Cl arba Br,

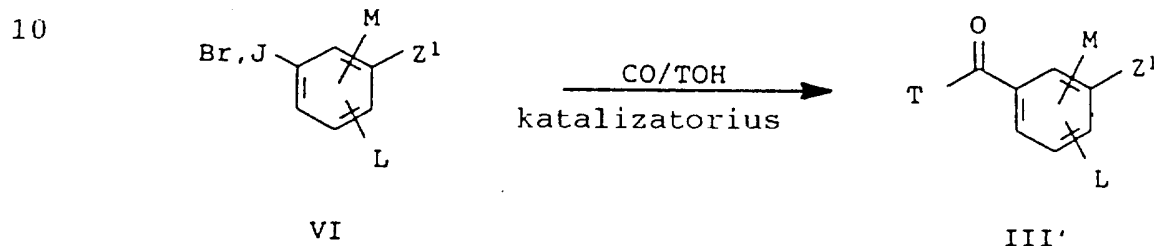
L, M ir Z turi aukščiau nurodytas reikšmes.

Pagal šią schemą IV formulės arilhalogenidų junginiai arba arilsulfonatai žinomu metodu reaguoja su V formulės 35 heteroarilstanatais (Štillerio sintezės reakcijos), boro heteroarililniais junginiais (Suzuki sintezės reakcijos) arba cinko heteroarililniais junginiais (Negiši reakcija)

(žr., pvz., Synthesis 1987, 51-53; Synthesis 1992, 413), dalyvaujant pereinamojo metalo katalizatoriui, pvz., paladžiui arba nikeliui, ir nebūtinai esant bazei, gaunami bendros III formulės nauji dariniai.

- 5 III formulės benzenkarboksirūgšties dariniai taip pat gali būti gaunami atitinkamais bromu arba jodu pakeistiems VI formulės junginiams

3 schema



15

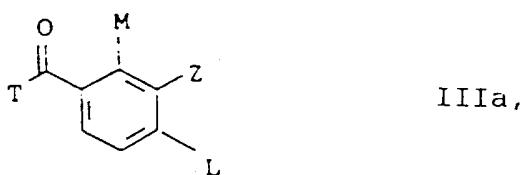
Z¹ žymi Z arba CN,

T žymi OH, C₁-C₄ alkoksi,

čia L ir M turi aukščiau nurodytas reikšmes, sąveikaujant su anglies monoksidu ir vandeniu, esant padidintam slėgiui ir dalyvaujant pereinamojo metalo, pvz., paladžio, nikelio, kobalto arba rodžio, katalizatoriui bei bazei.

20 Šiame išradime pirmenybė teikiama IIIa formulės benzoilo dariniams

25



30

čia T, L, M ir Z turi tokias reikšmes:

T žymi chlorą, OH arba C₁-C₄ alkoksi;

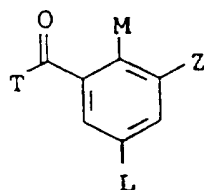
L žymi C₁-C₆ alkilą, C₂-C₆ alkenilą, C₂-C₆ alkinilą, C₁-C₄ alkoksi, C₁-C₄ alkiltio, C₁-C₄ halogenalkilą, C₁-C₄ halogenalkoksi, C₁-C₄ halogenakiltio, C₁-C₄ alkilsulfonilą, halogeną, nitro- arba cianogrupes;

M žymi C_1-C_6 alkilą, C_2-C_6 alkenilą, C_2-C_6 alkinilą, C_1-C_4 alkoksi, C_1-C_4 alkiltio, C_1-C_4 halogenalkilą, C_1-C_4 halogenalkoksi, C_1-C_4 halogenalkiltio, C_1-C_4 alkilsulfonylą, halogeną, nitro- arba cianogrupes;

5 Z turi reikšmes, nurodytas aukščiau.

Taip pat pirmenybė suteikiama IIIb formulės benzoilo dariniams

10



IIIb,

15 čia T, L, M ir Z turi tokias reikšmes:

T žymi chlorą, OH arba C_1-C_4 alkoksi;

L, M žymi C_1-C_6 alkilą, C_2-C_6 alkenilą, C_2-C_6 alkinilą, C_1-C_4 alkoksi, C_1-C_4 alkiltio, C_1-C_4 halogenalkilą, C_1-C_4 halogenalkoksi, C_1-C_4 halogenalkiltio, C_1-C_4 alkilsul-

20 fonilą, halogeną, nitro- arba cianogrupes;

Z turi aukščiau nurodytas reikšmes.

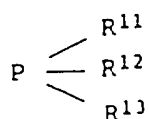
Nikelio, kobalto, rodžio ir, visų pirma, paladžio katalizatoriai gali būti metalo pavidale arba įprastų druskų formoje, būtent, halogenidų junginių, pvz., $PdCl_2$,

25 $RhCl_3 \cdot H_2O$, acetatų, pvz., $Pd(OAc)_2$, cianidų ir t. t.

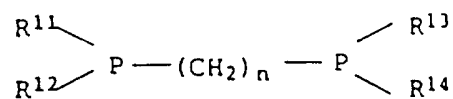
pavidale su žinomais valentingumo laipsniais. Toliau gali būti pateikiami metalo kompleksai su tretiniais fosfinais, metalų alkilkarbonilai, metalų karbonilai, pvz., $CO_2(CO)_8$, $Ni(CO)_4$, metalkarboniliniai kompleksai su

30 tretiniais fosfinais, pvz., $(PPh_3)_2 Ni(CO)_2$, kompleksiniai junginiai, sudaryti iš pereinamųjų metalų druskų su tretiniais fosfinais. Paskutinytis yra tinkamiausias iš aukščiau išvardintų variantų, pirmiausiai - paladžio katalizatoriaus atveju. Šiuo atveju fosfino ligandų tipai

35 gali būti labai įvairūs. Juos galima atvaizduoti, pvz., tokiomis formulėmis:



arba



5

čia n lygus 1, 2, 3 arba 4, o radikalai R^{11} - R^{14} žymi mažos molekulinės masės alkilą, pvz., C_1 - C_6 alkilą, arilą, C_1 - C_4 alkilarilą, pvz., benzilą, fenetilą arba ariloksi. Arilas žymi, pvz., naftilą, antrilą ir, geriausia, nebūtinai pakeistą fenilą; kalbant apie pakaitalus, reikia atsižvelgti tik į jų inertiškumą karboksilinimo reakcijos atžvilgiu, kitu atspektu jie gali būti labai įvairūs ir apima visus inertinius C-organinius radikalus, tokius, kaip C_1 - C_6 alkilo radikalai, pvz., metilas, karboksilo radikalai, tokie, kaip COOH , COOM (M žymi, pvz., šarminį arba šarminį žemės metalą, arba amonio druską), arba C-organinius radikalus, prijungtus per deguonį, tokius, kaip C_1 - C_6 alkoksilo radikalus.

Fosfino kompleksai gali būti gaunami žinomu būdu, taip, kaip tai aprašyta aukščiau minėtose publikacijose. Taip, pvz., naudojant įprastas komercines metalų druskas, kaip PdCl_2 arba $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$, bei pridėdant fosfiną, pvz., $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 1,2-bis(difenilfosfino)etaną. Paprastai fosfino kiekis, skaičiuojant pereinamajam metalui, yra 0-20, visų pirma, 0,1-10 mol. ekvivalentų, optimaliausia 1-5 mol. ekvivalentai. Pereinamojo metalo kiekis lemiamos reikšmės neturi. Akivaizdu, jog ekonominiu aspektu tikslingiau yra naudoti mažą kiekį, pvz., 0,1-10 mol.%, visų pirma, 1-5 mol.%, skaičiuojant VI formulės pradinei medžiagai.

III formulės benzenkarboksirūgštys (T žymi OH) gaunamos, sąveikaujant su anglies monoksidu ir bent ekvimoliariniu vandens kiekiu, skaičiuojant VI formulės pradinėms medžiagoms. Vanduo yra bendras komponentas ir kartu gali būti tirpiklis. Jo maksimalus kiekis lemiamos reikšmės neturi. Tačiau, priklausomai nuo pradinių medžiagų ir naudojamų katalizatorių tipo, gali būti tikslinga vietoj

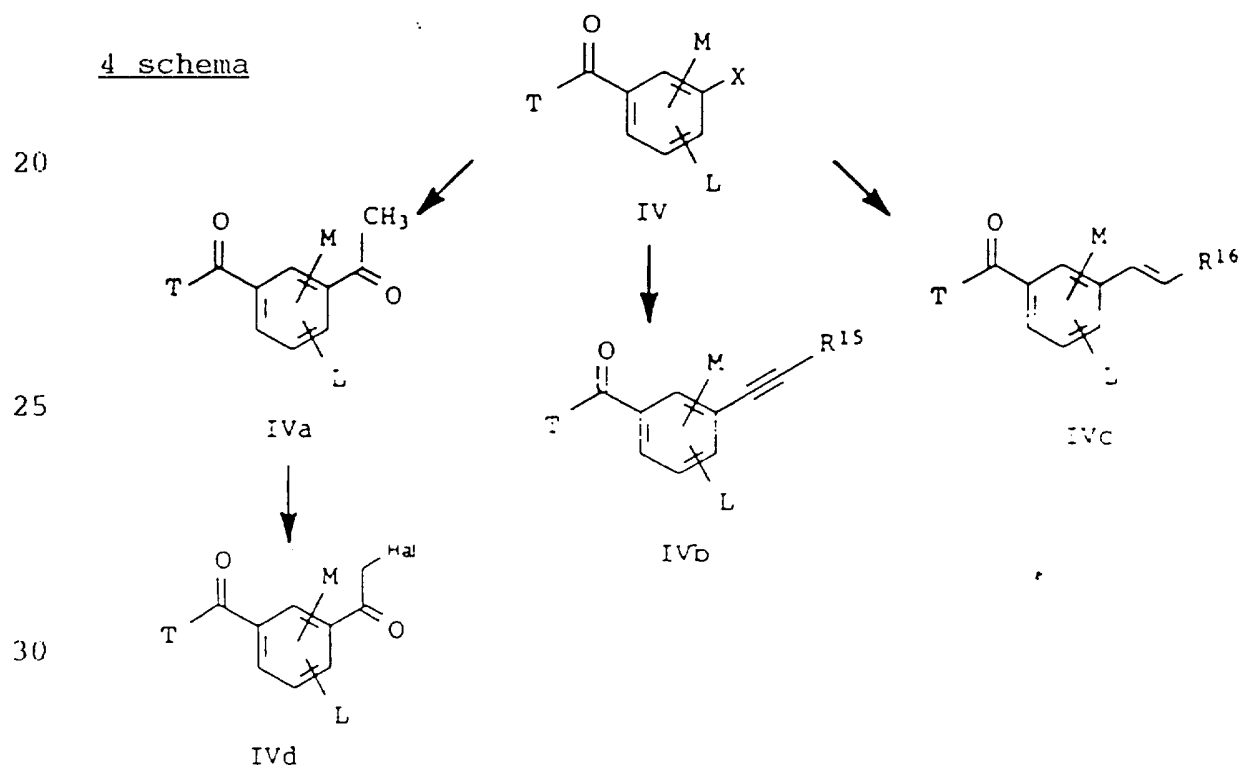
nurodyto bendro komponento tirpiklio naudoti kitą inertinį tirpiklį arba karboksilinimui naudojamą bazę. Karboksilinimo reakcijoje inertiniais tirpikliais gali būti įprasti tirpikliai, tokie kaip angliavandeniliai, pvz., toluenas, ksilenas, heksanas, pentanas, cikloheksanas, eteriai, pvz., metil-tret-butileteris, tetrahidrofuranas, dioksanas, dimetoksietanas, pakeisti amidai, kaip, pvz., dimetilformamidas, pakeisti karbamidai, kaip, pvz., tetra- C_1-C_4 alkilkarbamidai, arba nitrilai, kaip, pvz., benzonitrilas arba acetonitrilas. Siūlomo būdo optimaliame variante naudojamas perteklius vieno iš bendrų komponentų, visų pirma, bazės. Tai įgalina apsieiti be papildomo tirpiklio. Sutinkamai su išradimo būdu, tinkamos yra visos inertinės bazės, pasižyminčios sugebėjimu surišti reakcijos metu išsiskiriantį vandenilio jodidą, atitinkamai, vandenilio bromidą. Kaip pavyzdžius galima paminėti tretinius aminus, pvz., trialkilaminus, būtent, trietilaminą, ciklinius aminus, tokius, kaip N-metilpiperidinas arba N,N'-dimetil-piperazinas, piridinas, šarminių metalų karbonatus ar hidrokarbonatus arba tetraalkilpakeistus karbamido darinius, tokius, kaip C_1-C_4 alkilkarbamidas, pvz., tetrametilkarbamidas. Bazės kiekis lemiamos reikšmės neturi ir paprastai naudojama 1-10, dažniausiai 1-5 mol. Bazę kartu naudojant ir kaip tirpiklį, jo kiekis, kaip taisyklė, parenkamas taip, kad reakcijos komponentai galėtų ištirpti; praktiniais ir ekonominiais sumetimais, nesant būtinumui, vengiama didelių perteklių, kas, be to, įgalina apsieiti su nedidelio tūrio reakcijos indais ir tuo pačiu užtikrinti maksimalų reagentų tarpusavio kontaktą. Anglies monoksido slėgis reakcijos metu reguliuojamas tokiu būdu, kad būtų užtikrintas pastovus CO perteklius VI formulės junginių atžvilgiu. Optimalu, kai anglies monoksido slėgis kambario temperatūroje yra 1-250 barų, geriausia 5-150 barų.

Karbonilinis nepertaukiamu arba periodiniu režimu paprastai vykdomas 20-250°C, geriausia 30-150°C temperatūroje. Kad būtų palaikomas pastovus slėgis dirbant periodiniu režimu, tikslinga anglies monoksidą į

5 reakcijos mišinį tiekti nepertaukiamai.

VI formulės arilhalogenidų junginiai, naudojami kaip pradinės medžiagos, yra gerai žinomi arba gali būti lengvai gaunami, derinant žinomus sintezės metodus. Taip, pvz., VI formulės halogenidų junginiai gali būti gaunami 10 Zandmejerio reakcijos metu iš atitinkamų anilinių, kurie, savo ruožtu, sintetinami, redukuojant atitinkamus nitrojunginius (žr., pvz., VI junginiams su Z', žyminčiu CN: Liebig's Ann. Chem. 1980, 768-778). VI arilbromidai, be to, gali būti gaunami betarpiškai brominant tinkamus 15 pradinius junginius [žr., pvz., mėnesinį leidinį "Monatsheft Chem. 99, 815-822 (1968)].

4 schema



Čia

T žymi C₁-C₄ alkoksi;

35 X žymi Cl, Br, J, -OS(O)₂CF₃, -OS(O)₂F;

L, M ir Z turi aukščiau nurodytas reikšmes;

R^{15} žymi vandenilį, C_1 - C_4 alkilą, C_1 - C_4 halogenalkilą, C_3 - C_8 cikloalkilą, nebūtinai pakeistą fenilą arba trimetilsililą;

5 R^{16} žymi vandenilį, C_1 - C_4 halogenalkilą, C_3 - C_8 cikloalkilą arba nebūtinai pakeistą fenilą.

Naudojant IV formulės arilhalogenidų junginius arba arilsulfonatus, dalyvaujant pereinamojo metalo katalizatoriui, būtent, paladžio arba nikelio katalizatoriui, ir nebūtinai esant bazei, literatūroje
10 aprašytais metodais galima gauti IVa formulės arilmetilketonus, o būtent, reaguojant su vinilalkilo eteriais ir po to sekant hidrolizei [žr., pvz., Tetrahedron Lett. 32, 1753-1756 (1991)].

Etinilinti IVb formulės aromatiniai angliavandeniliai
15 gali būti gaunami žinomu metodu, sąveikaujant IV formulės arilhalogenidų junginiams arba arilsulfonatams su pakeistais acetilenaais, kartu dalyvaujant paladžio arba nikelio katalizatoriui [žr., pvz., Heterocycles, 24, 31-32 (1986)]. IVb dariniai su R^{15} , žyminčiu H, optimaliai
20 gaunami iš IVb formulės sililinių junginių, kur R^{15} žymi $Si(CH_3)_3$ [žr. Journ. Org. Chem. 46, 2280-2286 (1981)].

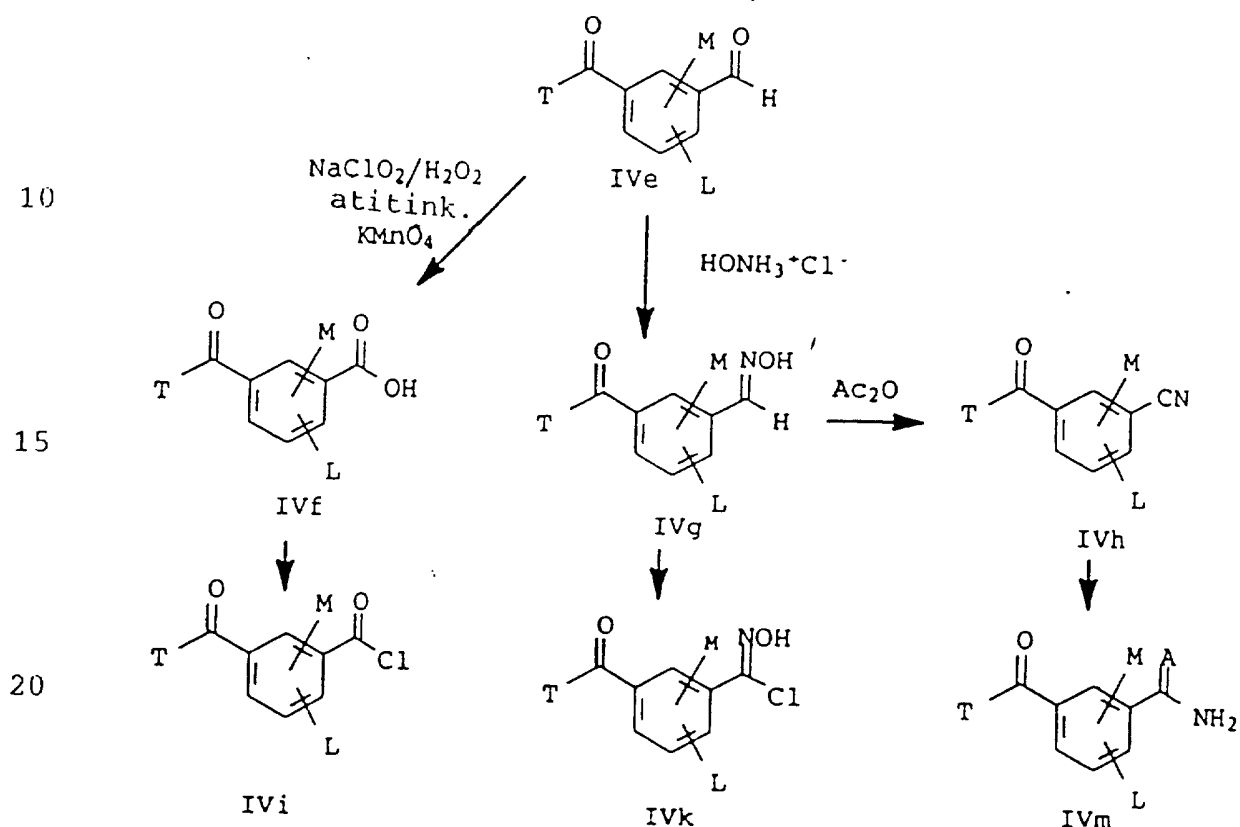
Vykstant Cheko reakcijai, sąveikaujant IV formulės arilhalogenidų junginiams arba arilsulfonatams su alkenais, dalyvaujant paladžio katalizatoriui, gaunami
25 IVc formulės arilalkenai (žr., pvz., Heck, Palladium Reagents in Organic Synthesis, Academic Press leidykla, Londonas, 1985, atitinkamai, Synthesis 1993, 735-762).

IV formulės benzoilo dariniai, naudojami kaip pradiniai junginiai, yra žinomi [žr., pvz., Coll. Czech. Chem.
30 Commun. 40, 3009-3019 (1975)] arba gali būti lengvai gaunami, atitinkamai derinant žinomus sintezės metodus.

Pavyzdžiui, IV formulės sulfonatai (X yra $-OS(O)_2CF_3$, $-OS(O)_2F$) gali būti gaunami iš atitinkamų fenolių, kurie, savo ruožtu, yra taip pat žinomi (žr., pvz., paraišką EP
35 195247) arba gali būti gaunami žinomais metodais (žr., pvz., Synthesis 1993, 735-762).

IV formulės halogenidų junginiai (X žymi chlorą, bromą arba jodą) gali būti gaunami Zandmejerio reakcijos metu iš atitinkamų anilinų.

5 5 schema



25 Čia

A žymi S, NH arba NOH;

T yra C₁-C₄ alkoksi ir

L ir M turi aukščiau nurodytas reikšmes.

30 IVf formulės izoftalio rūgšties dariniai gali būti gaunami iš IVe formulės aldehydų žinomais metodais [žr., Journ. March Advanced Organic Chemistry, 3-ias leidimas, 629 p. ir toliau, Wiley-Interscience Publication leidykla (1985)].

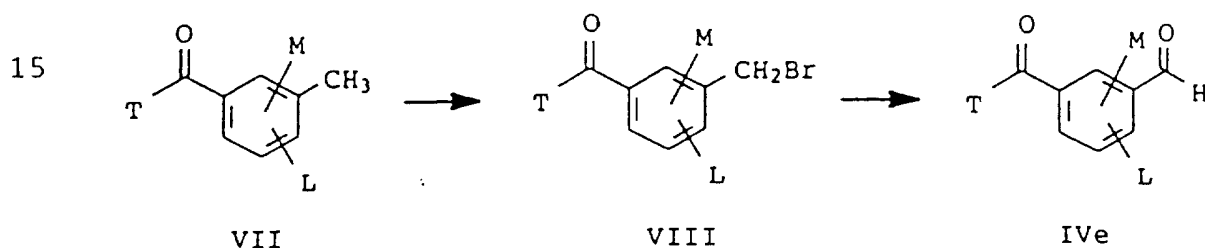
35 IVg formulės oksimai optimaliai gaunami pagal žinomą metodiką, sąveikaujant IVe aldehydams su hidroksilaminu [žr. Journ. March Advanced Organic Chemistry, 3-ias

leidimas, 805-806 p., Wiley-Interscience Publication leidykla (1985)].

IVg formulės oksimų pavertimas IVh formulės nitrilais taip pat gali būti atliekamas žinomais metodais [žr. 5 Journ. March Advanced Organic Chemistry, 3-ias leidimas, 931-932 p., Wiley-Interscience Publication leidykla (1985)].

Pradiniais junginiais naudojami IVe formulės aldehydai yra žinomi arba gali būti gaunami žinomais metodais. 10 Juos, pvz., galima susintetinti iš VII formulės metilinių junginių, naudojant 6 schemą.

6 schema



20

T, M ir L radikalai turi reikšmes, nurodytas 5 schemoje. Iš VII formulės metilinių junginių žinomais metodais, pvz., sąveikaujant su N-bromosukcinimidu arba 1,3-dibrom-5,5-dimetilhidantoinu, gali būti gaunami VIII formulės 25 benzilbromidai. Benzilbromidų virsmas IVe formulės benzaldehydais taip pat aprašytas literatūroje [žr. Synth. Commun, 22, 1967-1971 (1992)].

IVa - IVh formulių tarpiniai produktai (forproduktai) yra tinkami III formulės tarpinių heterociklinių produktų 30 sudarymui. Tokiu būdu, pvz., iš IVa acetofenonų, panaudojant tarpinę IVd halogeninimo stadiją, galima gauti 5-oksazolilo darinius [žr., pvz., Journ. Heterocyclic Chem., 28, 17-28 (1991)] arba 4-tiazolilo darinius [žr., pvz., Metzger, Thiazoles: The Chemistry of 35 Heterocyclic Compounds, 34 tomas, 175 p. ir toliau (1976)].

IVb acetilenai, atitinkamai, IVc alkenai yra tinkami 4-izoksazolilo, 5-izoksazolilo, 4,5-dihidroizoksazol-4-ilo, 4,5-dihidroizoksazol-5-ilo darinių sudarymui [žr., pvz., Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4-tas leidimas, X/3 tomas, 843 p. ir toliau (1965)].

Iš IVf benzenkarboksirūgščių, atitinkamai, iš įprastais metodais gaunamų šitų rūgščių IVi chloranhidridų, literatūroje žinomais metodais galima gauti, pvz., 2-oksazolilo, 1,2,4-oksadiazol-5-ilo, 1,3,4-oksadiazol-2-ilo darinius [žr., pvz., Journ. Heterocyclic Chem., 28, 17-28 (1991)] arba 2-pirolilo darinius [žr., pvz., Heterocycles 26, 3141-3151 (1987)].

1,2,4-triazol-3-ilo dariniai gali būti gaunami žinomais metodais iš IVh benzonitrilų [žr., pvz., Journ. Chem. Soc. 3461-3464 (1954)].

IVh benzonitrilai per tarpinę IVm tioamidų, amidoksimų arba amidinų stadiją gali būti paversti 1,2,4-oksadiazol-3-ilo [žr., pvz., Journ. Heterocyclic Chem., 28, 17-28 (1991)], 2-tiazolilo, 4,5-dihidrotiazol-2-ilo arba 5,6-dihidro-4-H-1,3-tiazin-2-ilo (žr., pvz., Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4-as leidimas, E5 tomas, 1268 p. ir toliau (1985)] dariniais. Iš IVm tioamidų (A žymi S) literatūroje žinomais metodais taip pat galima gauti 1,2,4-tiadiazol-5-ilo [žr., pvz., Journ. Org. Chem. 45, 3750-3753 (1980)] arba 1,3,4-tiadiazol-2-ilo (žr., pvz., Journ. Chem. Soc., Perkin Trans. I. leidykla, 1987-1991 (1982)] darinius.

IVg oksimų pavertimas 3-izoksazolilo dariniais gali būti atliekamas žinoma metodika per IVk hidroksamo rūgšties chloranhidridų tarpinę stadiją (žr., pvz., Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4-tas leidimas, X/3 tomas, 843 p. ir toliau (1965)).

Atsižvelgiant į I bendros formulės benzoilo darinių panaudojimo tikslą, pakaitalais gali būti tokie radikalai:

L ir M yra vandenilis,

- C₁-C₄ alkilas, toks kaip metilas, etilas, propilas, 1-metiletilas, butilas, 1-metilpropilas, 2-metilpropilas, 1,1-dimetiletilas, pentilas, 1-metilbutilas, 2-metilbutilas, 3-metilbutilas, 1,1-dimetilpropilas, 1,2-dimetilpropilas, 2,2-dimetilpropilas, 1-etilpropilas, 5 heksilas, 1-metilpentilas, 2-metilpentilas, 3-metilpentilas, 4-metilpentilas, 1,1-dimetilbutilas, 1,2-dimetilbutilas, 1,3-dimetilbutilas, 2,2-dimetilbutilas, 2,3-dimetilbutilas, 3,3-dimetilbutilas, 1-etilbutilas, 10 1,1,2-trimetilpropilas, 1,2,2-trimetilpropilas, 1-etil-1-metilpropilas arba 1-etil-2-metilpropilas, visų pirma, metilas, etilas, 1-metiletilas, 1-metilpropilas, 2-metilpropilas, 1,1-dimetiletilas ir 1,1-dimetilpropilas;
- C₂-C₆ alkenilas, toks kaip 2-propenilas, 2-butenilas, 3-butenilas, 1-metil-2-propenilas, 2-metil-2-propenilas, 2-pentenilas, 3-pentenilas, 4-pentenilas, 3-metil-2-butenilas, 1-metil-2-butenilas, 2-metil-2-butenilas, 1-metil-3-butenilas, 2-metil-4-butenilas, 3-metil-3-butenilas, 1,1-dimetil-2-propenilas, 1,2-dimetil-2-propenilas, 1-etil-2-propenilas, 2-heksenilas, 3-heksenilas, 4-heksenilas, 5-heksenilas, 1-metil-2-pentenilas, 2-metil-2-pentenilas, 3-metil-2-pentenilas, 4-metil-2-pentenilas, 1-metil-3-pentenilas, 2-metil-3-pentenilas, 3-metil-3-pentenilas, 4-metil-3-pentenilas, 25 1-metil-4-pentenilas, 2-metil-4-pentenilas, 3-metil-4-pentenilas, 4-metil-4-pentenilas, 1,1-dimetil-2-butenilas, 1,1-dimetil-3-butenilas, 1,2-dimetil-2-butenilas, 1,3-dimetil-3-butenilas, 2,2-dimetil-3-butenilas, 2,3-dimetil-2-butenilas, 2,3-dimetil-3-butenilas, 1-etil-2-butenilas, 1-etil-3-butenilas, 2-etil-2-butenilas, 2-etil-3-butenilas, 1,1,2-trimetil-2-propenilas, 1-etil-1-metil-2-propenilas ir etil-2-metil-2-propenilas, visų pirma, 1-metil-2-propenilas, 1-metil-2-butenilas, 1,1-dimetil-2-propenilas ir 1,1-dimetil-2-butenilas;
- 35 C₂-C₆ alkinilas, toks kaip propargilas, 2-butinilas, 3-butinilas, 2-pentinilas, 3-pentinilas, 4-pentinilas, 1-metil-3-butinilas, 2-metil-3-butinilas, 1-metil-2-

- butinilas, 1,1-dimetil-2-propinilas, 1-etil-2-propinilas, 2-heksinilas, 3-heksinilas, 4-heksinilas, 5-heksinilas, 1-metil-2-pentinilas, 1-metil-3-pentinilas, 1-metil-4-pentinilas, 3-metil-4-pentinilas, 4-metil-2-pentinilas,
- 5 1,1-dimetil-2-butinilas, 1,1-dimetil-3-butinilas, 1,2-dimetil-3-butinilas, 2,2-dimetil-3-butinilas, 1-etil-2-butinilas, 1-etil-3-butinilas, 2-etil-3-butinilas ir 1-etil-1-metil-2-propinilas;
- C_1-C_4 alkoksi, toks kaip metoksi, etoksi, n-propoksi, 1-
- 10 metiletoksi, n-butoksi, 1-metilpropoksi, 2-metilpropoksi ir 1,1-dimetiletoksi, visų pirma, C_1-C_3 alkoksi, toks kaip metoksi, etoksi, izopropoksi, ir šios grupės gali būti pakeistos 1-5 halogeno atomais, tokiais kaip fluoras, chloras, bromas ir jodas, geriausia fluoras ir chloras,
- 15 arba C_1-C_4 alkoksigrupe, kuri iššifruota aukščiau.
- Aukščiau paminėta $-(Y)_n-S(O)_m R^7$ grupė yra pvz.,
- C_1-C_4 alkiltio, toks kaip metiltio, etiltio, n-propiltio, 1-metiltio, n-butiltio, 1-metilpropiltio, 2-metilpropiltio ir 1,1-dimetiletiltio, visų pirma, metiltio;
- 20 C_1-C_4 alkilsulfinilas, toks kaip metilsulfinilas, etilsulfinilas, n-propilsulfinilas, 1-metiletilsulfinilas, n-butilsulfinilas, 1-metilpropilsulfinilas, 2-metilpropilsulfinilas ir 1,1-dimetiletilsulfinilas, visų pirma, metilsulfinilas;
- 25 C_1-C_4 alkilsulfonilas, toks kaip metilsulfonilas, etilsulfonilas, n-propilsulfonilas, 1-metiletilsulfonilas, n-butilsulfonilas, 1-metilpropilsulfonilas, 2-metilpropilsulfonilas ir 1,1-dimetiletilsulfonilas, visų pirma, metilsulfonilas;
- 30 C_1-C_4 alkoksisulfonilas, toks kaip metoksisulfonilas, etoksisulfonilas, n-propoksisulfonilas, 1-metiletoksisulfonilas, n-butoksisulfonilas, 1-metilpropoksisulfonilas, 2-metilpropoksisulfonilas ir 1,1-dimetiletoksisulfonilas, visų pirma, metoksisulfonilas;
- 35 $N-C_1-C_4$ alkilsulfamoilas, toks kaip N-metilsulfamoilas, N-etilsulfamoilas, N-n-propilsulfamoilas, N-1-metiletilsulfamoilas, N-n-butilsulfamoilas, N-1-metilpropil-

sulfamoilas, N-2-metilpropilsulfamoilas ir N-1,1-dimetiletilsulfamoilas, visų pirma, metilsulfamoilas;
N-C₁-C₄ alkilsulfinamoilas, toks kaip N-metilsulfinamoilas, N-etilsulfinamoilas, N-n-propilsulfinamoilas, N-1-metiletilsulfinamoilas, N-n-butilsulfinamoilas, N-1-metilpropilsulfinamoilas, N-2-metilpropilsulfinamoilas ir N-1,1-dimetiletilsulfinamoilas, visų pirma, N-metilsulfinamoilas;
di-C₁-C₄ alkilsulfamoilas, toks kaip dimetilsulfamoilas, dietilsulfamoilas, dipropilsulfamoilas, dibutilsulfamoilas, N-metil-N-etilsulfamoilas, N-metil-N-propilsulfamoilas, N-metil-N-1-metiletilsulfamoilas, N-metil-N-1,1-dimetiletilsulfamoilas, di-1-metiletilsulfamoilas, N-etil-N-1-metiletilsulfamoilas ir N-etil-N-1,1-dimetiletilsulfamoilas, visų pirma, dimetilsulfamoilas;
di-C₁-C₄ alkilsulfinamoilas, toks kaip dimetilsulfinamoilas, dietilsulfinamoilas, dipropilsulfinamoilas, dibutilsulfinamoilas, N-metil-N-etilsulfinamoilas, N-metil-N-propilsulfinamoilas, N-metil-N-1-metiletilsulfinamoilas, N-metil-N-1,1-dimetiletilsulfinamoilas, di-1-metiletilsulfinamoilas, N-etil-N-1-metiletilsulfinamoilas ir N-etil-N-1,1-dimetiletilsulfinamoilas, visų pirma, dimetilsulfinamoilas;
C₁-C₄ alkilsulfiniloksi, toks kaip metilsulfiniloksi, etilsulfiniloksi, n-propilsulfiniloksi, 1-metiletilsulfiniloksi, n-butilsulfiniloksi, 1-metilpropilsulfiniloksi, 2-metilpropilsulfiniloksi ir 1,1-dimetiletilsulfiniloksi, visų pirma, metilsulfiniloksi;
C₁-C₄ alkilsulfoniloksi, toks kaip metilsulfoniloksi, etilsulfoniloksi, n-propilsulfoniloksi, 1-metiletilsulfoniloksi, n-butilsulfoniloksi, 1-metilpropilsulfoniloksi, 2-metilpropilsulfoniloksi ir 1,1-dimetiletilsulfoniloksi, visų pirma, metilsulfoniloksi;
C₁-C₄ alkilsulfinilamino, toks kaip metilsulfinilamino, etilsulfinilamino, n-propilsulfinilamino, 1-metiletilsulfinilamino, n-butilsulfinilamino, 1-metilpropil-

sulfinilamino, 2-metilpropilsulfinilamino ir 1,1-dimetiletilsulfinilamino, visų pirma, metilsulfinilamino; C₁-C₄ alkilsulfonilamino, toks kaip metilsulfonilamino, etilsulfonilamino, n-propilsulfonilamino, 1-metiletilsulfonilamino, n-butilsulfonilamino, 1-metilpropilsulfonilamino, 2-metilpropilsulfonilamino ir 1,1-dimetiletilsulfonilamino, visų pirma, metilsulfonilamino; N-C₁-C₄ alkilsulfinil-N-metilamino, toks, kaip N-metilsulfinil-N-metilamino, N-etilsulfinil-N-metilamino, N-n-propilsulfinil-N-metilamino, N-1-metiletilsulfinil-N-metilamino, N-n-butilsulfinil-N-metilamino, N-1-metilpropilsulfinil-N-metilamino, N-2-metilpropilsulfinil-N-metilamino ir N-1,1-dimetiletilsulfinil-N-metilamino, visų pirma, N-metilsulfinil-N-metilamino; N-C₁-C₄ alkilsulfinil-N-etilamino, toks kaip N-metilsulfinil-N-etilamino, N-etilsulfinil-N-etilamino, N-n-propilsulfinil-N-etilamino, N-1-metiletilsulfinil-N-etilamino, N-n-butilsulfinil-N-etilamino, N-1-metilpropilsulfinil-N-etilamino, N-2-metilpropilsulfinil-N-etilamino ir N-1,1-dimetiletilsulfinil-N-etilamino, visų pirma, N-metilsulfinil-N-etilamino; N-C₁-C₄ alkilsulfonil-N-metilamino, toks kaip N-metilsulfonil-N-metilamino, N-etilsulfonil-N-metilamino, N-n-propilsulfonil-N-metilamino, N-1-metiletilsulfonil-N-metilamino, N-n-butilsulfonil-N-metilamino, N-1-metilpropilsulfonil-N-metilamino, N-2-metilpropilsulfonil-N-metilamino ir N-1,1-dimetiletilsulfonil-N-metilamino, visų pirma, N-metilsulfonil-N-metilamino; N-C₁-C₄ alkilsulfonil-N-etilamino, toks kaip N-metilsulfonil-N-etilamino, N-etilsulfonil-N-etilamino, N-n-propilsulfonil-N-etilamino, N-1-metiletilsulfonil-N-etilamino, N-n-butilsulfonil-N-etilamino, N-1-metilpropilsulfonil-N-etilamino, N-2-metilpropilsulfonil-N-etilamino ir N-1,1-dimetiletilsulfonil-N-etilamino, visų pirma, N-metilsulfonil-N-etilamino; C₁-C₄ halogenalkiltio, toks kaip chlormetiltio, dichlormetiltio, trichlormetiltio, fluormetiltio,

difluormetiltio, trifluormetiltio, chlorfluormetiltio, chlordifluormetiltio, 1-fluoretiltio, 2-fluoretiltio, 2,2-difluoretiltio, 2,2,2-trifluoretiltio, 2-chlor-2,2-difluoretiltio, 2,2-dichlor-2-fluoretiltio, 2,2,2-trichloretiltio ir pentafluoretiltio, visų pirma, trifluormetiltio.

Aukščiau paminėta $-(Y)_n-CO-R^8$ yra pvz., C_1-C_4 alkilkarbonilas, toks kaip metilkarbonilas, etilkarbonilas, n-propilkarbonilas, 1-metiletilkarbonilas, n-butilkarbonilas, 1-metilpropilkarbonilas, 2-metilpropilkarbonilas ir 1,1-dimetiletilkarbonilas, visų pirma, metilkarbonilas;

C_1-C_4 alkoksikarbonilas, toks kaip metoksikarbonilas, etoksikarbonilas, n-propoksikarbonilas, 1-metiletoksikarbonilas, n-butoksikarbonilas, 1-metilpropoksikarbonilas, 2-metilpropoksikarbonilas ir 1,1-dimetiletoksikarbonilas, visų pirma, metoksikarbonilas;

N- C_1-C_4 alkilkarbamoilas, toks kaip N-metilkarbamoilas, N-etilkarbamoilas, N-n-propilkarbamoilas, N-1-metiletilkarbamoilas, N-n-butilkarbamoilas, N-1-metilpropilkarbamoilas, N-2-metilpropilkarbamoilas ir N-1,1-dimetiletilkarbamoilas, visų pirma, N-metilkarbamoilas;

di- C_1-C_4 -alkilkarbamoilas, toks kaip dimetilkarbamoilas, dietilkarbamoilas, dipropilkarbamoilas, dibutilkarbamoilas, N-metil-N-etilkarbamoilas, N-metil-N-propilkarbamoilas, N-metil-N-1-metiletilkarbamoilas, N-metil-N-1,1-dimetiletilkarbamoilas, di-1-metiletilkarbamoilas, N-etil-N-1-metiletilkarbamoilas ir N-etil-N-1,1-dimetiletilkarbamoilas, visų pirma, dimetilkarbamoilas;

C_1-C_4 alkilkarboniloksi, toks kaip metilkarboniloksi, etilkarboniloksi, n-propilkarboniloksi, 1-metiletilkarboniloksi, n-butilkarboniloksi, 1-metilpropilkarboniloksi, 2-metilpropilkarboniloksi ir 1,1-dimetiletilkarboniloksi, visų pirma, metilkarboniloksi;

C_1-C_4 alkilkarbonilamino, toks kaip metilkarbonilamino, etilkarbonilamino, n-propilkarbonilamino, 1-metiletilkarbonilamino, n-butilkarbonilamino, 1-metilpropilkarbo-

nilamino, 2-metilpropilkarbonilamino ir 1,1-dimetiletilkarbonilamino, visų pirma, metilkarbonilamino;

N-C₁-C₄ alkilkarbonil-N-metilamino, toks kaip N-metilkarbonil-N-metilamino, N-etilkarbonil-N-metilamino, N-n-propilkarbonil-N-metilamino, N-1-metiletilkarbonil-N-metilamino, N-n-butilkarbonil-N-metilamino, N-1-metilpropilkarbonil-N-metilamino, N-2-metilpropilkarbonil-N-metilamino ir N-1,1-dimetiletilkarbonil-N-metilamino, visų pirma, N-metilkarbonil-N-metilamino.

10 Z yra, pvz.,

5-naris arba 6-naris heterociklinis, sotusis arba nesotusis radikalas, turintis 1-3 heteroatomus, atrinktus iš grupės, susidedančios iš deguonies, sieros arba azoto, pvz., penkianariai heteroaromatiniai angliavandeniliai,

15 tokie kaip: 2-furilas, 3-furilas, 2-tienilas, 3-tienilas, 2-pirolilas, 3-pirolilas, 3-izoksazolilas, 4-izoksazolilas, 5-izoksazolilas, 3-izotiazolilas, 4-izotiazolilas, 5-izotiazolilas, 3-pirazolilas, 4-pirazolilas, 5-pirazolilas, 2-oksazolilas, 4-oksazolilas, 20 5-oksazolilas, 2-tiazolilas, 4-tiazolilas, 5-tiazolilas, 2-imidazolilas, 4-imidazolilas, 1,2,4-oksadiazol-3-ilas, 1,2,4-oksadiazol-5-ilas, 1,3,4-oksadiazol-2-ilas, 1,2,3-oksadiazol-4-ilas, 1,2,3-oksadiazol-5-ilas, 1,2,5-oksadiazol-3-ilas, 1,2,4-tiadiazol-3-ilas, 1,2,4-tiadiazol-5-ilas, 1,3,4-tiadiazol-2-ilas, 1,2,3-tiadiazol-4-ilas, 1,2,3-tiadiazol-5-ilas, 1,2,5-tiadiazol-3-ilas, 1,2,4-triazol-3-ilas, 1,3,4-triazol-2-ilas, 1,2,3-triazol-4-ilas, 1,2,3-triazol-5-ilas, 1,2,4-triazol-5-ilas, tetrazol-5-ilas, visų pirma, 2-tiazolilas ir 3-izoksazolilas;

Šešianariai heteroaromatiniai angliavandeniliai, tokie kaip 2-piridinilas, 3-piridinilas, 4-piridinilas, 3-piridazinilas, 4-piridazinilas, 2-pirimidinilas, 4-pirimidinilas, 5-pirimidinilas, 2-pirazinilas, 1,3,5-triazin-2-ilas, 1,2,4-triazin-5-ilas ir 1,2,4-triazin-3-ilas, 1,2,4-triazin-6-ilas, 1,2,4,5-tetrazin-3-ilas;

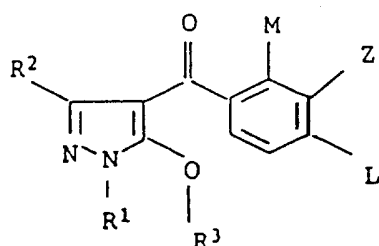
5-6-nariai, sotieji arba dalinai nesotieji heterociklai, turintys 1-3 azoto atomus ir/arba 1 ar 2 deguonies arba sieros atomus, tokie kaip 2-tetrahidrofuranilas, 3-tetrahidrofuranilas, 2-tetrahidrotienilas, 3-tetrahidrotienilas, 5 tetrahidrotiopiran-2-ilas, tetrahidrotiopiran-3-ilas, tetrahidrotiopiran-4-ilas, 1,3-ditiolan-2-ilas, 1,3-ditiolan-4-ilas, 1,3-ditian-2-ilas, 1,3-ditian-4-ilas, 5,6-dihidro-4H-1,3-tiazin-2-ilas, 1,3-oksatiolan-2-ilas, 1,3-oksatian-2-ilas, 1-pirolidinilas, 2-pirolidinilas, 10 pirolidinilas, 3-pirolidinilas, 3-izoksazolidinilas, 4-izoksazolidinilas, 5-izoksazolidinilas, 3-izotiazolidinilas, 4-izotiazolidinilas, 5-izotiazolidinilas, 3-pirazolidinilas, 4-pirazolidinilas, 5-pirazolidinilas, 2-oksazolidinilas, 4-oksazolidinilas, 5-oksazolidinilas, 2-tiazolidinilas, 15 tiazolidinilas, 4-tiazolidinilas, 5-tiazolidinilas, 2-imidazolidinilas, 4-imidazolidinilas, 1,2,4-oksadiazolidin-3-ilas, 1,2,4-oksadiazolidin-5-ilas, 1,2,4-tiadiazolidin-3-ilas, 1,2,4-tiadiazolidin-5-ilas, 1,3,4-oksadiazolidin-2-ilas, 1,3,4-tiadiazolidin-2-ilas, 1,3,4-triazolidin-2-ilas, 20 triazolidin-2-ilas, 2,3-dihidrofur-2-ilas, 2,3-dihidrofur-3-ilas, 2,4-dihidrofur-2-ilas, 2,4-dihidrofur-3-ilas, 2,3-dihidrotien-2-ilas, 2,3-dihidrotien-3-ilas, 2,4-dihidrotien-2-ilas, 2,4-dihidrotien-3-ilas, 2,3-pirolin-2-ilas, 2,3-pirolin-3-ilas, 2,4-pirolin-2-ilas, 25 2,4-pirolin-3-ilas, 2,3-izoksazolin-3-ilas, 3,4-izoksazolin-3-ilas, 4,5-izoksazolin-3-ilas, 2,3-izoksazolin-4-ilas, 3,4-izoksazolin-4-ilas, 4,5-izoksazolin-4-ilas, 2,3-izoksazolin-5-ilas, 3,4-izoksazolin-5-ilas, 4,5-izoksazolin-5-ilas, 2,3-izotiazolin-3-ilas, 3,4-izotiazolin-30 3-ilas, 4,5-izotiazolin-3-ilas, 2,3-izotiazolin-4-ilas, 3,4-izotiazolin-4-ilas, 4,5-izotiazolin-4-ilas, 2,3-izotiazolin-5-ilas, 3,4-izotiazolin-5-ilas, 4,5-izotiazolin-5-ilas, 2,3-dihidropirazol-1-ilas, 2,3-dihidropirazol-2-ilas, 2,3-dihidropirazol-3-ilas, 2,3-dihidropirazol-4-ilas, 25 2,3-dihidropirazol-5-ilas, 3,4-dihidropirazol-1-ilas, 3,4-dihidropirazol-3-ilas, 3,4-dihidropirazol-4-ilas, 3,4-dihidropirazol-5-ilas, 4,5-dihidropirazol-1-

- ilas, 4,5-dihidropirazol-3-ilas, 4,5-dihidropirazol-4-
 ilas, 4,5-dihidropirazol-5-ilas, 2,3-dihidrooksazol-2-
 ilas, 2,3-dihidrooksazol-3-ilas, 2,3-dihidrooksazol-4-
 ilas, 2,3-dihidrooksazol-5-ilas, 4,5-dihidrooksazol-2-
 5 ilas, 4,5-dihidrooksazol-4-ilas, 4,5-dihidrooksazol-5-
 ilas, 1,3-dioksolan-2-ilas, 1,3-dioksolan-4-ilas, 1,3-
 dioksan-5-ilas, 1,4-dioksan-2-ilas, 2-piperidinilas, 3-
 piperidinilas, 4-piperidinilas, 3-tetrahidropiridazini-
 las, 4-tetrahidropiridazinilas, 2-tetrahidropirimidini-
 10 las, 4-tetrahidropirimidinilas, 5-tetrahidropirimidi-
 nilas, 2-tetrahidropirazinilas, 1,3,5-tetrahidrotriazin-
 2-ilas ir 1,2,4-tetrahidrotriazin-3-ilas, visų pirma, 2-
 tetrahidrofuranilas, 1,3-dioksolan-2-ilas ir 1,3-dioksan-
 2-ilas,
 15 kuris (pakaitalas Z) nebūtinai pakeistas
 halogenu, nurodytu aukščiau, visų pirma, fluoru arba
 chloru,
 ciano-, nitrogrupe,
 -CO-R⁸ grupė, pvz., alkilkarbonilu, nurodytu aukščiau,
 20 alkoksikarbonilu, nurodytu aukščiau, N-alkilkarbamoilu,
 nurodytu aukščiau, dialkilkarbamoilu, nurodytu aukščiau;
 C₁-C₂ alkilu, nurodytu aukščiau;
 C₁-C₄ halogenalkilu, tokiu, pvz., kaip chlormetilas,
 difluormetilas, dichlormetilas, trifluormetilas,
 25 trichlormetilas, chlordifluormetilas, 1-fluoretilas, 2-
 fluoretilas, 2,2-difluoretilas, 1,1,2,2-tetrafluoretilas,
 2,2,2-trifluoretilas, 2-chlor-1,1,2-trifluoretilas, pen-
 tafluoretilas, dekafluorbutilas, 1,1-bis-trifluormetil-
 2,2,2-trifluoretilas, visų pirma, difluormetilas,
 30 trifluormetilas, trichlormetilas ir chlordifluormetilas;
 C₃-C₈ cikloalkilu, tokiu, pvz., kaip ciklopropilas,
 ciklobutilas, ciklopentilas, cikloheksilas, ciklohepti-
 las, ciklooktilas, visų pirma, ciklopropilas ir
 cikloheksilas;
 35 C₁-C₄ alkoksigrupė, nurodyta aukščiau;
 C₁-C₄ halogenalkoksigrupė, tokia, pvz., kaip chlormetoksi,
 dichlormetoksi, trichlormetoksi, fluormetoksi, difluorme-

- toksi, trifluormetoksi, chlordinfluormetoksi, dichlorfluormetoksi, 1-fluoretoksi, 2-fluoretoksi, 2,2-difluoretoksi, 1,1,2,2-tetrafluoretoksi, 2,2,2-trifluoretoksi, 2-chlor-1,1,2-trifluoretoksi ir pentafluoretoksi,
- 5 visų pirma, C₁-C₃ halogenalkoksigrupe, tokia, kaip 2,2,2-trifluoretoksi ir 2-chlor-2,2-difluoretoksi;
- C₁-C₄ alkiltiogrupe, nurodyta aukščiau;
- C₁-C₄ halogenalkiltiogrupe, nurodyta aukščiau;
- di-C₁-C₄-alkilaminogrupe, tokia, pvz., kaip dimetilamino,
- 10 dietilamino, dipropilamino, dibutilamino, N-metil-N-etilamino, N-metil-N-propilamino, N-metil-N-1-metiletilamino, N-metil-N-1,1-dimetiletilamino, di-1-metiletilamino, N-etil-N-1-metiletilamino ir N-etil-N-1,1-dimetilamino;
- 15 nebūtinai pakeistu fenilu arba oksogrupe, kuri gali būti tautomerinėje hidroksigrupės formoje, pvz., tiazolin-4,5-dion-2-ilo, 3-okso-3H-1,2,4-ditiazolilo arba 2-okso-2H-1,3,4-ditiazolilo pavidale.
- Su benzeno žiedu kondensuoti 5- arba 6-nariai
- 20 heteroaromatiniai angliavandeniliai yra, pvz., benzofuranilas, benztienilas, indolilas, benzoksazolilas, benzizoksazolilas, benzotiazolilas, benzizotiazolilas, benzpirazolilas, indazolilas, 1,2,3-benztiadiazolilas, 2,1,3-benztiadiazolilas, benztriazolilas, benzfuroksanilas,
- 25 las, chinolinilas, izochinolinilas, cinnolinilas, chinazolinilas, chinoksalinilas arba ftalazinilas.
- Labiausiai tinkami I bendros formulės junginių pavyzdžiai pateikiami 1 lentelėje.

30 1 lentelė: junginiai su Id struktūra

35



Id

Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
1.189	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-tienilas
1.190	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-tienilas
1.191	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-furilas
1.192	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-furilas
1.193	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-metilizoksazol-5- ilas
1.194	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-tiazolilas
1.195	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-tiazolilas
1.196	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-tiazolilas
1.197	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-metilizotiazol-5- ilas
1.198	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-izoksazolilas
1.199	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-feniltiazol-2- ilas
1.200	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-piridilas
1.201	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-piridilas
1.202	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-piridilas
1.203	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-metil-2-pirolilas
1.204	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-metil-1,2,4- triazol-5-ilas
1.205	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-benzotiazolilas
1.206	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-chinolinilas
1.207	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-chinolinilas
1.208	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-metilbenzimidaz- ol-2-ilas
1.209	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-oksazolilas
1.210	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-fenilpirazol-5- ilas
1.211	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-metilpirazol-3- ilas
1.212	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-metilpirazol-5- ilas
1.213	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-dimetilpirazol- 3-ilas
1.214	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-fenilpirazol-3- ilas
1.215	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,4-dimetilpirazol- 5-ilas
1.216	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-oksazolilas

Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
1.217	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-dimetilpirazol-4-ilas
1.218	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,5-dimetilpirazol-4-ilas
1.219	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-metilpirazol-4-ilas
1.220	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-dimetilpirazol-5-ilas
1.221	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-metiloksazol-2-ilas
1.222	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-metiltiotiazol-2-ilas
1.223	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-metiltiotiazol-2-ilas
1.224	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-metoksi-1-metilpirazol-5-ilas
1.225	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-ciklopropilizoksazol-5-ilas
1.226	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-izopropilizoksazol-5-ilas
1.227	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	(3-metilfenil)tiazol-2-ilas
1.228	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-metiltiazol-2-ilas
1.229	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-brom-2-tienilas
1.230	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-metil-2-tienilas
1.231	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-metil-2-tienilas
1.232	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-metiltiazol-2-ilas
1.233	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-chlortiazol-2-ilas
1.234	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-dimetiltiazol-2-ilas
1.235	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-feniltiazol-2-ilas
1.236	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-metoksitiazol-5-ilas
1.237	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-metil-2-piridilas
1.238	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-(2-metoksietil)-2-piridilas
1.239	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-metiltio-2-piridilas

Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
1.240	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-metoksi-3-piridilas
1.241	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-metoksi-2-piridilas
1.242	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-metil-2-piridilas
1.243	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-(2,2,2-trifluoretoksi)-2-piridilas
1.244	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-(2,2,2-trifluoretoksi)-3-piridilas
1.245	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-pirimidinilas
1.246	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-dimetilamino-3-piridilas
1.247	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,2,4-tiadiazol-5-ilas
1.248	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-etoksikarbonil-1-metilpirazol-5-ilas
1.249	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-metiltiopirimidin-5-ilas
1.250	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-pirimidinilas
1.251	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-metiltiopirimidin-4-ilas
1.252	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-metiltiol-1,3,4-tiadiazol-2-ilas
1.253	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-metoksi-1,3,4-tiadiazol-2-ilas
1.254	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-dihidrotiazol-2-ilas
1.255	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-metiloksazol-2-ilas
1.256	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-feniloksazol-2-ilas
1.257	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-metiloksazol-5-ilas
1.258	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-feniloksazol-5-ilas
1.259	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-metil-1,3,4-oksadiazol-3-ilas
1.260	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-metil-1,2,4-oksadiazol-5-ilas
1.261	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-fenil-1,3,4-oksadiazol-5-ilas

Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
1.262	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-trifluormetil- 1,2,4-oksadiazol-3- ilas
1.263	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-metil-1,2,4- oksadiazol-3-ilas
1.264	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-fenil-1,2,4- oksadiazol-3-ilas
1.265	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-fenilizoksazol-3- ilas
1.266	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-(4-chlorfenil)- 1,2,4-triazol-2- ilas
1.267	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-ciano-4,5- dihidroizoksazol-3- ilas
1.268	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5,6-dihidro-4H-1,3- tiazin-2-ilas
1.269	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-ditiolan-2-ilas
1.270	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-dioksolan-2- ilas
1.271	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-ditian-2-ilas
1.272	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-dioksan-2-ilas
1.273	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-oksatiolan-2- ilas
1.274	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,2,4-triazol-1- ilas
1.275	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-metil-1,2,4- tiadiazol-5-ilas
1.276	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,2,4-tiadiazol-5- ilas
1.277	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	tiazolin-4,5-dion- 2-ilas
1.278	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-okso-3H-1,2,4- ditiazol-5-ilas
1.279	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-okso-2H-1,3,4- ditiazol-5-ilas
1.280	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-tienilas
1.281	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-furilas
1.282	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-furilas
1.283	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-metilizooksazol- 5-ilas

Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
1.284	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-tiazolilas
1.285	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-tiazolilas
1.286	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-tiazolilas
1.287	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-izoksazolilas
1.288	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-piridilas
1.289	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-piridilas
1.290	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-piridilas
1.291	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-benzthiazolilas
1.292	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-chinolinilas
1.293	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-metiloksazol-2- ilas
1.294	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-pirimidinilas
1.295	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-tienilas
1.296	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-furilas
1.297	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-furilas
1.298	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-metilizoksazol-5- ilas
1.299	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-tiazolilas
1.300	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-tiazolilas
1.301	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-tiazolilas
1.302	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-izoksazolilas
1.303	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-piridilas
1.304	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-piridilas
1.305	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-piridilas
1.306	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-benzthiazolilas
1.307	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-chinolinilas
1.308	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-metiloksazol-2- ilas
1.309	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-pirimidinilas
1.310	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-tienilas
1.311	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-furilas
1.312	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-furilas
1.313	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-metilizoksazol-5- ilas
1.314	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-tiazolilas
1.315	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-tiazolilas

Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
1.316	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-tiazolilas
1.317	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-izoksazolilas
1.318	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-piridilas
1.319	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-piridilas
1.320	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-piridilas
1.321	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-benzotiazolilas
1.322	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Me	2-chinolinilas
1.323	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Me	4-metiloksazol-2- ilas
1.324	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	5-pirimidinilas
1.325	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	3-tienilas
1.326	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	2-furilas
1.327	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	3-furilas
1.328	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	3-metilizoksazol-5- ilas
1.329	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	5-tiazolilas
1.330	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	4-tiazolilas
1.331	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	2-tiazolilas
1.332	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	3-izoksazolilas
1.333	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	2-piridilas
1.334	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	3-piridilas
1.335	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	4-piridilas
1.336	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	2-benzotiazoli- las
1.337	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-chinolinilas
1.338	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	4-metiloksazol-2- ilas
1.339	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	5-pirimidinilas
1.340	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ - SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	3-tienilas
1.341	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ - SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-furilas
1.342	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ - SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	3-furilas
1.343	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ - SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	3-metilizoksazol-5- ilas

Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
1.344	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	5-tiazolilas
1.345	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	4-tiazolilas
1.346	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-tiazolilas
1.347	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	3-izoksazolilas
1.348	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-piridilas
1.349	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	3-piridilas
1.350	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	4-piridilas
1.351	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-benzotiazolilas
1.352	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-chinolinilas
1.353	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	4-metiloksazol-2- ilas
1.354	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ - C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	5-pirimidinilas
1.355	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-tienilas
1.356	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-tienilas
1.357	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-furilas
1.358	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-furilas
1.359	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-metilizoksazol-5- ilas
1.360	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-tiazolilas
1.361	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-tiazolilas
1.362	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-tiazolilas
1.363	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-metilizotiazol-5- ilas
1.364	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-izoksazolilas
1.365	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-feniltiazol-2- ilas

Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
1.366	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-piridilas
1.367	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-piridilas
1.368	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-piridilas
1.369	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-metil-2-pirolilas
1.370	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-metil-1,2,4-triazol-5-ilas
1.371	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-benzotiazolilas
1.372	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-chinolinilas
1.373	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-chinolinilas
1.374	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-metilbenzimidazol-2-ilas
1.375	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-oksazolilas
1.376	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-oksazolilas

I formulės junginiai ir tinkamos žemės ūkiui jų druskos - tiek izomerų mišinių pavidale, tiek grynų izomerų pavidale - gali būti naudojami kaip herbicidai.

- 5 Herbicidiniai preparatai, turintys I formulės junginius, ypač efektyvūs kovai su augmenija plotuose, kur neakultyvuojami kultūriniai augalai, visų pirma, naudojant aukštas jų normas. Šie preparatai taip pat efektyvūs prieš piktžoles ir kenksmingus augalus pasėliuose tokių
- 10 kultūrų kaip kviečiai, ryžiai, kukurūzai, soja ir medvilnė, praktiškai nepakenkiant šiems kultūriniais augalams. Toks efektas pasiekiamas, visų pirma, naudojant žemas normas.

- Atsižvelgiant į apdorojimo metodų įvairovę, I formulės
- 15 junginiai ir, atitinkamai, šiuos junginius turintys herbicidiniai preparatai, gali būti naudojami naikinant nepageidaujamą augmeniją ir kitų kultūrų atvejais. Tarp tokių kultūrų galima paminėti, pvz.: *Allium cepa*, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Beta vulgaris* spp. *altissima*, *Beta vulgaris* spp. *rapa*, *Brassica napus* var. *napus*, *Brassica napus* var. *napobrassica*, *Brassica rapa* var. *silvestris*, *Camellia sinensis*, *Carthamus tinctorius*, *Carya illinoensis*,
- 20

Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spp., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spp., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spp., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (S.vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera ir Zea mays.

Be to, I formulės junginiai taip pat gali būti naudojami kultūroms, kurios selekcijos ir/arba genų inžinerijos metodų dėka įgyjo žymų atsparumą herbicidams.

Veikliosios I formulės medžiagos, ir atitinkamai, herbicidiniai preparatai, gali būti naudojami metoduose, skirtuose apdoroti sėklas, tiek augalus, jiems sudyigus. Jeigu veikliosios medžiagos pasižymi nepakankamu suderinamumu su kai kuriais kultūriniais augalais, tada rekomenduojama tokia apdorojimo technologija, kuri įgalina herbicidinius preparatus išpurkšti atitinkamais purkštuvais taip, kad jie pagal galimybę nepatektų ant jautrių kultūrų lapų, o būtų nukreipti ant tarp jų augančių nepageidaujamų augalų lapų arba ant atvirų dirvos plotų (kryptingo apipurškimo būdas, juostinis apipurškimo būdas).

I formulės junginiai ir, atitinkamai, juos turintys herbicidiniai preparatai gali būti naudojami, pvz., tiesioginio apipurškimo vandeninių tirpalų, miltelių, suspensijų pavidalu, apimant didelės koncentracijos vandenines, aliejines arba kitokias suspensijas, arba

dispersijų, emulsijų, aliejinių dispersijų, pastų, apdulkinimo, apibarstymo preparatų bei granuliatų pavidalu, kurie naudojami apdorojimui pačiais įvairiausiais metodais, tokiais kaip apipurškimas, apdorojimas rūku, apdulkinimas, apibarstymas arba laistymas. Apdorojimo technologija ir naudojamos formos priklauso nuo pritaikymo tikslų, bet visais atvejais turi būti užtikrinamas maksimaliai plonas ir tolygus veikliųjų medžiagų pagal išradimą pasiskirstymas.

- 10 Inertinės pagalbinės medžiagos gali būti: naftos degalų frakcijos su virimo temperatūra nuo vidutinės iki aukštos, pvz., žibalas ir dyzeliniai degalai, akmens anglies alyvos, o taip pat augaliniai aliejai ir gyvuliniai riebalai, alifatiniai, cikliniai ir
- 15 aromatiniai angliavandeniliai, pvz., parafinai, tetrahidronaftalinas, alkilinti naftalinai arba jų dariniai, alkilinti benzenai arba jų dariniai, alkoholiai, tokie kaip metanolis, etanolis, propanolis, butanolis, cikloheksanolis, cikloheksanonas, arba stiprūs
- 20 poliniai tirpikliai, tokie kaip N-metilpirolidonas arba vanduo.

Naudojamos vandeninės formos gali būti ruošiamos iš emulsinių koncentratų, suspensijų, pastų, drėkinančių miltelių arba vandenyje disperguojamų granuliatų.

- 25 Ruošiant emulsijas, pastas arba aliejines dispersijas, substratai arba jų tirpalai alyvoje arba tirpiklyje, gali būti homogenizuoti vandenyje, panaudojant drėkinančias medžiagas, adhezyvus, dispergentus arba emulsiklius. Taip pat galima, panaudojant veikliąją medžiagą, drėkinančias
- 30 medžiagas, adhezyvus, dispergentus arba emulsiklius, ir nebūtinai esant tirpikliams arba aliejams, gauti koncentratų, tinkamus skiesti vandeniu.

Paviršiaus aktyviosios medžiagos (adjuvantai) gali būti:

- 35 šarminių ir žemės šarminių metalų druskos bei aromatinių sulfonrūgščių amonio druskos, pvz., lignin-, fenol-, naftalin- ir dibutilnaftalinsulfonrūgštys, o taip pat riebiųjų rūgščių druskos, alkil- ir alkilarilsulfonatai,

alkilsulfatai, laurileterio ir riebiųjų alkoholių sulfatai bei sulfatintų hekso-, hepta- ir oktadekanolių druskos, o taip pat riebiųjų alkoholių glikoeterių druskos, sulfoninto naftalino ir jo darinių kondensacijos su formaldehidu produktai, naftalino, atitinkamai, naftalinsulfonrūgščių kondensacijos su fenoliu ir formaldehidu produktai, polioksietilenoktilfenoleteris, etoksilintas izooktil-, oktil- arba nonilfenolis, alkilfenilo ir tributilfenilo poliglikoleteriai, alkoholių alkilarilpolieteriai, izotridecilo alkoholis, etilenoksido ir riebiųjų alkoholių kondensatai, etoksilintas ricinos aliejus, polioksietilen- arba polioksipropilenalkileteriai, laurilalkoholio ir poliglikolio eterio acetatas, sorbito esteriai, vartotas ligninsulfito šarmas arba metilceliuliozė.

Miltelių preparatai, preparatai apdulkinimui ir apibarstymui gali būti ruošiami, sumaišant arba vienu metu susmulkinant veikliąsias medžiagas su koku nors kietu užpildu.

Granuliatai, pvz., granuliatai apvalkalėlyje, impregnuoti granuliatai bei homogeniniai granuliatai gali būti gaunami, veikliąsias medžiagas sumaišant su kietais užpildais. Tokie kieti užpildai gali būti: mineraliniai dirvožemiai, būtent, silicio rūgštys, silikageliai, silikatai, talkas, kaolinas, klintys, kalkės, kreida, Bolus, liosas, molis, dolomitas, diatomitas, kalcio ir magnio sulfatas, magnio oksidas, susmulkintos sintetinės medžiagos, trąšos, tokios kaip amonio sulfatas, amonio fosfatas, amonio nitratas, karbamidai, ir augalinės kilmės produktai, tokie kaip grūdinių kultūrų miltai, medžių žievės miltai, medienos bei riešutų kevalų miltai, celiuliozės milteliai arba kokie nors kiti kieti užpildai.

Veikliųjų medžiagų I koncentracija paruoštose naudojimai kompozicijose gali kisti plačiose ribose. Paprastai kompozicijose yra 0,001-98 masės % veikliosios medžiagos, optimalu 0,01-95 masės %. Šiuo atveju veikliosios medžia-

gos turi būti 90-100 % grynumo, optimalu 95-100 % (pagal BMR-spektrą).

Žemiau pateikiami pavyzdžiai, paaiškinantys tokių kompozicijų, kuriose naudojami išradimo junginiai I, 5 ruošimo technologiją, ir šių kompozicijų sudėtis.

I. Mišinyje, susidedančiame iš 80 masės dalių alkilinto benzeno, 10 masės dalių produkto, gauto prijungiant 8-10 mol etilenoksido prie 1 mol oleino rūgšties N-monoetanolamido, 5 masės dalių dodecilbenzensulfo- 10 rūgšties kalcio druskos ir 5 masės dalių produkto, susidariusio prijungiant 40 mol etilenoksido prie 1 mol ricinos aliejaus, ištirpinama 20 masės dalių junginio Nr. 1.28. Nudekantavus ir plonu sluoksniu tolygiai paskirsčius tirpalą 100000 masės dalių vandens (m.d.), gaunama vandeninė dispersija, turinti 15 0,02 masės % veikliosios medžiagos.

II. Mišinyje, susidedančiame iš 40 m. d. cikloheksanono, 30 m. d. izobutanolio, 20 m.d. produkto, gauto reaguojant 7 mol etilenoksido su 1 mol izooktilfenolio, 20 ir 10 m.d. produkto, gauto reaguojant 40 mol etilenoksido su 1 mol ricinos aliejaus, ištirpinama 20 m.d. junginio Nr. 1.28. Nudekantavus ir plonu sluoksniu tolygiai paskirsčius tirpalą 100000 m.d. vandens, gaunama vandeninė dispersija, turinti 0,02 25 masės% veikliosios medžiagos.

III. Mišinyje, susidedančiame iš 25 m.d. cikloheksanono, 65 m.d. naftos degalų frakcijos su 210-280°C virimo temperatūra, gauta distiliuojant naftą, ir 10 m.d. produkto, susidariusio prijungiant 40 mol etilenoksido prie 1 mol ricinos aliejaus, ištirpinama 20 30 m.d. veikliosios medžiagos Nr. 1.28. Nudekantavus ir plonu sluoksniu paskirsčius tolygiai tirpalą 100000 m.d. vandens, gaunama vandeninė dispersija, turinti 0,02 masės % veikliosios medžiagos.

35 IV. 20 m.d. veikliosios medžiagos Nr. 1.28 kruopščiai sumaišoma su 3 m.d. diizobutilnaftalin- α -sulforūgš-

- ties natrio druskos, 17 m.d. ligninsulforūgšties natrio druskos iš vartoto sulfitinio šarmo ir 60 m.d. miltelių pavidalo silicio rūgšties gėlio, po to kruopščiai susmulkinama kūjiniame malūne. Plonu sluoksniu ir tolygiai paskirsčius mišinį 20000 m.d. vandens, gaunamas tirpalas apipurškimui, turintis 0,1 masės % veikliosios medžiagos.
- 5
- V. 3 m.d. veikliosios medžiagos Nr. 1.28 sumaišoma su 97 m.d. smulkiadispersinio kaolino. Tokiu būdu gaunamas preparatas apdulkinimui, turintis 3 masės % veikliosios medžiagos.
- 10
- VI. 20 m.d. veikliosios medžiagos Nr. 1.28 kruopščiai sumaišoma su 2 m.d. dodecilbenzensulforūgšties kalcio druskos, 8 m.d. riebiojo alkoholio poliglikoleterio, 2 m.d. fenolkarbamido ir formaldehido kondensato natrio druskos ir 68 m.d. parafininės mineralinės alyvos. Tokiu būdu gaunama stabili alyvinė dispersija.
- 15
- VII. Mišinyje, susidedančiame iš 70 m.d. cikloheksanono, 20 m.d. etoksilinto izooktilfenolio ir 10 m.d. etoksilinto ricinos aliejaus, ištirpinama 1 m.d. junginio Nr. 1.28. Tokiu būdu gaunamas stabilus emulsinis koncentratas.
- 20
- VIII. Mišinyje, susidedančiame iš 80 m.d. cikloheksanono ir 20 m.d. Emulphor EL (etoksilintas ricinos aliejus), ištirpinama 1 m.d. junginio Nr. 1.28. Taip gaunamas stabilus emulsinis koncentratas.
- 25
- Norint išplėsti veikimo spektrą ir pasiekti sinergetinį efektą, I formulės pirazolilbenzoilo darinius galima sumaišyti su kitų veikliųjų medžiagų grupių daugeliu atstovų, pasižyminčių herbicidinėmis arba augimą reguliuojančiomis savybėmis, ir tokiu būdu jas panaudoti bendram apdorojimui. Bendram apdorojimui skirtuose mišiniuose tokie bendri komponentai gali būti, pvz.:
- 30
- 35 diazinai, 4H-3,1-benzoksazino dariniai, benztia diazinonai, 2,6-dinitroanilinai, N-fenilkarbamatai, tiolkarbamatai, halogenkarboksirūgštys, triazinai, ami-

dai, karbamidai, difenileteris, triazinonai, uracilai, benzfurano dariniai, cikloheksan-1,3-diono dariniai, 2-oje padėtyje turintys, pvz., karboksilo- arba karbiminogrupę, chinolinkarboksirūgšties dariniai, imidazolinonai, sulfonamidai, sulfonilkarbamidai, ariloksi-, heteroariloksifenoksi- ir propioninės rūgštys, o taip pat jų druskos, eteriai bei amidai ir kiti.

Be to, gali pasirodyti naudinga ir tikslinga I formulės junginius, individualiai arba derinant su kitais herbicidais, naudoti taip pat mišiniuose su visa eile kitų augalų apsaugos priemonių, skirtų bendram apdorojimui, pvz., su priemonėmis kovai prieš kenkėjus arba fitopatogeninius grybus, arba, atitinkamai, bakterijas. Susidomėjimą kelia galimybė jas toliau sumaišyti su mineralinių druskų tirpalais, skirtais kompensuoti maistinių medžiagų ir mikroelementų trūkumą. Taip pat galima įdėti nefitotoksinių aliejų ir aliejinių koncentratų priedus.

Priklausomai nuo apdorojimo tikslo, metų laiko, apdorojamų augalų ir augimo stadijos, I formulės veikliųjų medžiagų sunaudojimo normos yra 0,001-3,0, optimalu 0,01-1,0 kg/ha aktyviosios medžiagos (a.m.).

Vartojimo pavyzdžiai

I formulės pirazolilbenzoilo darinių herbicidinis veikimas patvirtintas, atliekant sekančius bandymus šiltnamyje.

Vegetaciniai indai buvo plastikiniai gėlių vaznai su priesmėliu, turintys 3 % humuso substrato. Bandymų augalų sėklos buvo sėjamos atskirai pagal rūšį.

Apdorojimas prieš sudygimą suspenduotomis arba emulguotomis vandenyje veikliosiomis medžiagomis buvo atliekamas iš karto po sėjos, panaudojant atitinkamus antgalius, užtikrinančius smulkialašelinį apipurškimą. Indai buvo silpnai laistomi, kad augalai lengviau sudygtų ir augtų, po to indai buvo uždengiami skaidriais plastikiniais dangčiais, kol augalai pradeda augti. Tokie

dangčiai užtikrina vienodą bandomųjų augalų sudygimą, kol dar nepasireiškia aktyviųjų medžiagų poveikis.

Apdorojant po sudygimo, bandomieji augalai, priklausomai nuo eksterjero, iš pradžių buvo auginami tol, kol jie
 5 pasiekia nuo 3 cm iki 15 cm aukštį, ir tik po to jie buvo apdorojami vandenyje suspenduotomis arba emulguotomis veikliosiomis medžiagomis. Tuo tikslu bandomieji augalai arba buvo sėjami ir auginami tuose pačiuose induose, arba iš pradžių jie buvo auginami atskirai, kaip gemaliniai
 10 augalai, o likus kelioms dienoms iki apdorojimo, persodinami į eksperimentinius indus.

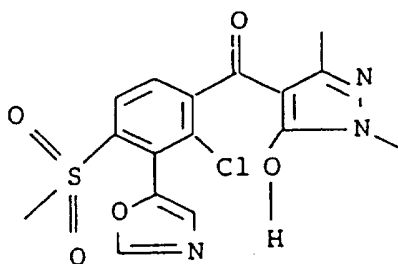
Atskiras augalų rūšis laikydavo 10-25°C, arba atitinkamai, 20-35°C temperatūroje. Bandymai tęsėsi 2-4 savaites. Šiuo laikotarpiu augalai buvo kruopščiai prižiūrimi,
 15 įvertinant jų reakciją į kiekvieną apdorojimą.

Buvo vertinama pagal gradacijos skalę nuo 0 iki 100. Rodiklis 100 reiškė, jog augalai nesudygo, t. y., rodė jų žuvimą, bent jau antžeminių jų dalių, o rodiklis 0 reiškė, jog augalai nepakenkti arba jie normaliai auga.

20

2 lentelė (Herbicidinis aktyvumas šiltnamyje, apdorojant po sudygimo)

25

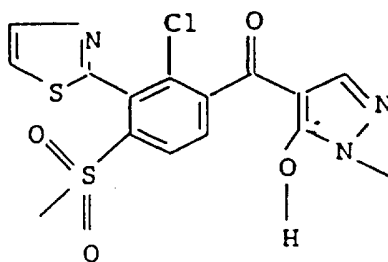


Pavyzdžio Nr.	1.28	
Sunaudojimo norma (kg/ha a.m.)	0,125	0,0625
Bandomieji augalai	Pakenkimas, %	
ZEAMX	10	0
CHEAL	95	95
SINAL	90	90

30

3 lentelė (Herbicidinis aktyvumas šiltnamyje, apdorojant po sudvygimo)

5



Pavyzdžio Nr.	1.98	
Sunaudojimo norma (kg/ha a.m.)	0,125	0,0625
Bandomieji augalai	Pakenkimas, %	
ZEAMX	15	10
ECHCG	100	100
SETFA	98	90
CHEAL	98	98
SINAL	100	95

10

Gavimo pavyzdžiai

A) Pradinių medžiagų gavimas

- 15 1. 2-chlor-3-formil-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesteris

a. Į suspensiją, susidedančią iš 286 g (2,14 mol) aliuminio trichlorido 420 ml 1,2-dichloretano, 15-20°C temperatūroje sulašinami 420 ml 1,2-dichloretano, turintys 157 g (2 mol) acetilchlorido. Po to sulašinama 1 l 1,2-dichloretano tirpalo, turinčio 346 g (2 mol) 2-chlormetiltioltolueno. Reakcijos mišinys po 12 val. maišymo supilamas į 3 l ledo ir 1 l koncentruotos HCl mišinį. Po to ekstrahuojama dichlormetanu, organinė fazė plaunama vandeniu, džiovinama su natrio sulfatu ir koncentruojama. Tokiu būdu gaunama 256 g (60 % teorinio kiekio) 2-chlor-3-metil-4-metiltioacetofenono, $t_{lyd.}$ 46°C.

b. 163 g (0,76 mol) 2-chlor-3-metil-4-metiltioacetofenono ištirpinama 1,5 l ledinės acto rūgšties, sumaišoma su 18,6 natrio volframato ir šaldant sulašinama 173,3 g 30 % vandenilio peroksido tirpalo. Maišoma 2
5 dienas, po to praskiedžiama vandeniu. Iškritusi į nuosėdas medžiaga nufiltruojama, plaunama vandeniu ir džiovinama. Tokiu būdu gaunama 164 g (88 % teorinio kiekio) 2-chlor-3-metil-4-metilsulfonilacetofenono, $t_{lyd.}$ 110-111°C.

10 c. 82 g (0,33 mol) 2-chlor-3-metil-4-metilsulfonilacetofenono ištirpinama 700 ml dioksano ir kambario temperatūroje sumaišoma su 1 l 12,5 % natrio hipochlorito tirpalo. Po to 1 val. maišoma 80°C temperatūroje. Atvėsus
15 tirpalui, susidaro dvi fazės, apatinė praskiedžiama vandeniu ir silpnai parūgštinama. Iškritusi į nuosėdas medžiaga plaunama vandeniu ir džiovinama. Tokiu būdu gaunama 60 g (73 % teorinio kiekio) 2-chlor-3-metil-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties, $t_{lyd.}$ 230-231°C.

20 d. 100 g (0,4 mol) 2-chlor-3-metil-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties ištirpinama 1 l metanolio ir deflegmacijos temperatūroje 5 val. į tirpalą paduodamos HCl dujos, po to koncentruojama. Tokiu būdu gaunama 88,5 g (84 % teorinio kiekio) 2-chlor-3-metil-4-metil-sulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio, $t_{lyd.}$ 107-108°C.

25 e. 82 g (0,31 mol) 2-chlor-3-metil-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio ištirpinama 2 l tetrachlormetano ir šviesoje porcijomis sumaišoma su 56 g (0,31 mol) N-bromsukcinimido. Po to reakcijos mišinys filtruojamas, filtratas koncentruojamas ir likutis
30 ištirpinamas 200 ml metiltretbutileterio. Tirpalas sumaišomas su petroleteriu, iškritusi į nuosėdas medžiaga nufiltruojama ir džiovinama. Tokiu būdu gaunama 74,5 g (70% teorinio kiekio) 3-brommetil-2-chlor-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio, $t_{lyd.}$ 74-75°C.

35 f. 41 g (0,12 mol) 3-brommetil-2-chlor-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio tirpalas 250 ml acetonitrilo sumaišoma su 42,1 g (0,36 mol) N-

metilmorfolin-N-oksido. Mišinys kambario temperatūroje 12 val. maišomas, po to koncentruojamas ir likutis tirpinamas etilacetate. Tirpalas ekstrahuojamas vandeniu, džiovinamas su natrio sulfatu ir koncentruojamas. Tokiu būdu gaunama 31,2 (94 % teorinio kiekio) 2-chlor-3-formil-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio, $t_{lyd.}$ 98-105°C.

2. 2-chlor-4-metilsulfonil-3-(trifluormetilsulfonil)oksibenzenkarboksirūgšties metilesteris

10 a. 101 g (0,41 mol) 2-chlor-3-hidroksi-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties ištirpinama 1,3 l metanolio ir deflegmacijos temperatūroje 4 val. į tirpalą paduodamos HCl dujos. Po to tirpalas koncentruojamas, likutis ištirpinamas dichlormetane ir ekstrahuojamas K_2CO_3 tirpalu. Vandeninė fazė su praskiesta druskos rūgštimi atkoreguojama iki pH 7 ir plaunama dichlormetanu. Po to parūgštinama iki pH 1 ir produktas ekstrahuojamas dichlormetanu. Tokiu būdu gaunama 76,2 g (71 % teorinio kiekio) 2-chlor-3-hidroksi-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio.

20 b. 76 g (0,29 mol) 2-chlor-3-hidroksi-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio ir 68 g piridino, ištirpinto 700 ml dichlormetano, -20°C temperatūroje sumaišomi su 89 g (0,32 mol) trifluormetansulfonrūgšties anhidrido. Tirpalas kambario temperatūroje maišomas 12 val., po to praskiedžiamas dichlormetanu ir ekstrahuojamas vandeniu. Organinė fazė džiovinama magnio sulfatu ir koncentruojama. Tokiu būdu gaunama 94 g (82 % teorinio kiekio) 2-chlor-4-metilsulfonil-3-(trifluormetilsulfonil) oksibenzenkarboksirūgšties metilesterio, $t_{lyd.}$ 69°C.

B) Tarpinių produktų gavimas

1. 3-(3-izopropilizoksazol-5-il)-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesteris

35 a. 30 g (102 mmol) 3-brom-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio, 90 mg paladžio dichlorido

ir 240 mg trifenilfosfino, ištirpintų dietilamine (200 ml) ir dietilformamido (60 ml), sumaišoma su 10 g (102 mmol) (trimetilsilil)acetileno bei 180 mg vario (I) jodido ir 40°C temperatūroje maišoma 4,5 val. Po to kambario temperatūroje maišoma dar 12 val. Tada reakcijos mišinys filtruojamas, filtratas koncentruojamas, o likutis chromatografuojamas silikageliu, eliuentu naudojant tolueną. Tokiu būdu gaunama 17,3 g (55 % teorinio kiekio) 4-metilsulfonil-3-(trimetilsilil)etininilbenzenkarboksirūgšties metilesterio alyvos pavidale.

b. 25 g 4-metilsulfonil-3-(trimetilsilil)etininilbenzenkarboksirūgšties metilesterio kambario temperatūroje 18 val. maišoma su 100 ml metanolio ir 0,9 g kalio karbonato. Po to kieta medžiaga nufiltruojama, filtratas koncentruojamas ir ekstrahuojama etilacetato/vandens mišiniu. Organinė fazė džiovinama su natrio sulfatu ir koncentruojama. Tokiu būdu gaunama 15 g (79 % teorinio kiekio) 4-metilsulfonil-3-etininilbenzenkarboksirūgšties metilesterio, $t_{lyd.}$ 95-98°C.

c. 13,5 g (57 mmol) 4-metilsulfonil-3-etininilbenzenkarboksirūgšties metilesterio ištirpinama 50 ml dichlormetano, sumaišoma su 5,2 g (60 mmol) izobutiraldehidoksimo ir sulašinama 41 g 12,5 % natrio hipochlorito tirpalo. Po to kambario temperatūroje maišoma 24 val. Tada reakcijos mišinys ekstrahuojamas dichlormetanu/vandeniu, organinė fazė koncentruojama ir likutis chromatografuojamas silikageliu, eliuentu naudojant tolueną/etilacetatą. Tokiu būdu gaunama 8,8 g (48 % teorinio kiekio) 3-(3-izopropilizoksazol-5-il)-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio, $t_{lyd.}$ 102-104°C.

2. 2-chlor-3-(izoksazol-3-il)-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesteris

a. 15 g (54 mmol) 2-chlor-3-formil-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio (A.1. pavyzdys) ir 4,2 g (60 mmol) hidroksilaminhidrochlorido sumaišoma su 300 ml metanolio ir sulašinama 3,18 g (30 mmol) natrio

karbonato 80 ml vandens tirpalas. Reakcijos mišinys kambario temperatūroje maišomas per naktį, po to metanolis nudistiliuojamas ir mišinys ekstrahuojamas eteriu/vandeniu. Eterinė fazė džiovinama su natrio sulfatu ir koncentruojama. Tokiu būdu gaunama 14,4 g (91 % teorinio kiekio) 2-chlor-3-hidroksi-iminometil-4-metil-sulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio, $t_{lyd.}$ 126-128°C.

b. 5,3 g (18 mmol) 2-chlor-3-hidroksiiminometil-4-metil-sulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio ištirpinama 50 ml dichlormetano ir 0-5°C temperatūroje 30 min. į tirpalą paduodamas acetilenas. Po to sumaišoma su natrio acetatu (ant špatelio galiuko) ir, nenutraukiant acetileno padavimo, 10°C temperatūroje sulašinama 15 ml 10% natrio hipochlorito tirpalo. Tada 10°C temperatūroje dar 15 min. paduodamas acetilenas, o po to dar 12 val. maišoma. Vėliau fazės atskiriamos, organinė fazė plaunama vandeniu, džiovinama su natrio sulfatu ir koncentruojama. Tokiu būdu gaunama 4,8 g (84 % teorinio kiekio) 2-chlor-3-(izoksazol-3-il)-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio, $t_{lyd.}$ 145-147°C.

3. 2-chlor-3-(tiazol-2-il)-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesteris

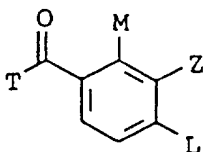
33 g (88 mmol) 2-(tributilstanil)tiazolo, 17,5 g (44 mmol) 2-chlor-4-metilsulfonil-3-(trifluormetilsulfonil)-oksibenzenkarboksirūgšties metilesterio (A.2. pavyzdys), 5,8 g ličio chlorido, 1 g tetrakis(trifenilfosfin)paladžio(0), žiupsnelis (ant špatelio galiuko) 2,6-di-tret-butyl-4-metilfenolio ir 200 ml 1,4-dioksano 3 val. maišoma 140°C temperatūroje autoklave, esant nuosavam slėgiui. Atšaldžius reakcijos mišinys nufiltruojamas per silikagelio sluoksnį, praplaunamas metil-tret-butileteriu ir koncentruojamas. Likutis chromatografuojamas silikageliu, eluentu naudojant tolueną/etilacetatą. Tokiu būdu gaunama 9,1 g (62,6 % teorinio kiekio) 2-chlor-3-(tiazol-2-il)-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio, $t_{lyd.}$ 135-138°C.

4. 2-chlor-3-(oksazol-5-il)-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesteris

25 g (0,09 mol) 2-chlor-3-formil-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio (A.1. pavyzdys), 17,6 g (0,09 mol) tozilmetilenizocianido ir 6,2 g (0,045 mol) kalio karbonato (smulkių miltelių pavidalu) 5 val maišoma su 450 ml metanolio, esant deflegmacijos temperatūrai. Po to pašalinamas tirpiklis, likutis tirpinamas etilacetate ir ekstrahuojamas vandeniu. Acetatinė fazė džiovinama su natrio sulfatu ir koncentruojama. Tokiu būdu gaunama 24,7 g (87 % teorinio kiekio) 2-chlor-3-(oksazol-5-il)-4-metilsulfonilbenzenkarboksirūgšties metilesterio, ^1H -BMR(CDCl_3) δ : 8,24 (d,1H), 8,15 (s,1H), 8,01 (d,1H), 7,40 (s,1H), 4,0 (s, 3H), 2,96 (s, 3H).

15 Analogiškai gaunami tarpiniai produktai, pateikti žemiau lentelėje:

4 lentelė



IIIa

Nr.	T	L	M	Z	Fizikinės charakter.: $t_{\text{lyd.}}$ [$^{\circ}\text{C}$], atit. ^1H -BMR
4.1	metoksi	-SO ₂ Me	Cl	3-furilas	^1H -BMR(CDCl_3) δ : 8,24(d,1H), 7,82(d,1H), 7,64(m,2H), 6,55(s,3H), 3,99(s,3H), 2,80(s,3H)
4.2	metoksi	-SO ₂ Me	H	2-tiazo- lilas	95-98
4.3	etoksi	-SO ₂ Et	Cl	2-tiazo- lilas	^1H -BMR(CDCl_3) δ : 8,18(d,1H), 7,97(m,2H), 7,71(d,1H), 4,47(q,2H), 3,36(q,2H), 1,42(t,3H), 1,24(t,3H)

Nr.	T	L	M	Z	Fizikinės charakter.: $t_{1/2}$, [°C], atit. ^1H -BMR
4.4	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	2-tiazo- lilas	288-290
4.5	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	2-tienilas	177-180
4.6	OH	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-tienilas	175-178
4.7	OH	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-furilas	167-171
4.8	metoksi	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-tienilas	91-95
4.9	OH	-SO ₂ CH ₃	H	2-furilas	219-223
4.10	metoksi	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-furilas	103-106
4.11	OH	-SO ₂ CH ₃	H	2-tienilas	222-224
4.12	metoksi	-SO ₂ CH ₃	Cl	3-izoksa- zolilas	^1H -BMR (CDCl ₃) δ : 8,62(1H); 8,18(1H); 8,00(1H); 6,58(1H); 3,98(3H); 3,22(3H)
4.13	metoksi	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-fenil- oksazol-2- ilas	115-118
4.14	metoksi	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-oksa- zolilas	^1H -BMR (CDCl ₃) δ : 8,76(1H); 8,22(1H); 8,10(1H); 7,63(1H); 4,04(3H); 3,08(3H)
4.15	metoksi	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-ciklo- propili- zoksazo- lilas	^1H -BMR (CDCl ₃) δ : 8,20(1H); 7,95(1H); 6,12(1H); 3,98(3H); 3,22(3H); 2,15(1H); 1,03-1,09(4H)
4.16	metoksi	-SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-dihid- roizoksa- zol-3-ilas	^1H -BMR (CDCl ₃) δ : 8,12(1H); 7,98(1H); 4,60(2H); 3,98(3H); 3,42(2H); 3,25(3H)
4.17	metoksi	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-metil- 1,2,4-ok- sadiazol- 3-ilas	102-105

Nr.	T	L	M	Z	Fizikinės charakter.: $t_{lyd.}$ [°C], atit. ^1H -BMR
4.18	metoksi	-SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-dihid- rooksazol- 2-ilas	^1H -BMR(CDCl ₃) δ : 8,08(1H); 7,98(1H); 4,57(2H); 4,12(2H), 3,98(3H); 3,29(3H)
4.19	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	3-furilas	^1H -BMR(CDCl ₃) δ : 8,29(1H); 8,02(1H); 7,67(2H); 6,59(1H), 2,83(3H)
4.20	metoksi	-SO ₂ CH ₃	Cl	3-tienilas	^1H -BMR(CDCl ₃) δ : 8,23(1H); 7,84(1H); 7,49(2H); 7,13(1H); 3,98(3H); 2,62(3H)
4.21	OH	-SO ₂ CH ₃	H	3-furilas	200-202
4.22	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-metil-4- feniltia- zol-2-ilas	200-204

C) Galutinių produktų gavimas

- 5 1. 1,3-dimetil-4-[2-chlor-4-metilsulfonil-3-(oksa-zol-5-il)benzoil]-5-hidroksipirazolas (1.28 pavyzdys)
- a. 1,22g g (10,9 mmol) 1,3-dimetil-5-hidroksipirazolo ir 1,1 g (10,9 mmol) trietilamino ištirpinama 75 ml acetonitrilo ir 0°C temperatūroje sumaišoma su 3,5 g
- 10 (10,9 mmol) 2-chlor-4-metilsulfonil-3-(oksazol-5-il)benzoilchlorido, ištirpinto 50 ml acetonitrilo. 1 val. maišoma 0°C temperatūroje, po to kambario temperatūroje sulašinama 4,45 g (44 mmol) trietilamino ir 0,61 g (7,2 mmol) acetocianhidrido. Kambario temperatūroje tirpalas
- 15 maišomas 12 val. Tolimesniam perdirbimui iš pradžių sumaišoma su praskiesta druskos rūgštimi ir ekstrahuojama metil-tret-butileteriu. Tada eterinė fazė ekstrahuojama 5 % kalio karbonato tirpalu. Vandeningą fazę parūgštinus

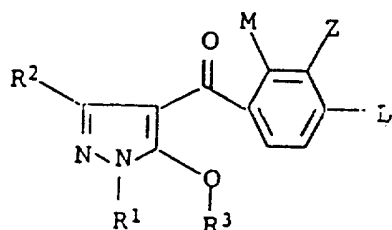
druskos rūgštimi, produktas ekstrahuojamas etilacetatu. Acetatinė fazė džiovinama su natrio sulfatu ir koncentruojama. Tokiu būdu gaunama 1,2 g nevalyto produkto, kuris gryninamas chromatografijos pagalba
 5 kolonėlėje. Po chromatografijos gaunama 0,4 g (27 % teorinio kiekio) 1,3-dimetil-4-[2-chlor-4-metilsulfonil-3-(oksazol-5-il)-benzoi]-5-hidroksipirazolo, $t_{lyd.}$ 236-241°C.

Analogiškai gaunami junginiai, pateikti lentelėje žemiau:

10

5 lentelė

15

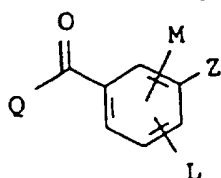


Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z	$t_{lyd.}[^{\circ}C]$, atit. ¹ H-BMR
5.1	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-oksazolilas	183-190
5.2	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-oksazolilas	236-241
5.3	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-izoksazolilas	117-130
5.4	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-dihidro- izoksazol-3- ilas	125-130
5.5	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-dihidro- izoksazol-3- ilas	61-65
5.6	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-izoksazolilas	175-178
5.7	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-tiazolilas	125
5.8	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-tienilas	90
5.9	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-tiazolilas	78
5.10	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-tiazolilas	191-194

20

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Pirazol-4-il-benzoilo dariniai, atitinkantys I formulę



I,

kurioje pakaitalai turi tokias reikšmes:

L ir M yra vandenilis, C_1-C_6 alkilas, C_2-C_6 alkenilas,

C_2-C_6 alkinilas, C_1-C_4 alkoksi, beje, šios grupės

gali būti pakeistos 1-5 halogeno atomais arba C_1-C_4

alkoksigrupę, halogenu, ciano-, nitro-, $-(Y)_n-S(O)_m$

R^7 arba $-(Y)_n-CO-R^8$ grupėmis;

Z yra 5-naris arba 6-naris heterociklinis, sotusis arba nesotusis radikalas, turintis 1-3 heteroatomus,

atrinktus iš grupės, susidedančios iš deguonies,

sieros arba azoto, kuris gali turėti pakaitalus

halogeną, cianogrupę, nitrogrupę, $-CO-R^8$ grupę,

C_1-C_4 alkilą, C_1-C_4 halogenalkilą, C_3-C_8 ciklo-

alkilą, C_1-C_4 alkoksigrupę, C_1-C_4 halogenalkoksi-

grupę, C_1-C_4 alkiltiogrupę, C_1-C_4 halogenalkiltio-

grupę, di- C_1-C_4 alkilaminogrupę, fenilą, kuris gali

turėti pakaitalus halogeną, cianogrupę, nitrogrupę,

C_1-C_4 alkilą arba C_1-C_4 halogenalkilą arba

oksogrupę, galinčią egzistuoti tautomerinėje

hidroksiformoje, arba kuris sudaro biciklinę sistemą

su kondensuotu fenilo žiedu, kuris gali turėti

halogeną, cianogrupę, nitrogrupę, C_1-C_4 alkilą arba

C_1-C_4 halogenalkilą, su kondensuotu karbociklu arba

antru kondensuotu heterociklu, galinčiu turėti

halogeną, cianogrupę, nitrogrupę, C_1-C_4 alkilą, di-

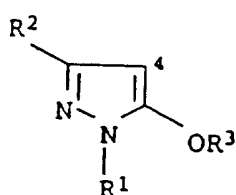
C_1-C_4 alkilaminogrupę, C_1-C_4 alkoksigrupę, C_1-C_4 -

halogenalkoksigrupę, arba C_1-C_4 halogenalkilą;

Y žymi O, NR^9 ;

- n lygus 0 arba 1;
 m lygus 0,1 arba 2;
 R^7 žymi C_1-C_4 alkilą, C_1-C_4 halogenalkilą arba NR^9R^{10} ;
 R^8 žymi C_1-C_4 alkilą, C_1-C_4 halogenalkilą, C_1-C_4 alkoksi
 5 arba NR^9R^{10} ;
 R^9 žymi vandenilį arba C_1-C_4 alkilą;
 R^{10} žymi C_1-C_4 alkilą;
 Q žymi 4 padėtyje prijungtą II formulės pirazolo
 žiedą

10

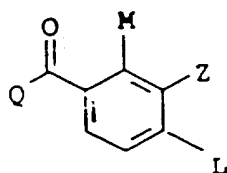


II,

15

kuriame

- R^1 žymi C_1-C_4 alkilą;
 R^2 žymi vandenilį arba C_1-C_4 alkilą arba C_1-C_4
 halogenalkilą ir
 20 R^3 žymi vandenilį, C_1-C_4 alkilsulfonilą, fenilsulfonilą
 arba alkilfenilsulfonilą,
 o taip pat tinkamas naudoti žemės ūkyje I formulės
 junginių druskas.
 2. Pirazol-4-il-benzoilo dariniai pagal 1 punktą, b e -
 25 s i s k i r i a n t y s tuo, kad atitinka Ia formulę



Ia,

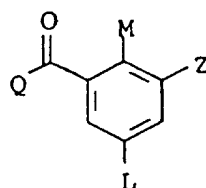
30

- kurioje L žymi C_1-C_6 alkilą, C_2-C_6 alkenilą, C_2-C_6
 alkinilą, C_1-C_4 alkoksi, C_1-C_4 alkiltio, C_1-C_4 halo-
 genalkilą, C_1-C_4 halogenalkoksi, C_1-C_4 halogenakiltio,
 35 C_1-C_4 alkilsulfonilą, halogeną, nitro- arba ciano-
 grupę ir M žymi vandenilį, C_1-C_6 alkilą, C_2-C_6 alke-
 nilą, C_2-C_6 alkinilą, C_1-C_4 alkoksi, C_1-C_4 alkiltio,

C₁-C₄ halogenalkilą, C₁-C₄ halogenalkoksi, C₁-C₄ halogenalkiltio, C₁-C₄ alkilsulfonilą, halogeną, nitro- arba cianogrupę, o Q ir Z turi 1 punkte nurodytas reikšmes.

- 5 3. Pirazol-4-il-benzoilo dariniai pagal I punktą, b e -
s i s k i r i a n t y s tuo, kad atitinka Ib formulę

10



Ib,

15

kurioje L ir M žymi C₁-C₆ alkilą, C₂-C₆ alkenilą, C₂-C₆ alkinilą, C₁-C₄ alkoksi, C₁-C₄ alkiltio, C₁-C₄ halogenalkilą, C₁-C₄ halogenalkoksi, C₁-C₄ halogenalkiltio, C₁-C₄ alkilsulfonilą, halogeną, nitro- arba cianogrupę, o Q ir Z turi 1 punkte nurodytas reikšmes.

- 20 4. Pirazol-4-il-benzoilo dariniai pagal 1 punktą, b e -
s i s k i r i a n t y s tuo, kad atitinka I formulę,
kurioje L ir M radikalai, atitinkamai, žymi vandenilį, metilą, metoksi, metiltio, chlorą, cianogrupę, metilsulfonilą, nitrogrupę arba trifluormetilą.

25

5. Herbicidinis preparatas, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad turi bent vieną I formulės pirazol-4-il-benzoilo darinį pagal 1 punktą ir įprastus inertinius priedus.

30