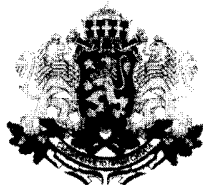


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ
ЗА
ИЗОБРЕТЕНИЕ

(11) 99560A

(51) C07D471/04 A01N 43/56
A01N 43/90 C07D231/52
C07D231/44 C07D519/00
C07D487/04 C07D231/38
C07D231:00 C07D221:00
C07D491:00 C07D471:00

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 99560

(22) Заявено на 11.04.1995

(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

	4234709	12.10.1992	DE
(31)	4310091	(32) 24.03.1993	DE
	4315330	03.05.1993	DE

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 3 | 29.03.1996

(45) Отпечатано на

(46) Публикувано в бюлетин №
на

(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(71) Заявител(и):

YASHIMA CHEMICAL INDUSTRY CO.
LTD. , , 213-0002 KANAGAWA , 14-10
FUTAGO 6-CHOME, TAKATSU-KU,
KAWASAKI-SHI (JP) ;

(72) Изобретател(и):

DORFMEISTER , GABRIELE . , BERLIN (DE) ;
FRANKE , HELGA . , BERLIN (DE) ;
GEISLER , JENS . , BERLIN (DE) ;
HARTFIEL , UWE . , BERLIN (DE) ; BOHNER
, JUERGEN . , BERLIN (DE) ; REES ,
RICHARD . , BERLIN (DE) ;

(74) Представител по индустриална
собственост:

Фани Владимирова Божинова , 1000
София , п.к.728

(86) № на PCT заявка:

PCT/ EP93/0 / 2821 , 11.10.1993

(87) № и дата на PCT публикация:

94/089 / 99 , 28.04.1994

(54) НОВИ ЗАМЕСТЕНИ ПИРАЗОЛОВИ ПРОИЗВОДНИ, МЕТОДИ ЗА ТЯХНОТО
ПОЛУЧАВАНЕ И ПРИЛОЖЕНИЕТО ИМ КАТО ХЕРБИЦИДИ

(57) Изобретението се отнася до нови заместени пиразолови производни с обща формула в която R1, R2, R3, R4, R5 и R6 имат значенията, дадени в описанието, до методи за тяхното получаване, до междинни съединения и до приложение на съединенията като хербициди.

13 претенции , 0

BG 99560A

Регистър
ПАК

ЗАМЕСТЕНИ ПИРАЗОЛОВИ ПРОИЗВОДНИ, МЕТОДИ ЗА ТЯХНОТО ПОЛУЧАВАНЕ И ПРИЛОЖЕНИЕТО ИМ КАТО ХЕРБИЦИДИ

Област на изобретението

Изобретението се отнася до нови заместени пиразолови производни, тяхното получаване, както и до междинни съединения, и тяхното приложение като хербициди.

Ниво на техниката

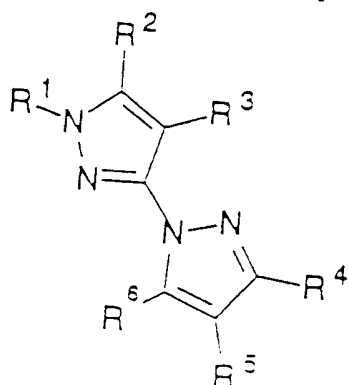
Известно е, че 1-фенилпиразоли притежават хербицидна активност (EP 154115).

Обаче хербицидната активност на тези съединения не е достатъчно висока или може при тяхната употреба да възникнат проблеми при селективността на важни посеви.

Същност на изобретението

Цел на настоящото изобретение е да се създадат нови съединения, които да имат подобрени биологични свойства спрямо известните съединения.

Сега е намерено, че заместени пиразолови производни с обща формула I



(I)

В която

R¹ е C₁-C₄-алкил;

R² е C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-алкилтио, C₁-C₄-алкокси, Всяка от които е по желание заместена с един или повече халогенни атоми, или

R¹ и R² заедно образуват групата -(CH₂)_m;

R³ е водород или халоген,

R⁴ е водород или C₁-C₄-алкил,

R⁵ е водород, нитро, циано или групите -COOR⁷, -C(=X)NR⁷R⁸ или -C(=X)R¹⁰,

R⁶ е водород, халоген, циано, C₁-C₄-алкил, (по желание заместена с една или повече халогенова или хидрокси групи), C₁-C₄-алкокси, фенилова група (по желание заместена с една или повече халогенова, нитро, циано, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-алкокси или халоген-C₁-C₄-алкилова групи), пиролил или C₂-C₈-алкилова, C₃-C₈-алкенилова, C₃-C₈-алкинилова или C₃-C₈-алкоксилова група, Всяка от които е прекъсната от един или повече кислородни атоми, или е групата

халогенова, нитро, циано, C_1 - C_4 -алкилова, C_1 - C_4 -алкоксилова или халоген- C_1 - C_4 -алкилова групи), или е групата $-C(=X)R^{21}$, $-(CH_2)_a-(O)_d-R^{28}$, $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_bR^{28}$ или $-(CH_2)_a-X-R^{34}$, а когато R^5 е $-C(=O)R^{10}$ и/или когато R^1 е C_1 - C_4 -алкил, R^2 е дифлуорометокси, R^3 е бром и R^5 е нитро или циано, R^{12} може също да бъде водород; или R^{11} и R^{12} заедно с азота към който са прикрепени образуват 3,5 или 6 членен наситен карбоцикличен или ароматен пръстен, в който въглеродния атом е по желание заместен с кислороден атом;

R^{13} е водород, C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил или C_3 - C_6 -алкинил; или R^{13} и R^{14} заедно образуват групата $-(CH_2)_p$;

R^{14} и R^{15} , които могат да бъдат еднакви или различни, са C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_3 - C_6 -алкинил или фенил (всяка от които е по желание заместен с един или повече халогенни атоми), водород, C_3 - C_6 -циклоалкил или групите $-XR^{18}$ или $-NR^{19}R^{20}$;

R^{16} е водород, C_1 - C_6 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_3 - C_6 -алкинил, C_1 - C_4 -алкилкарбонил, циано- C_1 - C_3 -алкил, C_1 - C_4 -алкоксикарбонил- C_1 - C_4 -алкил, ги- C_1 - C_4 -алкоксикарбонил- C_1 - C_4 -алкил, бензил, C_1 - C_4 -алкокси- C_1 - C -алкинил, или групата $-(CH_2)_a-R^{33}$, $-(CH_2)_a-X-R^{30}$, $-(CH_2)_a-X-(CH_2)_b-R^{30}$ или $-(CH_2)_a-X-(CH_2)_b-X-(CH_2)_c-R^{30}$,

R^{17} е водород, C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_3 - C_6 -алкинил, C_1 - C_4 -алкилкарбонил- C_1 - C_3 -алкил или фенил, циано- C_1 - C_3 -алкил,

R^{18} е C_1 - C_4 -алкил, по желание заместен с един или повече халогени;

R^{19} и R^{20} , които могат да бъдат еднакви или различни, са водород или C_1 - C_4 -алкил;

R^{21} е C_1 - C_4 -алкил (по желание заместен с един или повече халогени), C_1 - C_4 -алкокси- C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -алкилтио- C_1 - C_4 -алкил, C_3 - C_6 -циклоалкил, фенил (по желание заместен с едина или повече халогенни, нитро, циано, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -алкокси или халоген- C_1 - C_4 -алкилова групи), или е групата $-NR^{31}R^{32}$ или $-(CH_2)_a-(O)_d-R^{33}$;

R^{22} е C_1 - C_4 -алкоксикарбонил или карбокси,

R^{23} е хлорометил, цианометил, C_3 - C_6 -циклоалкил (по желание прекъснати с един или повече кислородни атоми) или C_1 - C_4 -алкоксикарбонил- C_1 - C_4 -алкил,

R^{24} е хидрокси или групата $-NR^{25}R^{26}$;

A е $-NR^{25}R^{26}$ или $S(O)_n-R^{27}$;

R^{25} и R^{26} , които могат да бъдат еднакви или различни, са водород или C_1 - C_4 -алкил;

R^{27} е C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -алкоксикарбонил- C_1 - C_4 -алкил или карбокси,

R^{28} е водород, хидрокси, халоген, C_1 - C_4 -алкил, (по желание заместен с една или повече C_1 - C_4 -алкокси групи), C_3 - C_6 -циклоалкил (по желание прекъснат с един или повече кислородни атоми и по желание заместен с диметил), фурил, тиенил или $-C(=O)R^{29}$;

R^{29} и R^{30} , които могат да бъдат еднакви или различни, са C_1 - C_4 -алкил или C_1 - C_4 -алкокси;

R^{31} и R^{32} , които могат да бъдат еднакви или различни, са C_1 - C_4 -алкил или фенил;

R^{33} е C_3 - C_6 -циклоалкил (по желание прекъснат с един или повече кислородни атоми и по желание заместен с диметил), фурил, тиенил или $-C(=O)R^{29}$;

R^{34} е C_1 - C_4 -алкил;

a, b и c са 1, 2 или 3;

d е 0 или 1;

m е 3 или 4;

p е 2 или 3; и

X е кислород или сяра,

притежават по-добри хербицидни свойства от известните съединения с подобна структура.

Особено активни са тези пиразолови производни, като дефинираните по-горе, в които

R^1 е метил;

R^2 е метилтио или дифлуорометокси (и по-специално дифлуорометокси); или

R^1 и R^2 заедно образуват групата $-(CH_2)_4$;

R^3 е водород, хлор или бром;

R^4 е водород;

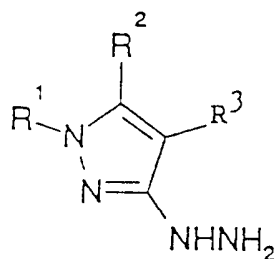
R^5 е водород, нитро, циано или $-C(=X)R^{10}$.

Особено предпочитана група съединения е тази в която R^6 е водород, халоген, циано, C_1 - C_4 -алкил, C_{1-4} -алкилтио или $-NR^{11}R^{12}$, като за предпочитане R^{11} и R^{12} могат да бъдат водород, C_{1-4} -алкил или C_{1-4} -алкоксикарбонил.

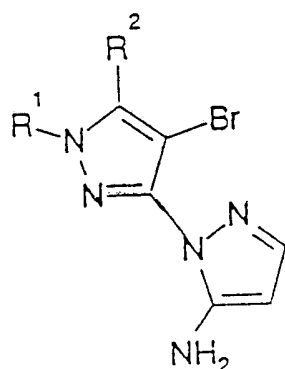
Терминът “ халоген “ означава флуор, хлор, бром и йод.

Би трябвало да се разбира, че термините “ алкил “, “ алкенил “ и “ алкинил “ включват групи, както с разклонена, така и с права въглеродородна верига.

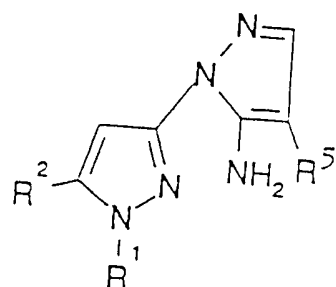
Изобретението също включва междинни съединения с обща формула II

(II)₁

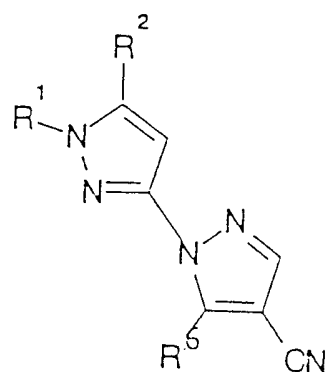
В която R^1 , R^2 и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, междинни съединения с обща формула II

(II)₁

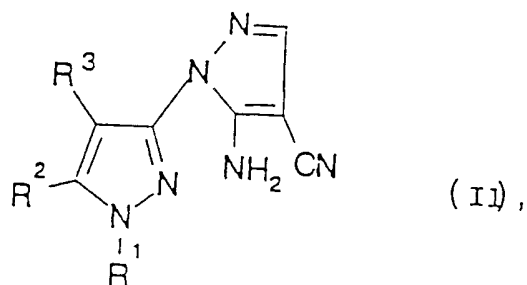
В която R^1 и R^2 имат значенията дадени в обща формула I, междинни съединения с обща формула Ij

(Ij)₁

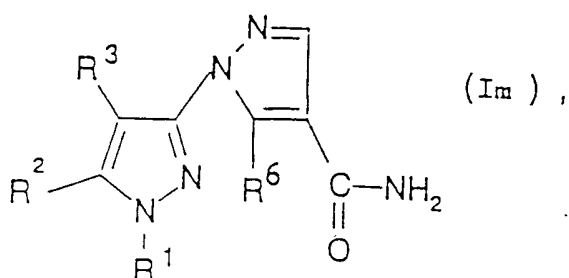
В която R^1 , R^2 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, междинни съединения с обща формула Ik

(Ik)₁

В която R^1 , R^2 и R^6 имат значенията дадени в обща формула I, междинни съединения с обща формула I_L



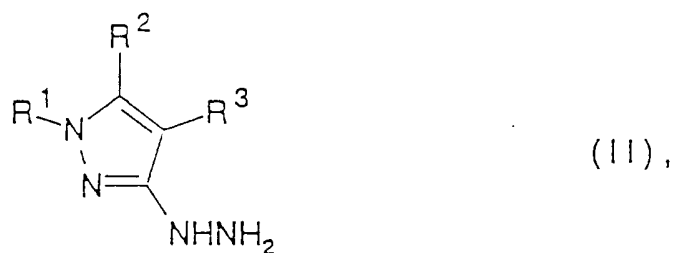
В която R^1 , R^2 и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, междинни съединения с обща формула I_m



В която R^1 , R^2 , R^3 и R^6 имат значенията дадени в обща формула I.

Съединенията от изобретението с обща формула I могат да бъдат получени по метод в който

A) съединение с обща формула II

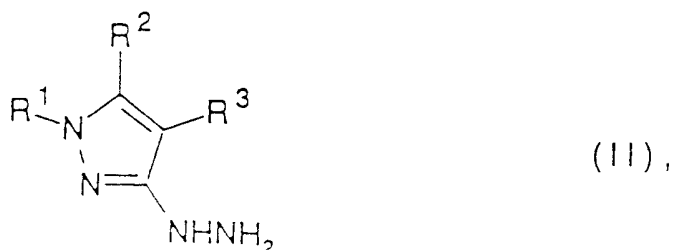


В която R^1 , R^2 и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства със съединение с обща формула III

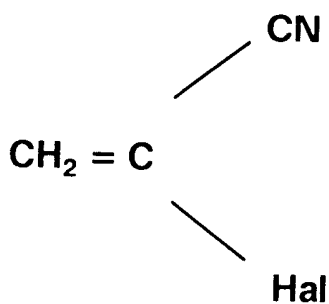


В която R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, а Y е C_1 - C_6 -алкокси, хидрокси или халоген, или когато R^5 е водород,

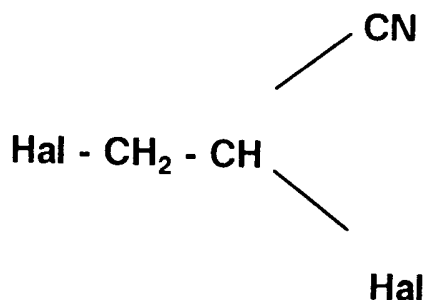
В) съединение с обща формула II



В която R^1 , R^2 и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства със 2-халоакрилонитрил с формула IIIa

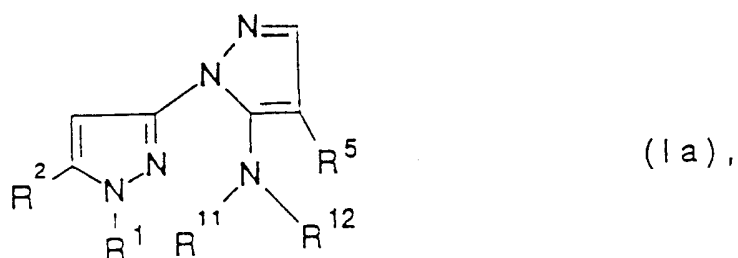


или с 2,3-дихалопропионитрил с формула IIIb

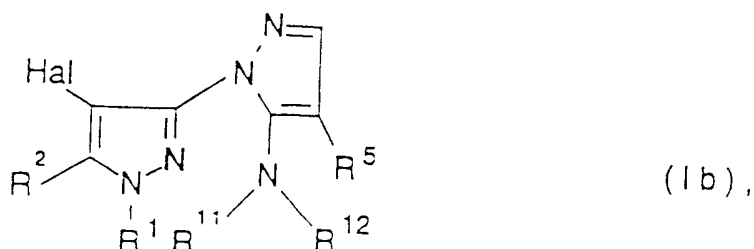


В която Hal е халоген, или когато R^3 е халоген,

C) съединение с обща формула Ia

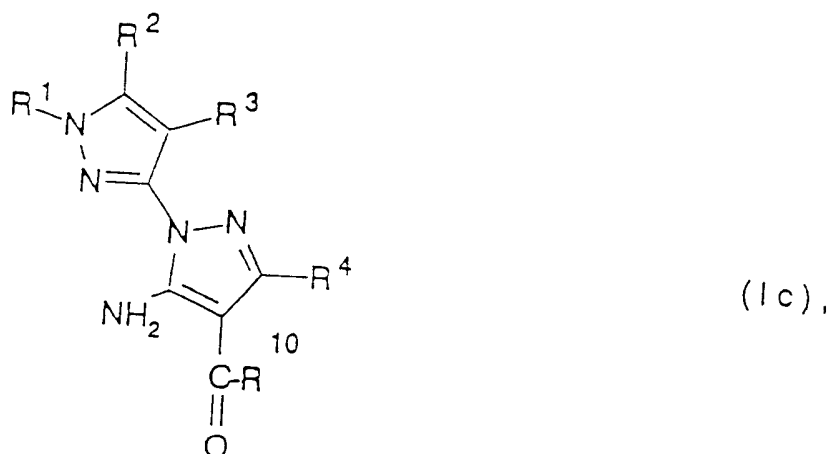


В която R^1 , R^2 , R^5 , R^{11} и R^{12} имат значенията дадени в обща формула I, взаимодействия от начало с халогениращ агент за да се получи съединение с формула Ib



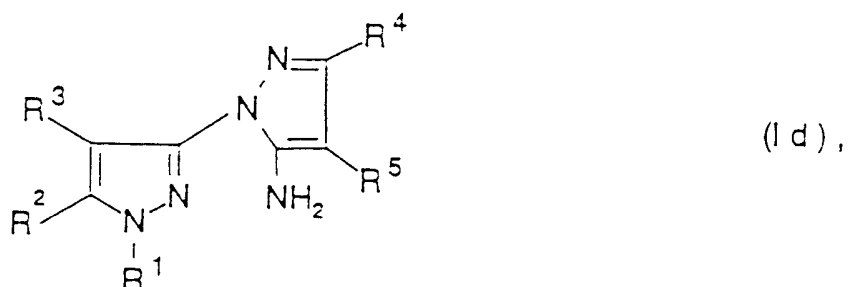
В която R^1 , R^2 , R^5 , R^{11} и R^{12} имат значенията дадени в обща формула I, и Hal е халоген и по-нататък се обработва за да се получи желаното съединение, или когато R^5 е $-C(=S)R^{10}$ и R^6 е amino,

D) съединение с обща формула Ic

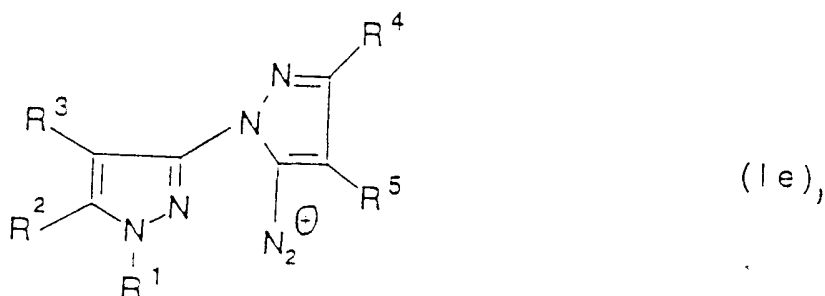


В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^{10} имат значенията дадени в обща формула I, се обработва с реагент на Lawesson, или когато R^3 е $-OR^{16}$,

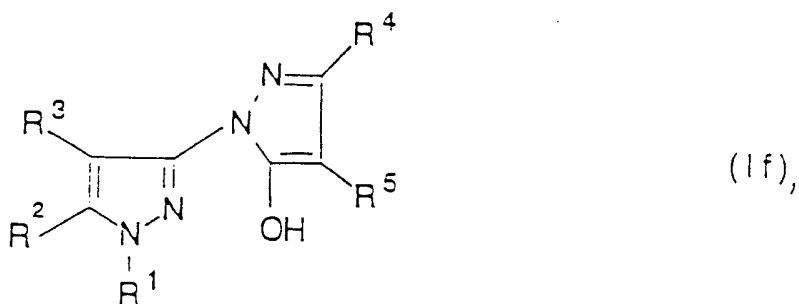
E) съединение с обща формула Id



В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, от начало се диазотира за да се получи съединение с формула Ie



В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, и след това се загрява за да се получи съединение с формула If

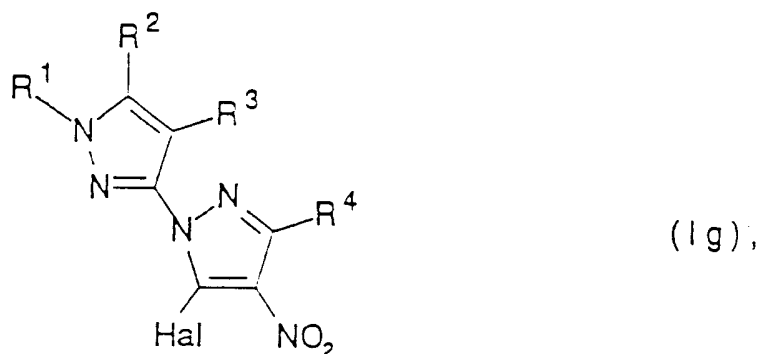


В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, което след това взаимодейства със съединение с обща формула IV



В която R^{16} има значенията дадени в обща формула I, и Q е отцепваща се група, или когато R^5 е нитро и R^6 е $-SR^{17}$,

F) съединение с обща формула Ig

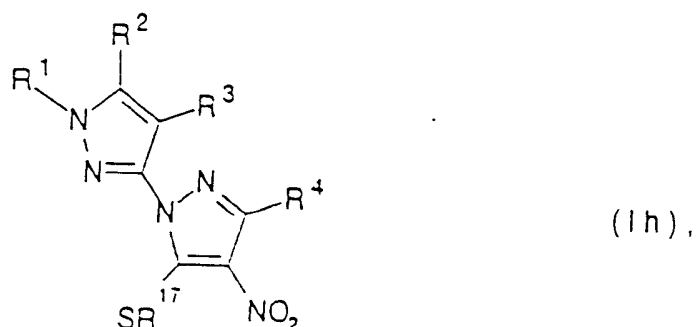


В която R^1 , R^2 , R^3 , и R^4 имат значенията дадени в обща формула I, и Hal е халоген взаимодейства с нуклеофил с обща формула V



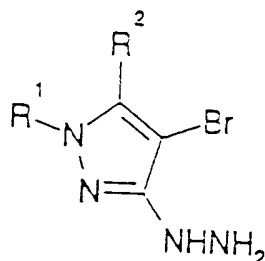
В която R^{17} има значенията дадени в обща формула I, или когато R^5 е нитро и R^6 е $-S(O)_nR^{17}$, в която n е 1 или 2,

G) съединение с обща формула Ih



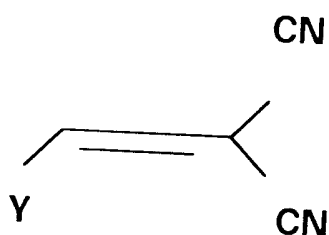
В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^{17} имат значенията дадени в обща формула I, се подлага на стъпаловидно окисляване с *m*-хлоропербензоена киселина, или когато R^5 е циано

H) съединение с обща формула IIa



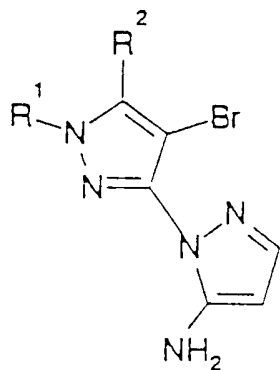
(II a),

В която R^1 и R^2 имат значенията дадени в обща формула I, Взаимодейства със съединение с обща формула IIIc



В която Y е C_1 - C_6 -алкокси, хидрокси или халоген или когато R^5 е нитро група,

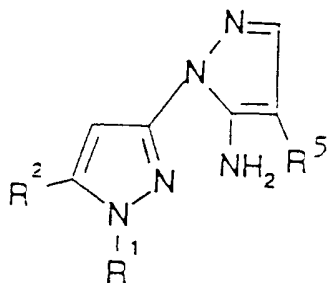
I) съединение с обща формула II



(Ii),

В която R^1 и R^2 имат значенията дадени в обща формула I, се нитрира по известен начин, или

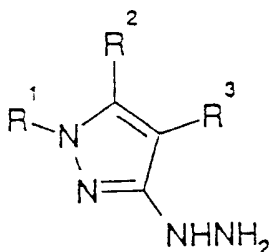
J) съединение с обща формула Ij



(Ij),

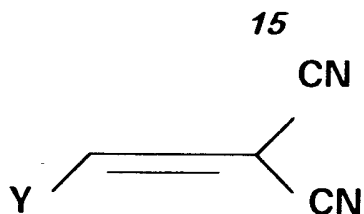
В която R^1 , R^2 , и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, се бромтира по известен начин, или когато R^5 е халоген,

K) съединение с обща формула II

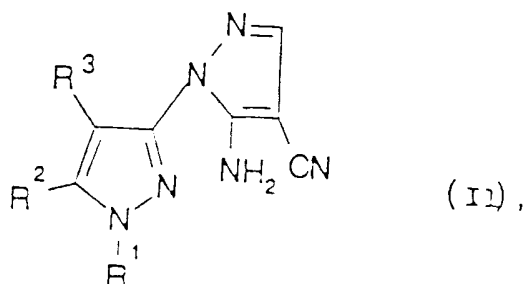


(II),

В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства със съединение с обща формула IIIc

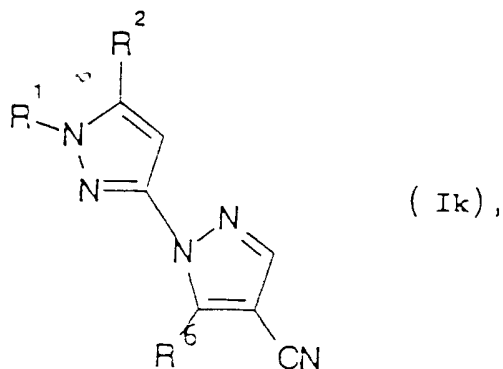


В която Y' е C₁-C₆-алкокси, диметиламино или халоген, отначало се получава съединение с формула 1L



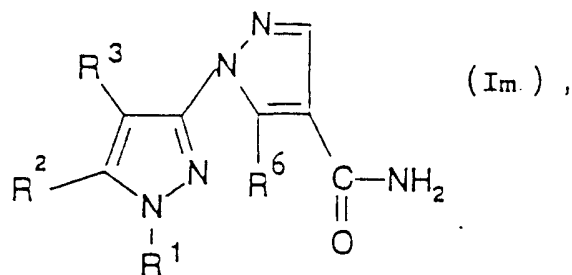
В която R¹, R², и R³ имат значенията дадени в обща формула I, и това съединение след това се диазотира по известен начин с натриев нитрит и се превръща в съответния халид, или

L) съединение с обща формула 1k



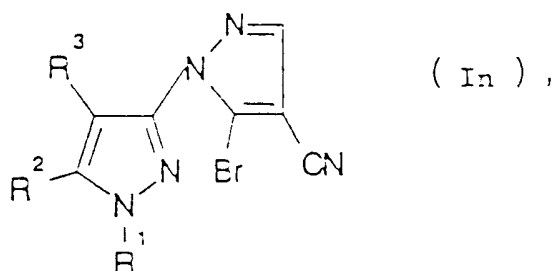
В която R¹, R², и R⁶ имат значенията дадени в обща формула I, се обработва с халогениращ агент, или

M) съединение с обща формула 1m



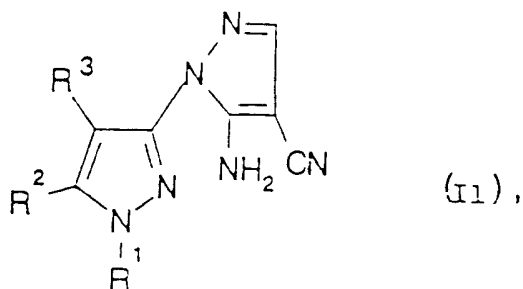
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, и R^6 е C_1 - C_4 -алкил (по желание заместен с един или повече халогени) или е C_2 - C_8 -алкил, прекъснат с един или повече кислородни атоми, се превръща по известен начин в нитрил с обща формула I, или когато R^6 е $-NR^{11}R^{12}$,

N) съединение с обща формула In



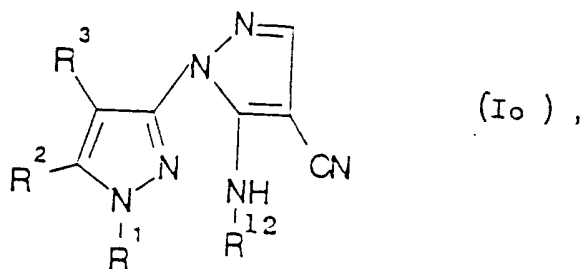
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с амин в разтворител или когато R^6 е $-NR^{11}R^{12}$ в която R^{11} е водород, а R^{12} е C_1 - C_6 -алкил,

O) съединение с обща формула IL



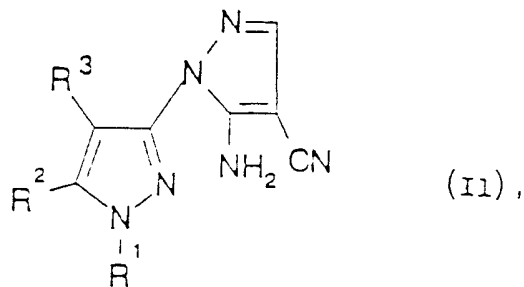
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с триалкилов орто естер и след това се редуцира или

P) съединение с обща формула Io



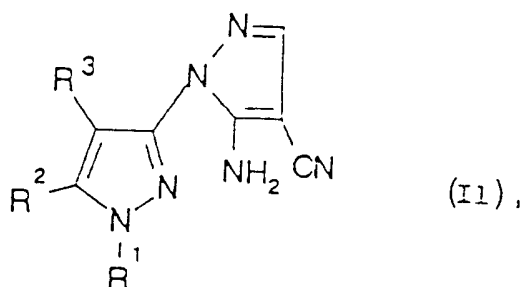
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, а R^{12} е C_1 - C_6 -алкил взаимодейства с основа и алкилиращ агент или кисел хлорид, или когато R^6 е $-NR^{11}R^{12}$ в която R^{11} и R^{12} са C_1 - C_6 -алкил,

Q) съединение с обща формула Il



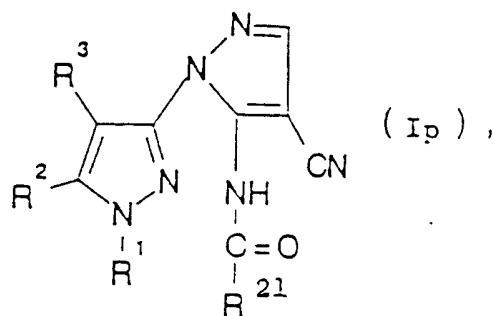
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с приблизително 2 мола основа и 2 мола подходящ алкилиращ агент, или

R) съединение с обща формула Il



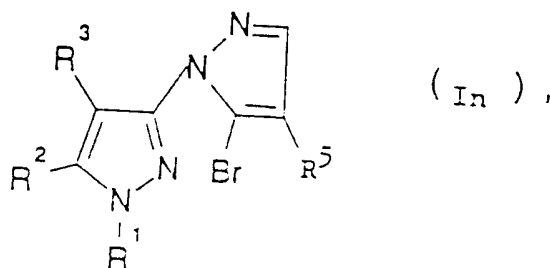
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с или без основа в подходящ кисел хлорид, или

S) съединение с обща формула Ip



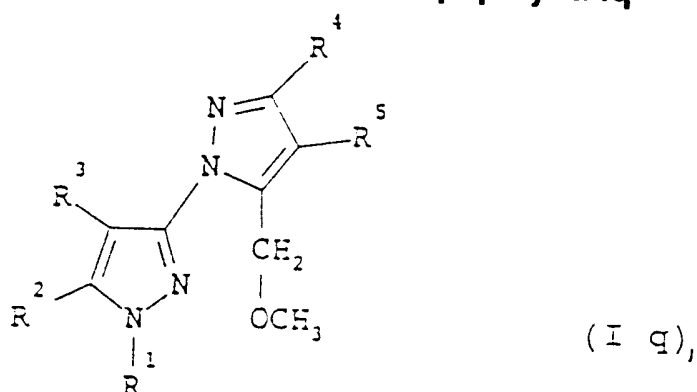
В която R^1 , R^2 , R^3 и R^{21} имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с основа и подходящ алкилиращ агент, или

T) съединение с обща формула In



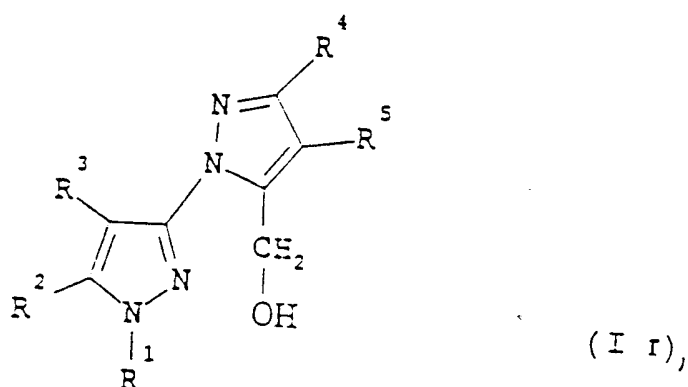
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, а R^5 е циано или нитро група, взаимодейства с кислород, азот, сяра или въглероден нуклеофил, или когато R^6 е заместен метил

U) съединение с обща формула Iq



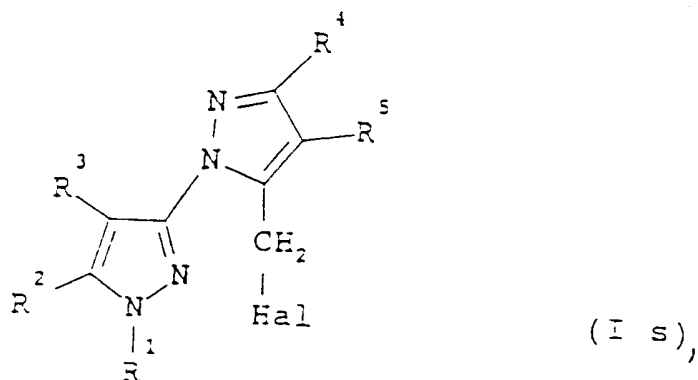
В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, Взаимодейства с Lewis-ова киселина, или

V) съединение с обща формула Ir



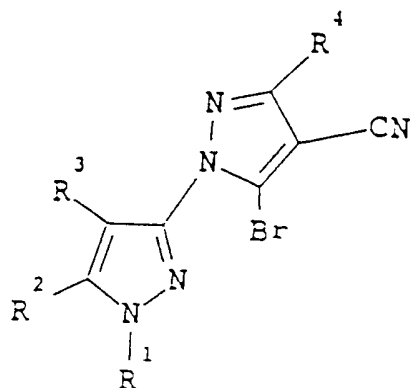
В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, Взаимодейства с халогениращ агент, или

W) съединение с обща формула Is



В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с кислород, азот, сяра или въглероден нуклеофил, или когато R^6 е меркапто група

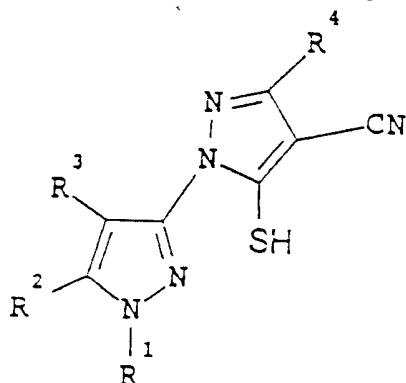
X) съединение с обща формула It



(I t),

В която R^1 , R^2 , R^3 , и R^4 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с натриев кисел сулфид, или

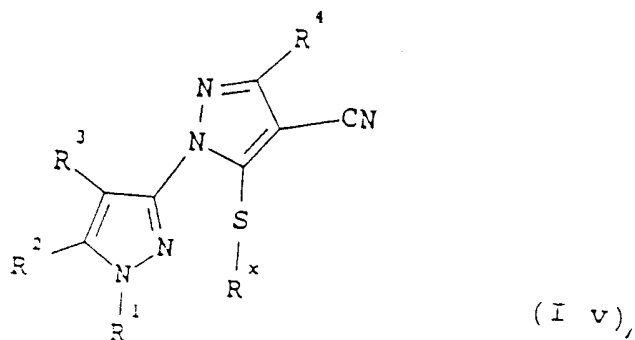
Y) съединение с обща формула Iu



(I u),

В която R^1 , R^2 , R^3 , и R^4 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с подходящ алкилиращ агент, или

Z) съединение с обща формула Iv



В която R^1 , R^2 , R^3 , и R^4 имат значенията дадени в обща формула I, и R^x е C_1 - C_4 -алкил, се окислява на етапи.

Съединенията от изобретението с обща формула I, в която R^5 е нитро група, а R^6 е халоген, могат също да бъдат получени съгласно методът описан в DE 3501323.

Съединенията от изобретението с обща формула I, в която R^5 е групата - $C(O)R^{10}$, а R^6 е амино група, могат също да бъдат получени съгласно методът описан в Collect. Czech. Chem. Commun. 55, 1038-48 (1990).

Съединенията от изобретението с обща формула I, в която R^6 е групата - $NR^{11}R^{12}$, могат също да бъдат получени съгласно известните методи описани в DE 3707686, DE 3543034, EP 224831, DE 3543035, JP 57167972 и DE 2747531.

Съединенията от изобретението с обща формула I, в която R^{14} е групата - OR^{18} или - $NR^{19}R^{20}$, могат да бъдат получени от съединения с обща формула I, в която R^6 е амино група съгласно известните методи описани в

Chem. Soc. Rev. 4, 231-50 (1975) и J. March, Advanced Organic Chemistry, 1985, p. 370.

Съединенията от изобретението с обща формула I, в която R^5 е циано или нитро група, а R^6 е C_1 - C_4 -алкил, могат да бъдат получени съгласно известни методи (J. Heterocyclic Chem. 24, 1669 (1987), пак там 24, 739 (1987).

Подходящо е реакциите да се провеждат при взаимодействие на съединенията с формули II, IIa или III в подходящ разтворител при температура между -30 и 150°C , за предпочитане при стайна температура.

Като халогениращ агент може да бъде използван например сулфурил хлорид, натриев хипохлорит, N-хлоросукцинимид, N-бромосукцинимид, бром или хлор.

Отцепващи групи при метода от вариант E са хлор или бром.

Нитрирането при метода от вариант I е подходящо да се извърши по известен начин с азотна киселина в оцетен анхидрид. Реакционната температура варира в границата от -10 до 140°C .

Методът от вариант J е подходящо да се осъществи в разтворител при температура от -20°C до точката на кипене на разтворителя.

Като бромиращ агент при метода от Вариант J може да бъде използван например N-бромосукцинимид или бром.

Реакцията на съединения с обща формула I_L е подходяща да се осъществи по методът описан в J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 1985, p. 647.

Методът от Вариант L най-общо се осъществява в подходящ разтворител, за предпочитане ацетонитрил или дихлорометан, при температура между -10°C и 80°C.

Методът от Вариант M най-общо се осъществява съгласно методът описан в *Tetrahedron Letters* 1977 p 1813.

Методът от Вариант O най-общо се осъществява съгласно известните методи (J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 1985, p. 798 - 800 и литературата цитирана тук.

Подходящи алкилиращи агенти за методите от Варианти P, Q, R и S включват например хидроксиди на алкални метали и на алкалоземни метали, натриево метанолат, хидриди на алкални метали, карбонати на алкални метали и на алкалоземни метали, терциерни алифатни и ароматни амини, такива като триетиламин и пиридин, както и хетероциклични алкилиращи агенти.

Методът от вариант Т най-общо се осъществява например съгласно методите описани в J. Heterocyclic Chem. 25, 555 (1988).

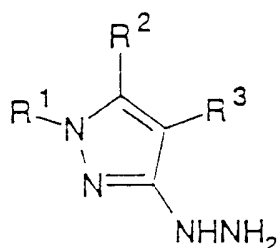
Получаването може да се осъществи с или без разтворител. Необходими са такива разтворители или разредители, които могат да бъдат използвани когато са инертни спрямо реагентите. Примери на такива разтворители или разредители са алифатни, алициклични и ароматни въглеродороди, всеки от които може по желание да бъде хлориран, такива като например хексан, циклохексан, петролев етер, нафта, бензен, толуен, ксилен, метилен хлорид, хлороформ, въглероден тетрахлорид, етилен дихлорид, трихлороетан и хлоробензен, етери, такива като например диетилов етер, метил етилов етер, метил *t*-бутилов етер, диизопропилов етер, дибутилов етер, диоксан и тетрахидрофуран, кетони, такива като например ацетон, метил етилов кетон, метил изопропилов кетон и метил изобутилов кетон, нитрили, такива като например ацетонитрил и пропионитрил, алкохоли, такива като например метанол, етанол, изопропанол, бутанол, терциерен бутанол, терциерен амилов алкохол и етилен гликол, естери, такива като например етилов ацетат и амилов ацетат, амиди, такива като например диметилформамид и диметилацетамид, сулфоксиди, такива като например диметилов сулфоксид и сулфони, такива като например сулфолан, основи, такива като например пиридин и триетиламин, карбоксилни киселини, такива като например оцетна киселина и минерални

киселини, такива като например сярна киселина и солна киселина.

Съединенията от изобретението могат да бъдат обработени по конвенционален начин. Пречистването може да бъде осъществено чрез кристализация или колонна хроматография.

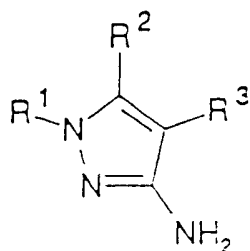
Съединенията от изобретението, обикновено са безцветни или слабожълти кристали или течности или субстанции, които са много разтворими в халогенирани въглеводороди, такива като метилен хлорид или хлороформ, етери, такива като диетилов етер или тетрахидрофуран, алкохоли, такива като метанол или етанол, кетони, такива като ацетон или бутанон, амиди, такива като диметилформамид и също сулфоксиди, такива като диметилов сулфоксид.

Междинните съединения с обща формула II



(II),

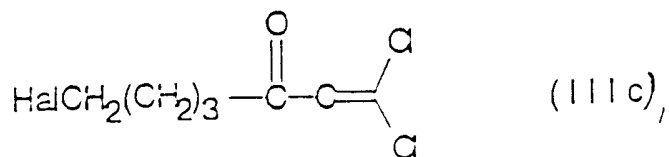
В която R¹, R², и R³ имат значенията дадени в обща формула I, могат да бъдат получени по известен начин (например JP 62158260) от съединения с обща формула VI



(VI),

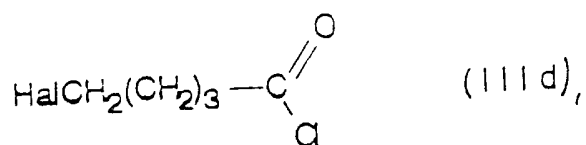
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I.

Съединенията с обща формула II, в която R^1 и R^2 заедно образуват групата $-(CH_2)_m-$ и R^3 е водород, могат да бъдат получени чрез обработване на съединение с обща формула IIIc



(IIIc),

с хидразин при добавяне на основа. Съединението с обща формула IIIc може да бъде получено чрез взаимодействие на съединение с обща формула IIId



(III d),

и 1,1-дихалоетилен.

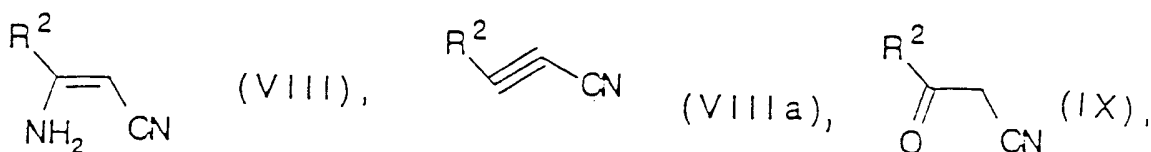
Съединенията с обща формула VI, в която R^1 и R^2 имат значенията дадени в обща формула I и R^3 е халоген, могат да бъдат получени чрез взаимодействие на съединение с обща формула VI, в която R^3 е водород, с халогениращ агент.

Съединенията използвани като изходни материали за съединение с обща формула VI, са с обща формула VII



В която R^1 има значението дадено в обща формула I, и може да бъде получено например по метод в който когато R^2 е C_1 - C_4 -алкил, по желание заместен с халоген

а) съединение с обща формула VIII, VIIIa или IX



В които R^2 е C_1 - C_4 -алкил, по желание заместен с халоген, взаимодейства със съединение с обща формула X

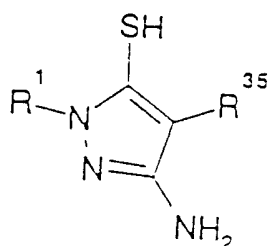


В която R^1 има значението дадено в обща формула I, по желание в присъствието на разтворител, или когато R^2 е C_1 - C_4 -алкилтио, по желание заместен с един или повече халогени,

б) съединение с обща формула XI



В която R^{35} е циано група или групата $-COOR^{36}$, в която R^{36} е C_1 - C_4 -алкил, взаимодейства със съединение с обща формула X, по желание в присъствието на разтворител, например вода, за да се получи отначало съединение с обща формула XII

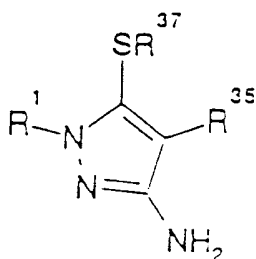


(XII),

В която R^1 има значението дадено в обща формула I и R^{35} има значението дадено по-горе, което след това взаимодейства със съединение с обща формула XIII



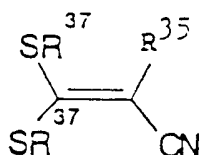
В която R^{37} е C_1 - C_4 -алкил, по желание заместен с един или повече халогени, а Q е отцепваща се група, и полученото съединение с обща формула XIV



(XIV),

се осапунва и декарбоксилира съгласно известните методи от литературата (например Zeitschrift fur Chemie 420q (1968)), или

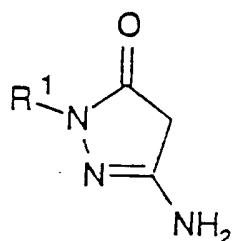
с) съединение с обща формула XV



(XV),

В която R^{35} е циано група или групата $-\text{COOR}^{36}$, в която R^{36} е C_1 - C_4 -алкил, а R^{37} е C_1 - C_4 -алкил, по желание заместен с един или повече халогени, взаимодейства със съединение с обща формула X, по желание в присъствието на разтворител, например вода, за да се получи съединение с обща формула XIV, или когато R^2 е C_1 - C_4 -алкокси, по желание заместен с един или повече халогени

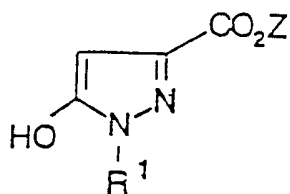
d) съединение с обща формула XVI



(XVI),

В която R^1 има значението дадено в обща формула I, взаимодейства със съединение с обща формула XIII в присъствието на основа, или

h) съединение с обща формула XVII



(XVII),

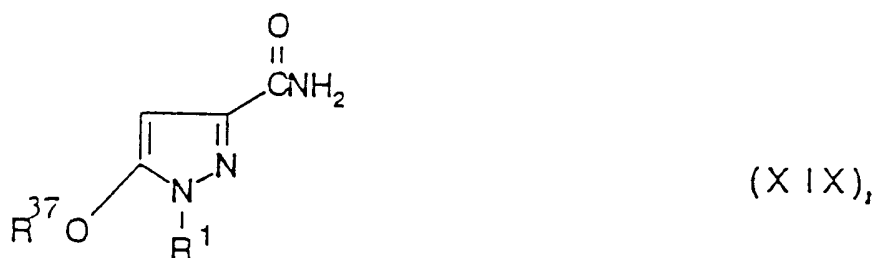
В която R^1 има значението дадено в обща формула I, а Z е C_1 - C_4 -алкил, взаимодейства в присъствието на основа със съединение с обща формула XIII

$R^{37}Q$

В която R^{37} е C_1 - C_4 -алкил, по желание заместен с един или повече халогени, а Q е отцепваща се група, и полученото съединение с обща формула XVIII

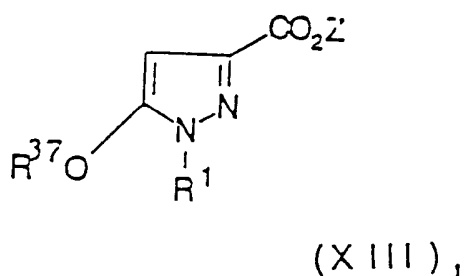
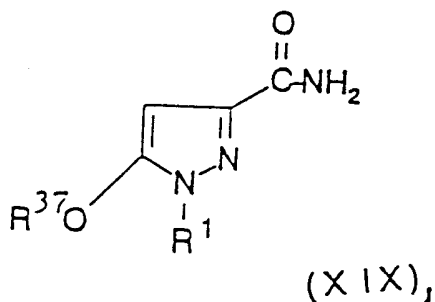


В която R^1 има значението дадено в обща формула I, R^{37} е C_1 - C_4 -алкил, по желание заместен с един или повече халогени и Z е C_1 - C_4 -алкил, взаимодейства с амоняк и полученото съединение с обща формула XIX



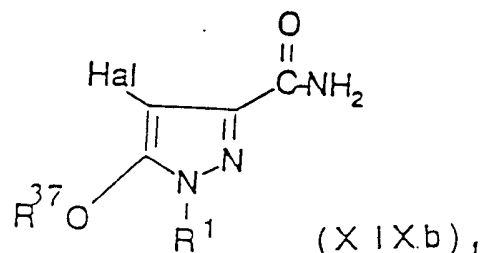
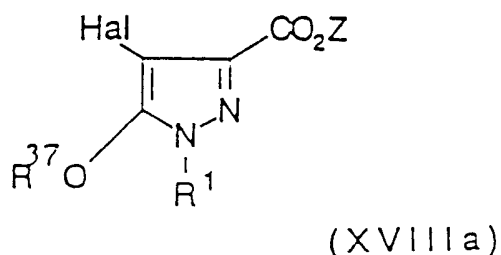
В която R^1 има значението дадено в обща формула I, а R^{37} е C_1 - C_4 -алкил, по желание заместен с един или повече халогени, взаимодейства с натриев хидроксид и халоген, или когато R^3 в обща формула I е халоген,

f) съединение с обща формула XVIII или XIX



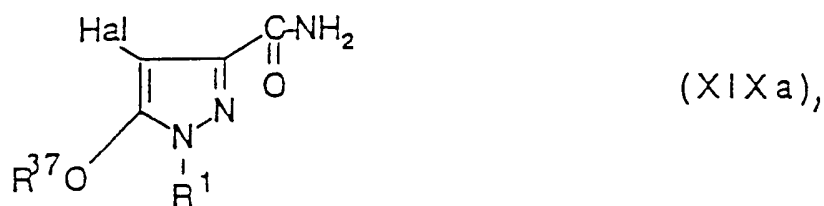
В които R^1 има значението в обща формула I, R^{37} е C_1 - C_4 -алкил, по желание заместен с един или повече халогени и Z е C_1 - C_4 -алкил, взаимодейства с халогениращ

агент за да се получи съединение с обща формула XVIIIa и XIXb

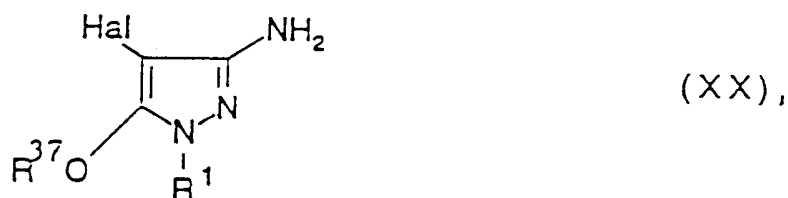


В които R^1 , R^{37} и Z имат значенията дадени в обща формула XVIII и XIX, или

g) съединение с обща формула XIXa

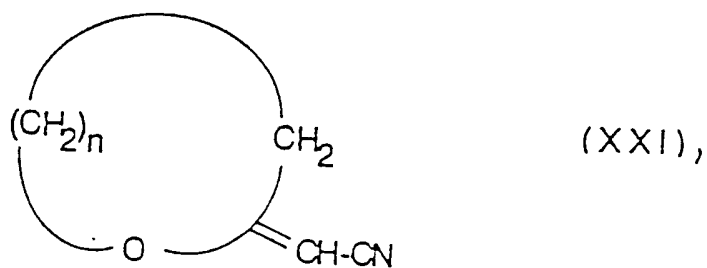


В която R^1 има значението дадено в обща формула I, R^{37} е C_1 - C_4 -алкил, по желание заместен с един или повече халогени, а Hal е халоген, взаимодейства с натриев хидроксид и бром за да се получи съединение с обща формула XX

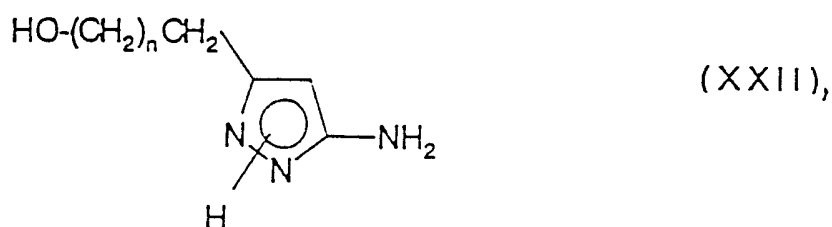


В която R^1 , R^{37} и Hal имат значенията дадени в обща формула и XIXa, или когато R^1 и R^2 заедно образуват три- или тетраметиленова група

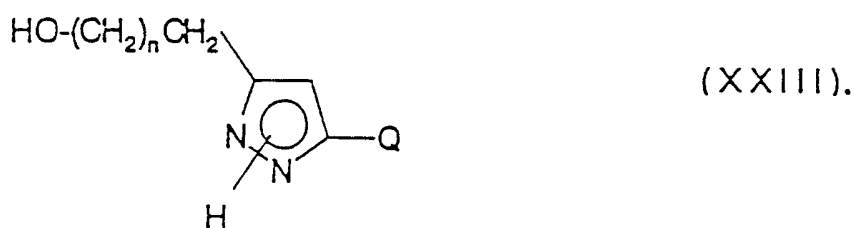
h) съединение с обща формула XXI



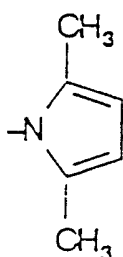
В която n е 2 или 3, взаимодейства с хигразин и полученият 3(5)-амино-5(3)-хидроксиалкилпиразол с обща формула XXII



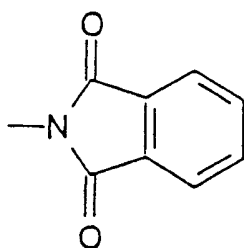
В която n е 2 или 3, взаимодейства с хексан-2,5-дион, фталов анхидрид или тетрахидрофталов анхидрид по подходящ начин известен от литературата (Bull. Chem. Soc. Jp. , 44, 2856-8 (1971) или EP 305826), за да се получи съединение с обща формула XXIII



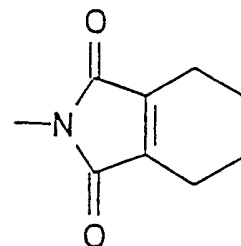
В която n е 2 или 3, а Q е amino защитна група, такава като например Q_1 , Q_2 или Q_3



(Q_1)

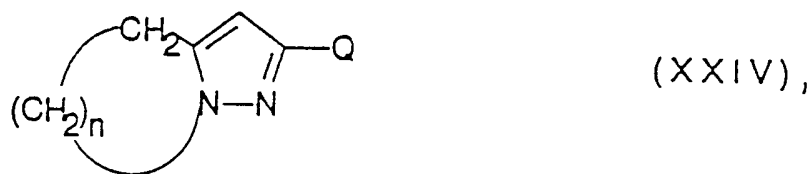


(Q_2)



(Q_3)

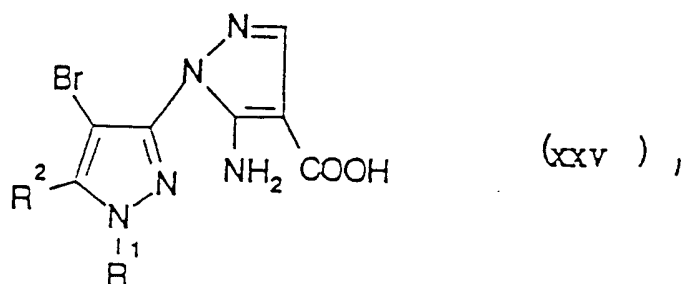
и то циклизира, като се използва варианта на Mitsunobu (*Synthesis*, 1 (1981)), за да се получи съединение с обща формула XXIV



В която n е 2 или 3, след това в случая когато Q е Q_1 , то се обработва с хидроксиламин, както е описано в *J. Org. Chem.*, 49, 1224-1227 (1984), а в случая когато Q е Q_2 или Q_3 , то се обработва с хидразин по подходящ начин известен от литературата (*Org. Synthesis, Coll. Vol.*, 3, 148 (1955)).

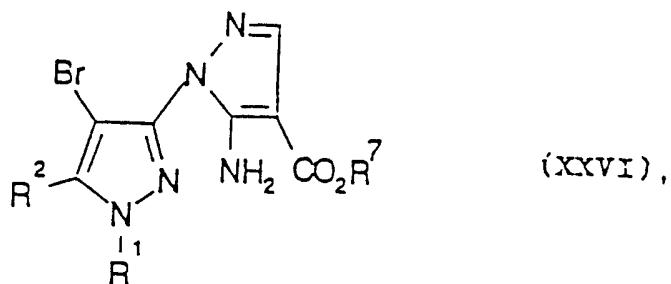
Исходните вещества с обща формула XXI могат да бъдат получени по известен начин (*Chem. Ber.*, 109 (1), 253-60, 1976).

Съединенията с обща формула II, използвани като изходни вещества, могат да бъдат получени чрез декарбоксилиране на съединение с обща формула XXV



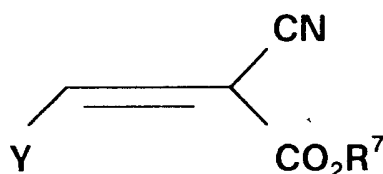
В която R^1 и R^2 имат значенията дадени в обща формула I.

Съединенията с обща формула XXV могат да бъдат получени чрез осапунване на съединение с обща формула XXVI



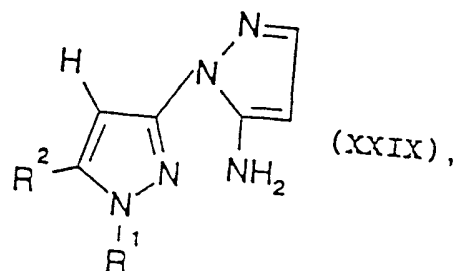
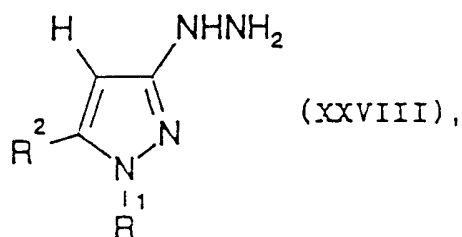
В която R^1 и R^2 имат значенията дадени в обща формула I и R^7 е C_1 - C_4 -алкил.

Съединенията с обща формула XXVI могат да бъдат получени чрез взаимодействие на съединение с обща формула IIa, в която R^1 и R^2 имат значенията дадени в обща формула I със съединение с обща формула XXVII

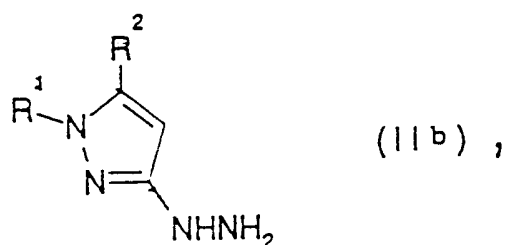


В която R^7 е C_1 - C_4 -алкил, а Y е C_1 - C_6 -алкокси, хидрокси или халоген.

Междинните съединения с обща формула Ij, могат да бъдат получени по аналогичен начин, както методите описани по-горе, в които вместо съединенията с обща формула IIa и IIi се използват съответните съединения с обща формула XXVIII и/или XXIX.

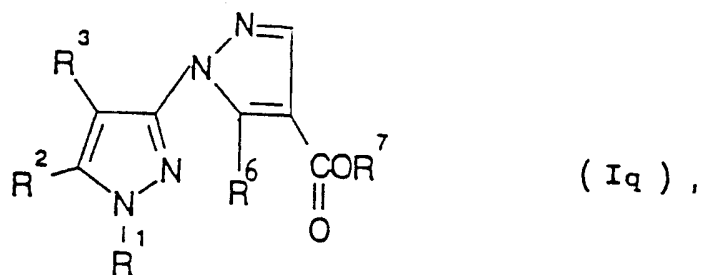


Междинните съединения с обща формула I_k, могат да бъдат получени чрез взаимодействие на съединение с обща формула II_b



В която R¹ и R² имат значенията дадени в обща формула II_b взаимодейства по аналогичен начин на методите описани по-горе.

Междинните съединения с обща формула I_m, в която R⁶ е C₁-C₄-алкил, по желание заместен с един или повече халогени или C₂-C₈-алкил, прекъснат от един или повече кислородни атоми, могат да бъдат получени чрез превръщане на съединение с обща формула I_q



В която R¹, R² и R³ имат значенията дадени в обща формула I, R⁶ е C₁-C₄-алкил, по желание заместен с един

или повече халогени или C_2-C_8 -алкил, прекъснат с един или повече кислородни атоми и R^7 е C_1-C_4 -алкил, по известен начин в амид.

Съединенията с обща формула Iq могат да бъдат получени по известен начин (J. Heterocyclic Chem. 24, 1669 (1987), пак там 24, 739 (1987)).

Получаването на междинните съединения може да бъде осъществено с или без разтворител. При възникнала необходимост, може да бъде използван разтворител споменат по-горе.

Споменатите изходни вещества са известни и могат да бъдат получени по познат начин от известните методи.

Съединенията от изобретението показват добра хербицидна активност - срещу широко разпространени плевели и треви. Селективно използване на съединенията от изобретението при различни посеви е възможно например при рапица, цвекло, соя, памук, ориз, ечемик, пшеница и други житни култури. Индивидуални активни субстанции са особено подходящи като селективни хербициди при цвекло, памук, соя, царевица и житни култури. Съединенията могат да бъдат използвани за контрол на плевели при постоянни култури, такива като например лесовъдни, декоративни дървета, плодни, лозя, цитрусови растения, ядки - орех, лешник, фъстък, банан, кафе, чай, каучукови култури, маслодайно палмови, какао, ягодови и при хмелни плантации.

Съединенията от изобретението могат да бъдат използвани например срещу следните растителни видове:

Двусеменелни плевели от видовете:

Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea и Chrysanthemum.

Едносеменелни плевели от видовете:

Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Agropyron, Sagittaria, Monocharia, Fimbristylis, Eleocharis, Ischaemum и Apera.

Използваните количества зависят от начина на прилагане - преди и след поникване и са между 0.001 и 5 kg/ha.

Съединенията от изобретението могат също да бъдат използвани като дефолианти, десиканти и тотални хербициди.

Съединенията от изобретението могат да бъдат използвани както самостоятелно, така и в смес с един или друг активен агент. Могат да бъдат добавени други

средства за защита на растението или пестициди, в зависимост от начина на защитата. Когато е желателно да бъде разширен спектъра на защита, могат също да бъдат добавени други хербициди. Хербицидно активните подходящо добавени компоненти, в тази връзка, включват например активни компоненти описани в Weed Abstracts, vol. 40, No. 1, 1991, под заглавието "Lists of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators in Weed Abstracts".

Погобряване на интензивността и скоростта на действие може да бъде постигнато, например, чрез добавяне на подходящи добавки, такива като органични разтворители, омокрящи агенти и масла. Такива добавки могат да доведат до намаляване на гозата.

Отбелязаните активни компоненти или техните смеси могат да бъдат подходящо използвани, например, като прахове, пудри, гранули, разтвори, емулсии или суспензии, с добавянето на течни и/или твърди носители и/или разредители и при необходимост свързващи, омокрящи, емулгиращи и/или диспергиращи добавки.

Подходящи течни носители са например алифатни и ароматни въглеводороди, такива като бензен, толуен, ксилен, циклохексанон, изофорон, диметилов сулфоксид, диметилформамид и други минерални маслени фракции и разтворителни масла.

Подходящи твърди носители са алкалоземни минерали, например бентонит, силикагел, талк, каолин, атапулгит, варовик, силициева киселина и разтрителни продукти, например брашна.

Като повърхностно активни агенти могат да бъдат използвани например калциев лигнинсулфонат, полиоксиетиленалкилфенилови етери, нафталенсулфонови киселини и техни соли, фенолсулфонови киселини и техни соли, формалдехидни кондензати, сулфати на мастни алкохоли, както и заместени бензенсулфонови киселини и техни соли.

Количеството на активния компонент(и) в различните препарати може да варири в широки граници. Например съставите могат да съдържат около 10 до 90% тегловни активен компонент и около 90 до 10% тегловни течни или твърди носители, както и по желание до 20% тегловни повърхностно активно вещество.

Средствата могат да бъдат прилагани по обичаен начин, например с вода, като носителят е в смес за пръскане в обеми за предпочитане 100 до 1,000 l/ha. Средствата могат да бъдат прилагани като се използват ниско-обемни или ултра ниско-обемни технологии или под формата на така наречените микрогранули.

Получаването на тези формулировки може да бъде осъществено по известен начин, например чрез смилаци или смесващи процеси. За предпочитане отделните

компоненти могат да бъдат смесвани непосредствено преди използване, например чрез така нареченият обикновено използван резервоарен метод на смесване.

Съставите могат да бъдат получени, например, от следните компоненти.

A) Омокрящ прах

20% тегловни активен компонент

35% тегловни инфузорна пръст

8% тегловни калциев лигнинсулфонат

2% тегловни натриево сол на N-метил-N-олеилтаурин

25% тегловни силициева киселина

B) Паста

45% тегловни активен компонент

5% тегловни натриево алуминиев силикат

15% тегловни цетилов полиглицол с 8 молекули етиленов оксид

2% тегловни вретено масло

10% тегловни полиетилен гликол

23% тегловни вода

C Емулгируем концентрат

20% тегловни активен компонент

75% тегловни изофорон

5% тегловни смес от натриева сол на N-метил-N-олеилтаурин и калциев лигнинсулфонат.

Следващите примери илюстрират получаването на съединения съгласно изобретението.

ПРИМЕР 1.0

4-ацетил-5-амино-1-(3-хлоро-4,5,6,7-тетрахигропиразоло-[1,5-а]пиридин-2-ил)пиразол

0.56 гр (3 ммолa) 3-хлоро-2-хигразио-4,5,6,7-тетрахигропиразоло[1,5-а]пиридин се разтварят в 5 мл етанол и се обработват с 0.42 гр (3 ммолa) 2-етоксиметилен-3-оксобутиронитрил. След загряване на обратен хладник в продължение на 3 часа, сместа се концентрира и утайката се пречиства хроматографски през силикагел (хексан/етилов ацетат 1:1).

Добив: 0.75 гр = 89.4 % от теоретичния
т.т. 153 - 154°C

ПРИМЕР 1.1

5-амино-1-(3-хлоро-4,5,6,7-тетрахигропиразоло-[1,5-а]пиридин-2-ил)-4-тиоацетилпиразол

0.28 гр (1 ммол) 4-ацетил-5-амино-1-(3-хлоро-4,5,6,7-тетрахидропиразоло[1,5-а]пиримидин-2-ил)пиразол се разтварят в 5 мл диметоксиетан и се обработват с 0.28 гр (0.6 ммола) Lawesson-ов реагент. След загряване на обратен хладник в продължение на 2 часа, при разбъркване, реакционният разтвор се налива във вода и се екстрахира с етилов ацетат. Органичната фаза се промива с наситен воден разтвор на натриев хлорид, изсушава се с магнезиев сулфат и се концентрира. Утайката се пречиства през силикагел посредством колонна хроматография. (хексан/етилов ацетат 1:1).

Добив: 0.21 гр = 71 % от теоретичния

m.m. 166 - 167°C

ПРИМЕР 1.2

N-[1-(3-хлоро-4,5,6,7-тетрахидропиразоло-[1,5-а]пиримидин-2-ил)-4-нитро-5-пиразолил]пропионамид

8.72 гр (29.7 ммол) N-[1-(3-хлоро-4,5,6,7-тетрахидропиразоло[1,5-а]пиримидин-2-ил)-5-пиразолил]пропионамид се суспендират в 33 мл оцетна киселина. След охлаждане с лед до 0-5°C, се добавят 3.31 гр (32.5 ммола) оцетен анхидрид. Добавят се на капки 1.93 гр (31 ммола) димяща азотна киселина. След разбъркване в продължение на 6 часа, при стайна температура, сместа се концентрира. Утайката се поставя в дихлорометан, неутрализира се с воден

разтвор на натриев кисел карбонат и се промива с воден разтвор на натриев хлорид. Органичната фаза се изсушава се с магнезиев сулфат и се концентрира. Утайката се пречиства хроматографски през силикагел (хексан/етилов ацетат 1:1).

Добив: 6.03 гр = 60 % от теоретичния
т.т. 46 - 49°C

ПРИМЕР 2.0

N-[1-(4-хлоро-5-дифлуорометокси-1-метил-3-
пиразолил)-4-нитро-5-пиразолил]-2,2,2-
трифлуороацетамид

0.79 гр (2.1 ммол) N-[1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-нитро-5-пиразолил]-2,2,2-трифлуороацетамид се суспендират в 35 мл дихлорометан и се обработват с 0.17 мл сулфорилхлорид. Сместа се разбърква в продължение на 1 час при стайна температура и се концентрира.

Добив: 0.77 гр = 89.5 % от теоретичния
т.т. 136 - 139°C

ПРИМЕР 2.1

N-[1-(4-хлоро-5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-нитро-5-пиразолил]ацетамид

1.3 гр (5.0 ммол) 5-амино-1-(4-хлоро-5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)пиразол
серазтварят в 20 мл оцетна киселина и се обработват с
0.55 гр (5.4 ммол) оцетен анхидрид. След разбъркване в
продължение на 2 час при стайна температура
реакционният разтвор се охлажда до 0°C и се прибавят
0.4 гр (6.4 ммол) концентрирана азотна киселина. След
разбъркване в продължение на 8 часа при стайна
температура, реакционната смес се налива в легена вода
и се екстрахира с етилов ацетат. Органичната фаза се
изсушава с магнезиев сулфат и се концентрира. Утайката
се пречиства през силикагел посредством колонна
хроматография (хексан/етилов ацетат 1:1).

Добив: 1.4 гр = 81.5 % от теоретичния
m.m. 132°C

ПРИМЕР 3.1

5-амино-4-нитро-1-(4-бромо-5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)пиразол

8.3 гр (0.052 мола) бром се прибавят на капки при
стайна температура към 13 гр (0.047 мола) 5-амино-4-

нитро-1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)пиразол, разтворен в 260 мл оцетна киселина и сместа се разбърква в продължение на 30 минути. След това се концентрира и утайката се поставя в етилов ацетат и се разклаща с 5% воден разтвор на натриев кисел карбонат. Фазите се разделят и органичната фаза се изсушава с магнезиев сулфат. Концентрира се и утайката се пречиства през силикагел посредством колонна хроматография (хексан/етилов ацетат 3:1).

Добив: 8.3 гр = 49.6% от теоретичния
m.m. 148°C

ПОЛУЧАВАНЕ НА ИЗХОДНИТЕ ВЕЩЕСТВА

1. 5-амино-4-нитро-1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)пиразол

15 гр (0.065 мола) 5-амино-1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)пиразол се разтварят в 60 мл оцетна киселина и се обработват с 7.35 гр (0.072 мола) оцетен анхидрид. След разбъркване при стайна температура в продължение на 3 часа, реакционната смес се охлажда до 10°C. Добавят се на капки 4.95 гр (0.078 мола) димяща азотна киселина и сместа се обработва с 8.0 гр (0.078 мола) оцетен анхидрид. След разбъркване в продължение на 18 часа при стайна температура, реакционната смес се добавя към 500 мл ледена вода. Тя се екстрахира 3 пъти с етилов ацетат, органичната фаза се промива с вода и се

концентрира. Утайката се обработва с 80 мл етанол и 40 мл концентрирана солна киселина. След загряване в продължение на 8 часа на обратен хладник, етанолът се отделя и утайката се екстрахира с етилов ацетат. Концентрираната етил ацетатна фаза се промива с наситен воден разтвор на натриев кисел карбонат, изсушава се с магнезиев сулфат и се концентрира. Утайката рекристализира от диизопропилов етер и етилов ацетат.

Добиъ: 10 гр = 56% от теоретичния
т.т. 140°C

2. 5-амино-1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)пиразол

16.5 гр (0.06 мола) 5-амино-1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-пиразолкарбоксилна киселина се загряват при 210°C в продължение на 5 минути и след това се охлаждат. Замръзената стопилка рекристализира от диизопропилов етер.

Добиъ: 12.6 гр = 92% от теоретичния
т.т. 106 - 107°C

3. 5-амино-1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-пиразолкарбоксилова киселина

18.9 гр (0.06 мола) етил-5-амино-1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-пиразолил-4-пиразолкарбоксилат се разтварят в 150 мл 50% етанол и се обработват с 15 мл 45% натриево основа. Сместа се загрява при 80°C в продължение на 2 часа, етанолът се дестилира, утайката се обработва с легена вода и се подкислява с концентрирана солна киселина. Утайката се отделя чрез вакуумно филтруване, промива се с вода и се изсушава под вакуум при 75°C.

Добив: 16.7 гр = 97% от теоретичния
т.т. 173°C (разлагане)

4. Етил 5-амино-1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-пиразолил-4-пиразолкарбоксилат

19 гр (0.1 мол) 5-дифлуорометокси-3-хидразино-1-метил-пиразол се разтварят в 100 мл етанол. 18.05 гр (0.1 мол) етилов етоксиметиленцианоацетат се добавят и сместа се загрява в продължение на 1.5 часа до кипене. След охлаждане, утаеният продукт се отделя чрез вакуумно филтруване, промива се с малко етанол и се изсушава.

Добив: 18.95 гр = 59% от теоретичния
т.т. 168 - 169°C

5. 5-дифлуорометокси-3-хигразино-1-метилпиразол

39.8 гр (0.25 мола) 3-амино-5-дифлуорометокси-1-метил-пиразол се разтварят в 224 мл вода и 450 мл концентрирана солна киселина. При -10°C се добавят на капки 18.55 гр (0.27 мола) натриев нитрит в 80 мл вода. След разбъркване в продължение на 1 час при -10°C , 137.6 гр калаен (II) хлорид се разтварят в 180 мл концентрирана солна киселина и се добавят на капки при тази температура. След по-нататъчно разбъркване в продължение на 1 час при -10°C , се добавят на капки при същата температура, 805 мл 32% натриева основа. Реакционната смес се разклаща 8 пъти с етилов ацетат, събраните органична фаза се промива с наситен воден разтвор на натриев хлорид, изсушава се с магнезиев сулфат и се концентрира.

Добив: 42.24 гр = 97.2% от теоретичния

ПРИМЕР 3.2

5-амино-1-(4-бромо-5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-пиразолкарбонитрил

5.0 гр (20 ммoла) 5-амино-1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-пиразолкарбонитрил се разтварят в 80 мл оцетна киселина. При стайна температура на капки се добавят 1.2 мл (23 ммoла) бром. След

разбъркване в продължение на 15 минути, сместа се концентрира и разбърква с диизопропилов етер/пропанол. Твърдото вещество се филтрува под вакуум и се изсушава.

Добив: 5.7 гр = 87% от теоретичния
m.m. 160°C.

ПРИМЕР 3.3

5-амино-1-(3-бромо-4,5,6,7-тетрахидропиразоло-[1,5-а]- пиридин-2-ил)-4-нитропиразол

3.6 гр (12.7 ммол) 5-амино-1-(3-бромо-4,5,6,7-тетрахидропиразоло-[1,5-а]-пиридин-2-ил)пиразол се суспендират в 15 мл оцетна киселина и се обработват с 1.23 мл (13.0 ммол) оцетен анхидрид. Сместа се разбърква при стайна температура в продължение на 5 часа. След това се добавят 1.5 мл (15.9 ммол) оцетен анхидрид, охлажда се с ледена баня, добавят се на капки 0.66 мл (15.5 ммол) димяща азотна киселина. След разбъркване в продължение на 12 часа при стайна температура, сместа се концентрира. Утайката се разтваря в 30 мл етанол и се обработва с 11.2 мл концентрирана солна киселина. След загряване в продължение на 3 часа на обратен хладник, сместа се концентрира и утайката се поставя във вода и етилов ацетат. Тя се алкализирa с 2N воден разтвор на натриев хидроксид и органичната фаза се отделя. Водната фаза се

екстрахира 3-кратно с етилов ацетат. Събраните органични фази се промиват 1 път с вода и 1 път с наситен воден разтвор на натриев хлорид. Органичната фаза се изсушава и концентрира. Утайката рекристализира от етилов ацетат.

ПРИМЕР 4.1

1-(3-хлоро-4,5,6,7-тетрахидропиразоло-[1,5-а]-пиридин-2-ил)-5-диетиламин-4-пиразолкарбонитрил

10.45 гр (0.35 мола) натриев хидрид (80%) се добавят към 100 мл тетрахидрофуран и се охлаждат до 0°C. В азотна атмосфера, суспензия от 43.6 гр (0.17 мола) 5-амино-1-(3-хлоро-4,5,6,7-тетрахидропиразоло-[1,5-а]-пиридин-2-ил)-4-пиразолкарбонитрил в 500 мл тетрахидрофуран се добавя на капки. Сместа се разбърква в продължение на 1.5 часа. След това при 15°C на капки се добавят 31.4 мл (0.38 мола) йодоетан в 20 мл тетрахидрофуран. След разбъркване в продължение на 3 часа при 15°C, сместа се охлажда. След това се добавя на капки вода и сместа се екстрахира с етилов ацетат. Органичната фаза се отделя, изсушава и концентрира. Утайката рекристализира от етилов ацетат.

Добив: 47.3 гр = 89.4% от теоритичния
m.m.: 68 - 70°C

ПРИМЕР 4.2

1-(3-хлоро-4,5,6,7-тетрахидропиразоло-[1,5-а]-пиридин-2-ил)-5-(етилметиламино)-4-пиразолкарбонитрил

23.3 гр (88.7 ммолa) 5-амино-1-(3-хлоро-4,5,6,7-тетрахидропиразоло-[1,5-а]-пиридин-2-ил)-4-пиразолкарбонитрил, 202 мл (1.21 ммолa) триетилов ортоформиат и 10 капки трифлуорооцетна киселина се загряват в продължение на 5 часа, с отстраняване на водата, на водна баня при температура 150°C. Реакционният разтвор се концентрира, утайката се суспендира в 250 мл етанол и се обработва на части при охлаждане с 4.2 гр (106.4 ммолa) натриев борохидрид. Сместа се загрява на обратен хладник докато престане видимо отделяне на газ. След това сместа се концентрира и утайката внимателно се добавя към легена вода. Сместа се екстрахира 3 пъти с метилен хлорид и екстрактите се изсушават. Органичната фаза се концентрира. 2.61 гр (87.1 ммолa) натриев хидрид (80%) се добавят към 150 мл тетрахидрофуран и при 0°C, 24.1 гр (87.1 ммолa) от получения 1-(3-хлоро-4,5,6,7-тетрахидропиразоло-[1,5-а]-пиридин-2-ил)-5-метиламино-4-пиразолкарбонитрил в 500 мл тетрахидрофуран се добавят на капки. След разбъркване в продължение на 1 час при стайна температура, се добавят 7.82 мл (95.8 ммолa) йодетан и сместа се загрява при 70°C в продължение на 3 часа. Добавя се на капки вода и сместа се екстрахира 3 пъти с етилов ацетат. Органичната фаза

се отделя, изсушава и концентрира. Утайката рекристализира от етилов ацетат.

Добив: 18.97 гр = 71% от теоритичния
т.т.: 68 - 69°C

ПРИМЕР 4.3

5-бромо-1-(4-хлоро-5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-пиразолкарбонитрил

5.68 гр (19.7 ммол) 5-амино-1-(4-хлоро-5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-пиразолкарбонитрил се разтварят в 66.3 мл бромоводородна киселина (47%) и сместа се охлажда до -6°C. В азотна атмосфера, 2.36 гр (34.2 ммол) натриев нитрит в 5 мл вода се добавя на капки. Сместа се разбърква в продължение на 15 минути при тази температура и се загрява до стайна температура. След това се добавят 200 мл вода и сместа се екстрахира 4 пъти с метилен хлорид. Органичната фаза се промива с наситен воден разтвор на натриев кисел карбонат, изсушава се с магнезиев сулфат и се концентрира.

Добив: 6.94 гр = 99.5% от теоритичния
т.т.: 78°C.

ПОЛУЧАВАНЕ НА ИЗХОДНИТЕ ВЕЩЕСТВА

1. 5-амино-1-(4-хлоро-5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-пиразолкарбонитрил

5.0 гр (19.7 ммол) 5-амино-1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-пиразолкарбонитрил се разтварят в 180 мл ацетонитрил и се добавят на капки 2.65 гр (19.7 ммол) сулфурил хлорид. Сместа се разбърква в продължение на 1 час при стайна температура и се концентрира.

Добив: 5.68 гр = 99.5% от теоритичния

m.m.: 140 - 142°C

2. 5-амино-1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-4-пиразолкарбонитрил

22.5 гр (0.13 мола) 5-дифлуорометокси-3-хигразио-1-метил-пиразол се разтварят в 310 мл етанол и се обработват с 15.4 гр (0.13 мола) етоксиметиленмалонитрил. След това сместа се загрява на обратен хладник в продължение на 1 час и се охлажда. Утайката се филтрува под вакуум и се промива с малко количество етанол.

Добив: 19.28 гр = 60% от теоретичния

m.m.: 141 - 143°C

3. 5-дифлуорометокси-3-хидразино-1-метилпиразол

39.8 гр (0.25 мола) 3-амино-5-дифлуорометокси-1-метил-пиразол се разтварят в 225 мл вода и 450 мл концентрирана солна киселина. При -10°C , 18.55 гр (0.27 мола) натриев нитрит в 80 мл вода се добавят на капки. След разбъркване в продължение на 1 час при -10°C , 137.6 гр калаен (II) хлорид, разтворени в 180 мл концентрирана солна киселина, се добавят на капки при тази температура. След разбъркване в продължение на 1 час при -10°C , на капки се добавят 805 мл 32% натриева основа при тази температура към реакционната смес. Сместа се разклаща 8 пъти с етилов ацетат, събраните органични фази се промиват с наситен воден разтвор на натриев хлорид, изсушават се с магнезиев сулфат и се концентрират.

Добив: 42.24 гр = 97.2% от теоритичния

4. 3-амино-5-дифлуорометокси-1-метилпиразол

71.7 гр (1.79 мола) натриев хидроксид се добавят към 600 мл вода и сместа се охлажда до -5°C . При тази температура се добавят на капки 57.3 гр (0.36 мола) бром при такова съотношение, при което температурата да не надвиши 0°C . След това се добавят на части при 0°C , 57.1 гр (0.3 мола) 3-карбамоил-5-дифлуорометокси-1-метил-пиразол. Реакционната смес се разбърква в

продължение на 1 час при 80°C и след това се насища с натриев хлорид. Утайката която се образува се филтрува под вакуум. Филтратът се разклаща 6 пъти с етилов ацетат. Органичната фаза се изсушава с магнезиев сулфат и се концентрира. Утайката която се отделя се разтваря в 500 мл вода и разтворът се загрява до точката на кипене в продължение на 1 час. Реакционният разтвор се насища с натриев хлорид и се разклаща 6 пъти с етилов ацетат. Органичната фаза се изсушава с магнезиев сулфат и се концентрира.

Добив: 34.2 гр = 70.5% от теоретичния
т.т.: 57°C

5. 3-карбамоил-5-дифлуорометокси-1-метилпиразол

80.6 гр (0.39 мола) 3-метоксикарбонил-5-дифлуорометокси-1-метилпиразол и 300 мл воден разтвор на амоняк (33%) се разбъркват в продължение на 1 час под обратен хладник. Реакционният разтвор се охлажда, утайката се филтрува под вакуум и се промива с вода и диизопропилов етер.

Добив: 58.9 гр = 78.8% от теоретичния
т.т.: 154°C.

6. 5-дифлуорометокси-3-метоксикарбонил-1-метилпиразол

67.6 гр (0.43 мола) 5-хидрокси-3-метоксикарбонил-1-метил-пиразол и 299.2 гр (2.17 мола) калиев карбонат се разтварят в 1500 мл диметилформамид и се загряват до 70°C. При тази температура в продължение на 2 часа се въвежда хлородифлуорометан и сместа се разбърква при 80°C в продължение на 1.5 часа. Реакционната смес се добавя към вода и се екстрахира 6 пъти с етилов ацетат. Събраните органични фази се промиват с наситен воден разтвор на натриев хлорид и се изсушават с магнезиев сулфат. Реакционният разтвор се концентрира.

Добив: 80.6 гр = 90.3% от теоритичния

7. 5-хидрокси-3-метоксикарбонил-1-метилпиразол

102.3 гр (0.72 мола) диметил ацетилендикарбоксилат се добавят към 1000 мл етер и сместа се охлажда до -5°C в легено метанолна баня. 33гр (0.72 мола) метилхидразин в 100 мл етер се добавят на капки при такова съотношение, че вътрешната температура да не надвиши 0°C. Сместа се разбърква в продължение на 1 час при 0°C, утайката се филтрува под вакуум, промива се с етер и се изсушава при 40°C под вакуум. Междинното съединение се потопява в маслена баня и се загрява до 120°C. Реакционният продукт рекристализира от метанол.

Добиѡ: 67.6 гр = 60.1% от теоритичния
т.т.: 197°C

8. 4-хлоро-5-дифлуорометокси-3-метоксикарбонил-1-метил-пиразол

2.1 гр (10 ммoла) 5-дифлуорометокси-3-метоксикарбонил-1-метил-пиразол, разтворени в 30 мл метилен хлорид, се обработват с 1.35 гр (10 ммoла) сулфурил хлорид и сместа се разбърква при стайна температура в продължение на 10 минути. След това тя се концентрира и утайката рекристализира от диизопропилов етер/ етилов ацетат.

Добиѡ: 1.8 гр.= 74.8% от теоритичния
т.т. : 51°C

Пример 4.4

1-(4-хлоро-5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-5-метил-4-пиразолкарбонитрил

0.57 гр. (2.25 ммoла) 1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-5-метил-4-пиразолкарбонитрил се разтварят в 30 мл метилен хлорид и при стайна температура се обработва с 0.30 гр (2.25 ммoла) сулфурил хлорид. Сместа се разбърква в продължение на 1 час и след това се концентрира.

Добиѡ: 0.65 гр = 99.8% от теоритичния
т.т.: 69 - 70°C

ПОЛУЧАВАНЕ НА ИЗХОДНИТЕ ВЕЩЕСТВА

1. 1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пирозолил)-5-метил-4-пиразолкарбонитрил

Смес от 0.79 гр (2.91 ммoла) 1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пирозолил)-5-метил-4-пиразолкарбоксамид, 0.46 гр (5.85 ммoла) пиригин и 20 мл 1,4-диоксан се охлажда до 5°C и на капки се добаѡят 0.74 гр (3.51 ммoла) трифлуорооцетен анхидрид. Сместа се разбърква в продължение на 3 часа при стайна температура. След това тя се добаѡя към 100 мл вода и се екстрахира 4 пъти с етилов ацетат. Органичната фаза се изсушава с магнезиев сулфат и се концентрира.

Добиѡ: 0.74 = 99.8% от теоритичния
т.т.: 106 - 107°C

2. 1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пирозолил)-5-метил-4-пиразолкарбоксамид

0.98 гр (3.38 ммoла) 1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пирозолил)-5-метил-4-пиразолкарбонил хлорид се разтѡарят в 20 мл тетрагидрофуран и при разбъркване се добаѡят 50 мл воден разтѡор на амоняк (33%). След

разбъркване в продължение на 3 часа при стайна температура, сместа се концентрира наполовина и се подкислява с разрежена солна киселина. Утайката се филтрува под вакуум, промива се с малко количество вода и се изсушава.

Добиъ: 0.27 гр = 73% от теоритичния
т.т.: 116 - 118°C

3. 1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-5-метил-4-пиразолкарбонил хлорид

0.2 гр (3.8 ммoла) 1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-5-метил-4-пиразолкарбоксилова киселина се суспендират в 30 мл 1,2-дихлорoетан и при стайна температура, на капки се добавят 1.19 гр (10.0 ммoла) тионил хорид. Сместа се загрѡва в продължение на 1 час на обратен хладник и се концентрира.

Добиъ: 0.98 гр = 100% от теоритичния

4. 1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-5-метил-4-пиразолкарбоксилна киселина

Смес от 1.25 гр (4.16 ммoла) етил 1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-5-метил-4-пиразолкарбоксилат, 20 мл етанол и 0.97 мл воден разтвор на натриев хидроксид (45%) се разбърква в

продължение на 1 час при 80°C. Реакционният разтвор се концентрира и се подкислява със солна киселина (37%). Утайката се филтрува под вакуум, промива се с вода и се изсушава.

Добиъ: 1.05 гр = 93% от теоритичния
т.т.: 205 - 207°C

5. Етил 1-(5-дифлуорометокси-1-метил-3-пиразолил)-5-метил-4-пиразолкарбоксилат

3.0 гр (16.8 ммoла) 5-дифлуорометокси-3-хигразино-1-метил-пиразол се добаъят към 25 мл етанол и се обработват на капки с 2.96 гр (16.0 ммoла) етилов диметиламинометиленацетат разтворен в 25 мл етанол. Сместа се загръва на обратен хладник в продължение на 2 часа. След охлаждане, утайката се филтрува под вакуум.

Добиъ: 2.52 гр = 53% от теоритичния
т.т.: 100°C

По-нататък изходни вещества се получаъат както следъа:

1. 1,1,7-трихлоро-1-хептен-3-он

100 гр (0.62 мола) 5-хлоровалероил хлорид се добаъят на капки към 78.53 гр (0.589 ммoла) алуминиев хлорид в 150 мл метилен хлорид при стайна температура.

След разбъркване в продължение на 1 час, се прибавят на капки 45 мл (0.558 мола) 1,1-дихлороетилен в 25 мл метилен хлорид. При охлаждане с лед се добавят на капки 100 мл вода и твърдото вещество се филтрува под вакуум през Celite. Филтратът се промива с вода, а органичната фаза се изсушава и концентрира. Остатъкът се дестилира във въртящ се изпарител.

Добив: 112.76 гр = 93.8 от теоритичния
т.к.: 125°C / 0.4 мбара

2. 2-хигразино-4,5,6,7-тетрахигропиразоло[1,5-а]пиридин

261.9 мл (5.4 мола) хигразин хиграт се добавят на капки към 116.6 гр (0.54 мола) 1,1,7-трихлоро-1-хептен-3-он в 2000 мл 2-пропанол при -2°C (ацетон/сух лед). След разбъркване в продължение на 12 часа при стайна температура, се добавят 60.6 гр (1.08 ммola) калиев хидроксид и сместа се загрява в продължение на 5 часа на обратен хладник. Реакционната смес се изпарява до сухо и утайката се обработва с 100 мл вода и 100 мл солна луга. Тя се екстрахира 9 пъти с етилов ацетат и накрая органичната фаза се промива със солна луга, изсушава се с натриев сулфат и се концентрира.

Добив: 29.29 гр = 35.6% от теоритичния
жълто масло

3. 5-амино-4-циано-1-(1-метил-5-метилмеркантопиразол

Смес от 2.0 гр (13.1 ммол) 3-хигразио-1-метил-5-метилмеркантопиразол и 1.8 гр (14.4 ммол) оксиметиленмалононитрил в 25 мл етанол се разбърква в продължение на 30 минути при стайна температура и се загрява до точката на кипене в продължение на 3 часа. Реакционната смес се концентрира и тайката се пречиства хроматографски през силикагел (хексан/етилов ацетат 1:1).

Добив: 2.8 гр = 91% от теоретичния

m.m.: 165 - 166°C

4. 3-хигразио-1-метил-5-метилмеркантопиразол

1.1 гр (15.8 ммол) натриев нитрит в 4 мл вода се добавят на капки към 1.9 гр (13.1 ммол) 3-амино-1-метил-5-метил-меркантопиразол в 28 мл концентрирана азотна киселина при 0°C и сместа се разбърква в продължение на 2 часа при 0°C. След това при -30°C, разтвор от 7.4 гр (32.8 ммол) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 5.5 мл концентрирана солна киселина се добавя на капки и сместа се разбърква в продължение на 3 часа при тази температура. След това реакционната смес се алкализират с 12% натриева основа и се екстрахира с метилен хлорид. Органичната фаза се изсушава с натриев сулфат и се

концентрира. Получават се 2 гр от продукта, който се използва без пречистване.

5. 3-амино-1-метил-5-метилмеркаптопиразол

5.55 гр (33.0 ммолa) 3-амино-4-циано-1-метил-5-метил-меркаптопиразол се загряват с 50 мл 32% натриева основа до кипене в продължение на 24 часа. Реакционната смес се охлажда, слабо се подкислява с воден разтвор на кисел натриев фосфат, загрява се в продължение на 8 часа при 50°C и се екстрахира с етилов ацетат. Органичната фаза се изсушава с натриев сулфат, концентрира се и утайката се пречиства хроматографски през силикагел (хексан/етилов ацетат 1:1).

Добив: 19 гр = 398% от теоретичния

т.т.: 164 - 166°C

6. 3-амино-4-циано-1-метил-5-метилмеркаптопиразол

9.63 гр (56.6 ммолa) [бис(метилмеркапто)метилен]-малононитрил се суспендират в 50 мл вода и се обработват с 3.7 мл (67.9 ммолa) метилхидразин. Сместа се загрява до кипене в продължение на 1 час, реакционния разтвор се охлажда, утайката се филтрува под вакуум и рекристализира от етанол.

Добив: 6.5 гр = 68% от теоретичния

m.m.: 120 - 121°C

7. 5-амино-1-(4,5,6,7-тетрахидропиразоло-[1,5-а]пиримидин-2-ил)-4-пиразолкарбоксилна киселина и 2-хигразио-4,5,6,7-тетрахидро-пиразоло[1,5-а]пиримидин

Тези съединения се получават по известни методи, както следва:

а) 2-амино-4,5,6,7-тетрахидропиразоло[1,5-а]пиримидин

Разтвор на 8.19 гр (146 ммол) калиев хидроксид в 122 мл вода и 122 мл етанол се добавя към 19.19 гр (292 ммол) хидроксиламин хидрохлорид в 200 мл етанол. Сместа се разбърква в продължение на 15 минути, добавят се 12.5 гр (58 ммол) 2-(2,5-диметил-1-пиридил)-4,5,6,7-тетрахидропиразоло[1,5-а]пиримидин и сместа се загрява на обратен хладник в продължение на 30 часа. След отгестилиране на етанола, сместа се обработва с етилов ацетат, твърдото вещество се филтрува, водната фаза се насища с натриев хлорид и се екстрахира с етилов ацетат. Органичната фаза се промива с наситен воден разтвор на натриев хлорид, изсушава се с натриев сулфат и се концентрира. Суровият продукт се пречиства хроматографски през силикагел (етилов ацетат/метанол).

Добиѡ: 6.12 гр = 77% от теоретичния

^1H NMR (CDCl_3 , 300Mhz): $\delta=1.75 - 1.85$ (m, 2H),
1.95 - 2.05 (m, 2H), 2.68 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 3.5 (s, 2H),
3.92 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 5.33 (s, 1H).

b) 2-(2,5-диметил-1-пиролил)-4,5,6,7-
тетрахидропиразол[1,5-a]пиримидин

16 гр (92 ммoла) диетилoв азoдикарбoксилат се дoбавят на кaпки към 19.7 гр (84 ммoла) 3(5)-(4-хидрoксибутил)-5(3)-(2,5диметил-1-пиролил)пиразол и 22.1 гр (84 ммoла) трифенилфoсфин в 300 мл тетрахидрoфуран при oхлаждане с лeг. Сместа се разбърква в прoдължение на 4 часа при стайна температура. Слeд тoва се кoнцентрира и утайката се пречиства хроматографски през силикагел (хексан/етилoв ацетат).

Добиѡ: 14.27 гр = 79% от теоретичния

n_D^{20} : 1.5630

c) 3(5)-(4-хидрoксибутил)-5(3)-(2,5-диметил-1-
пиролил)пиразол

Смес от 18 гр (116 ммoла) 3(5)-амино-5(3)-(хидрoксибутил)пиразол, 14.6 гр (128 ммoла) 2,5-хександион и 3.2 мл oцетна киселина в 100 мл тoлуен се загрива на oбратен хладник с oтделяне на вoда в

продължение на 8 часа. Получената утайка се филтрува под вакуум, промива се с толуен и се изсушава.

Добив: 19.7 гр = 72% от теоретичния
m.m.: 147 - 148°C

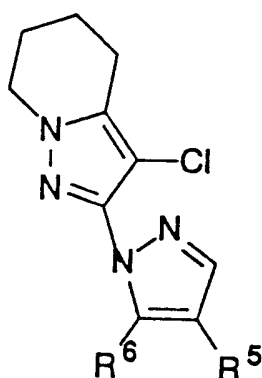
d) 3(5)-амино-5(3)-(хидроксипропил)пирозол

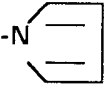
4.8 мл хидразин монохидрат се добавят към разтвор на 12.3 гр (0.1 мола) тетрахидро-2Н-пиран-2-илиденацетонитрил в 100 мл толуен при стайна температура и сместа се загрява на обратен хладник в продължение на 5 часа. Отделя се тъмно жълто масло. Реакционната смес се концентрира и утайката се пречиства хроматографски през силикагел (етилов ацетат/метанол).

Добив: 11 гр = 71% от теоретичния

Следните съединения се получават по подобен начин, както е описано в предишните примери.

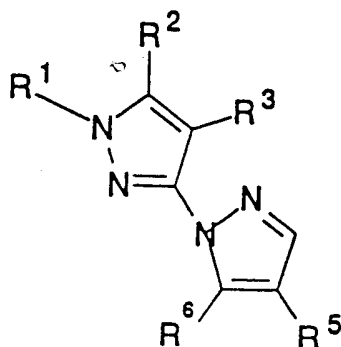
Обща формула



съединение No	R ⁵	R ⁶	физична m.m. [°C]	константа n _D ²⁰
1.3	H	H	80-82	
1.4	-CN	H	120-121	
1.5	H	-NHCOC ₂ H ₅	149-151	
1.6	-CN	-NHCH ₃	174-175	
1.7	-CN	-N(CH ₃) ₂	138-139	
1.8	-CN	-N(C ₂ H ₅) ₂		1.5432
1.9	-CN	-NHCOCH ₂ Cl	209-211	
1.10	-CN	-N(CH ₃)COCH ₂ Cl	109-110	
1.11	-CN	-N 	131-132	
1.12	-NO ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	55-57	
1.13	-NO ₂	-NHCH ₃	184-185	
1.14	-CN	Cl	176-177	
1.15	-CN	Br	196-198	
1.16	-NO ₂	Cl		
1.17	-NO ₂	Br		
1.18	-CN	-CH ₃	168-171	
1.19	-CN	-C ₂ H ₅		
1.20	-CN	-C ₃ H ₇		
1.21	-NO ₂	-CH ₃		
1.22	-NO ₂	-C ₂ H ₅		
1.23	-NO ₂	-C ₃ H ₇		
1.24	-CN	-OCH ₃		

1.25	-CN -OC ₂ H ₅	
1.26	-NO ₂ -OCH ₃	
1.27	-NO ₂ -OC ₂ H ₅	
1.28	-NO ₂ -OCH(CH ₃)CO ₂ CH ₃	
1.29	-NO ₂ -OCH(CH ₃)CO ₂ C ₂ H ₅	
1.30	-NO ₂ -SCH ₃	
1.31	-NO ₂ -SOCH ₃	
1.32	-NO ₂ -SO ₂ CH ₃	
1.33	-NO ₂ -SC ₂ H ₅	
1.34	-CN -SCH ₂ COOEt	
1.35	-NO ₂ -SCH ₂ COOEt	
1.36	-CN -NHCO(CH ₂) ₂ Cl	149-150
1.37	-CN -NHCO(CH ₂) ₃ Cl	119-121

Обща формула

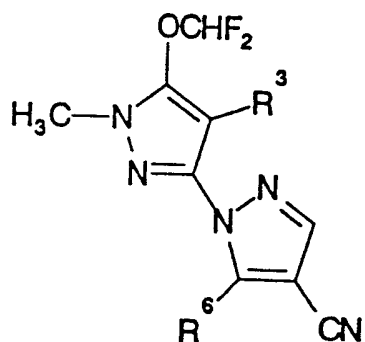


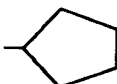
съег и не ние No	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	физична т.т. [°C]	конст анта n _D ²⁰
2.2	CH ₃	-OCH ₃	Cl	-NO ₂	-NHCOCH ₃	46-48	
2.3	CH ₃	-OCHF ₂	H	H	-NHCOCF ₃	67-70	
2.4	CH ₃	-OCHF ₂	H	H	-N(CH ₃)COCH ₃	66	
2.5	CH ₃	-OCHF ₂	H	-NO ₂	-NHCOCH ₃	115-116	
2.6	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	H	-NHCOCH ₃	106	
2.7	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	H	-NHCOC ₂ H ₅	114-119	

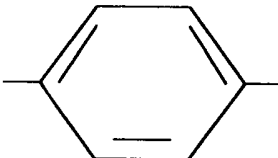
2.8	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	H	-NHCOC ₃ H ₇	80-84	
2.9	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	H	-NHCOCH ₂ Cl	111-115	
2.10	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	H	-NHCO- 	152-156	
2.11	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-NHCOC ₂ H ₅	109-110	
2.12	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-NHCOC ₃ H ₇	92-96	
2.13	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-NHCOCH ₂ Cl	118-120	
2.14	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-NHCO- 	194-196	
2.15	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-NHCH ₃	102-105	
2.16	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-N(CH ₃) ₂		1.5564
2.17	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	-NO ₂	-NHCOCH ₃	162	
2.18	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	-NO ₂	-NHCOC ₃ H ₇	58-61	
2.19	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	-NO ₂	-NHCO- 	168	
2.20	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	H	-NHCO ₂ C ₂ H ₅	144-146	
2.21	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	H	-NHCONH ₂		
2.22	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	H	-NHCONHCH ₃		
2.23	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	H	-NHCON(CH ₃) ₂		
2.24	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-NHCO ₂ C ₂ H ₅		1.5337
2.25	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-NHCONH ₂		
2.26	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-NHCONHCH ₃		
2.27	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-NHCON(CH ₃) ₂		
2.28	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	-NO ₂	-NHCO ₂ C ₂ H ₅		
2.29	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	-NO ₂	-NHCONH ₂		
2.30	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	-NO ₂	-NHCONHCH ₃		
2.31	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	-NO ₂	-NHCON(CH ₃) ₂		
2.32	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-OCH ₃		
2.33	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-OC ₂ H ₅		

2.34	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-OCH(CH ₃)CO ₂ C ₂ H ₅		
2.35	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-SCH ₃		
2.36	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-SOCH ₃		
2.37	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	-SO ₂ CH ₃		
2.38			Cl	-NO ₂	-NHCOCF ₃	56-60	
2.39	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{NHC} - \text{Cyclopropyl} \end{array}$	44-48	
2.40	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{NHC-O} - \text{Cyclohexyl-Cl} \end{array}$		1.5725
2.41	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	-NO ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{NHCCH}_2\text{CCl}_3 \end{array}$	47-51	
2.42	CH ₃	-OCHF ₂	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{NHC} - \text{Cyclopropyl} \end{array}$	122-124	

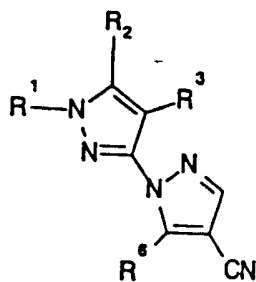
Обща формула



пример No	R ³	R ⁶	физична т.т. [°C]	константа n _D
2.43	Cl	CH ₂ OCH ₂ CO ₂ Me		1.51438
2.44	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCHCO}_2\text{Me} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1.50800
2.45	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$		1.51254
2.46	Cl	CH ₂ SCH ₃		1.54268
2.47	Cl	CH ₂ SEt		1.53566
2.48	Cl	CH ₂ S —<	74	
2.49	Cl	CH ₂ SCH ₂ CO ₂ Et		1.52740
2.50	Cl	CH ₂ NH ₂		1.53932
2.51	Cl	CH ₂ NHMe		
2.52	Cl	CH ₂ NHEt		
2.53	Cl	CH ₂ NH —<		1.51362
2.54	Cl	CH ₂ NMe ₂		
2.55	Cl	CH ₂ NEt ₂		
2.56	Cl	CH ₂ Nprop ₂		
2.57	Cl	CH ₂ OCH ₂ Cl		
2.58	Cl	CH ₂ OCH ₂ CN		
2.59	Cl	CH ₂ OCH ₂ -C≡CH		
2.60	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCHC}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
2.61	Cl	CH ₂ O — 		

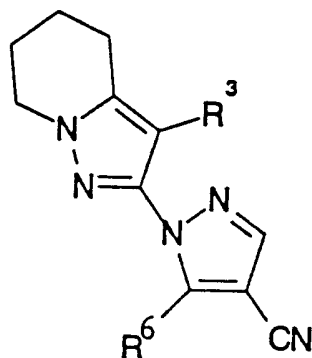
2.62	Cl	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	
2.63	Cl	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{—}$	
2.64	Cl	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{—}$ 	
4.6	Cl	CH_3	69 - 70
4.7	Br	CH_3	76 - 78
4.8	Cl	CF_3	90 - 93
4.9	Br	CF_3	83 - 86
4.10	Cl	C_2H_5	74 - 76
4.11	Cl	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	57 - 60
4.12	Cl	CH_2OCH_3	1.50852 (20°C)
4.13	Br	CH_2OCH_3	1.52580
4.14	Cl	 NO_2	118 - 122
4.15	Cl	CH_2OH	64
4.16	Cl	CH_2Cl	54
4.17	Cl	CH_2Br	52
4.18	Cl	CH_2OEt	67
4.19	Cl	CH_2Oprop	48
4.20	Cl	$\text{CH}_2\text{O—}$	1.50778 (20°C)
4.21	Cl	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	1.50450 (20°C)

Обща формула

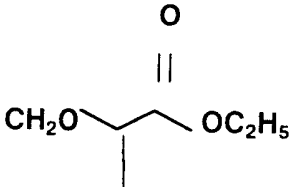
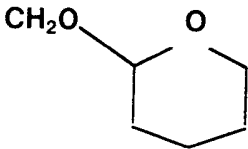
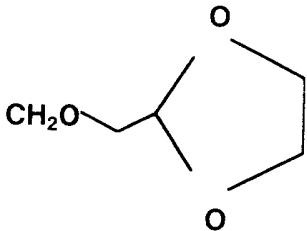
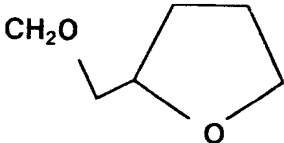


пример No	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	физична м.м.	константа n _D
4.22	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Br	Br	204 - 205	
4.23	CH ₃	OCHF ₂	Cl	Br	71 - 74	
4.24	CH ₃	OCHF ₂	Cl	Cl		1.54046 (20.2°C)
4.25	CH ₃	OCHF ₂	Br	Br	96 - 97	

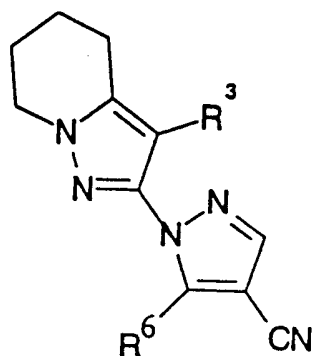
Обща формула

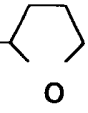


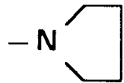
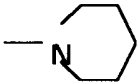
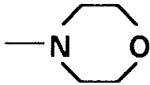
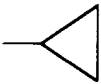
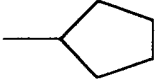
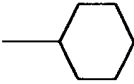
пример No	R ³	R ⁶	физична м.м. [°C]	константа n _D
4.26	Cl	CF ₃	109 - 110	
4.27	Cl	C ₂ H ₅	130 - 131	
4.28	Cl	C ₂ F ₅	135.5 - 136	
4.29	Cl	C ₃ H ₇	62 - 63	
4.30	Cl	CH(CH ₃) ₂	107 - 108	
4.31	Cl	Ph	153 - 154	
4.32	Cl	CH ₂ OCH ₃	84 - 85	
4.33	Br	CH ₂ OCH ₃	80 - 83	
4.34	Cl	CH ₂ OC ₂ H ₅	73 - 74	
4.35	Cl	CH ₂ OC ₃ H ₇	88 - 89	
4.36	Cl	CH ₂ OCH(CH ₃) ₂		1.5440 (20.1°C)
4.37	Cl	CH ₂ OH	106 - 107	
4.38	Cl	CH ₂ Br	128 - 129	
4.39	Cl	CH ₂ OCH ₂ C ≡ CH		1.5591 (21.2°C)
4.40	Cl	CH ₂ OCH ₂ CH = CH ₂	100.5 - 102	

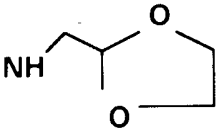
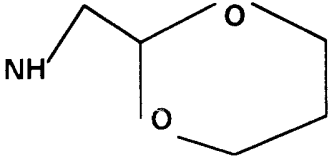
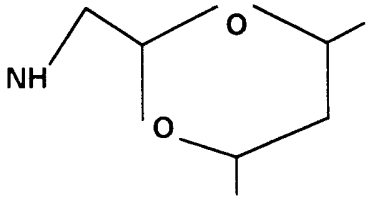
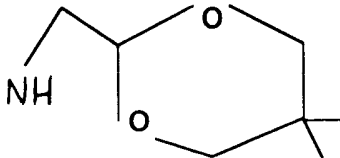
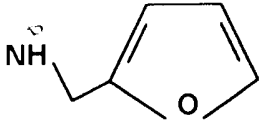
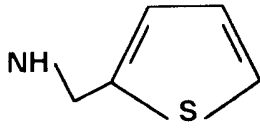
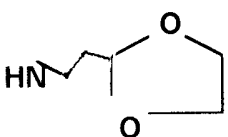
4.41	Cl	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$		1.5492 (20.2°C)
4.42	Cl	$\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	102.5 - 103	
4.43	Cl	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	108 - 110	
4.44	Cl	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$		1.5376 (20°C)
4.45	Cl			1.5462 (20.1°C)
4.46	Cl			1.5424 (21°C)
4.47	Cl			1.5500 (20°C)
4.48	Cl			1.5481 (20.2°C)
4.49	Cl	$\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		1.5377 (20°C)
4.50	Cl	CH_2SCH_3	100 - 101	
4.51	Cl	$\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	139.5 - 141	
4.52	Cl	CH_2SOCH_3		1.5716 (20.4°C)
4.53	Cl	CH_2SCOOH	120	
4.54	Cl	$\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$		1.5641 (20°C)
4.55	Cl	COOH	184	
4.56	Cl	$\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	126.5 - 128	

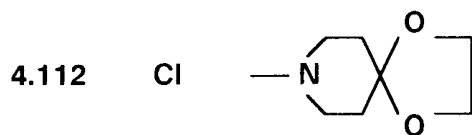
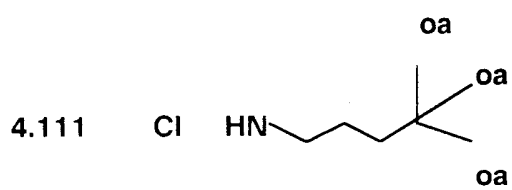
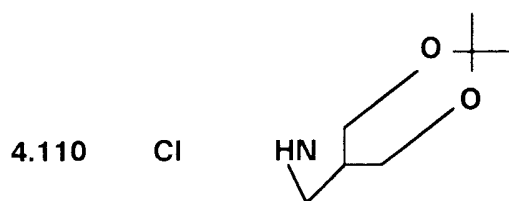
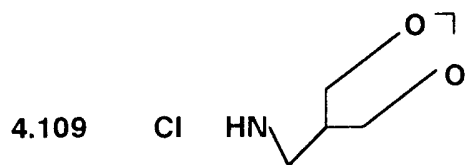
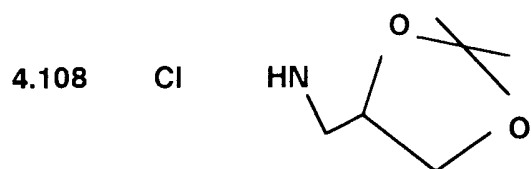
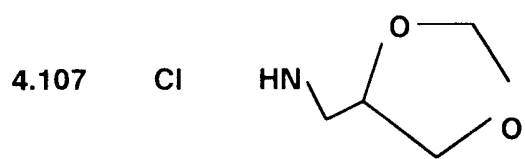
Обща формула



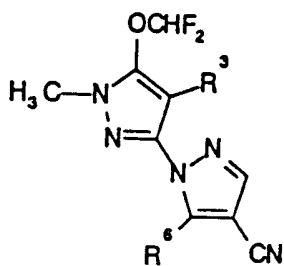
пример No	R ³	R ⁶	физична т.т. [°C]	константа n _D
4.57	Cl	NHC ₃ H ₇	137	
4.58	Cl	NHCH(CH ₃) ₂	114	
4.59	Cl	NH(CH ₂ -CH=CH ₂)	125	
4.60	Cl	NHC ₄ H ₉	118	
4.61	Cl	NH[CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃]	106	
4.62	Cl	NH[CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂]	89 - 92	
4.63	Cl	NHCH ₂ CH ₂ OCH ₃	129	
4.64	Cl	NHCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	111 - 112	
4.65	Cl	NHCH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	105 - 106	
4.66	Cl	NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	131 - 132	
4.67	Cl	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂		1.5621 (20°C)
4.68	Cl	NHCH ₂ Ph	116	
4.69	Cl	NHCH ₂ - 	122 - 123	
4.70	Br	N(CH ₃)C ₂ H ₅	74 - 76	
4.71	Br	N(CH ₃)C ₃ H ₇	93 - 95	
4.72	Cl	N(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	74	
4.73	Cl	N(CH ₃)CH ₂ -C ≡ CH	91	
4.74	Br	N(CH ₃)CH ₂ -C ≡ CH	112 - 114	
4.75	Cl	N(C ₂ H ₅)CH ₂ -C=CH ₂	75	
4.76	Cl	N(C ₂ H ₅)CH ₂ -C ≡ CH		1.5642 (21.5°C)
4.77	Cl	N(C ₃ H ₇) ₂		1.5468 (23.8°C)

4.78	Cl		156	
4.79	Cl		84	
4.80	Cl		107	
4.81	Cl	CN	123	
4.82	Cl	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$		1.5559 (20°C)
4.83	Cl	$\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)_2$	79	
4.84	Cl	NH 	145	
4.85	Cl	$\text{NHCH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	145	
4.86	Cl	$\text{NHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	96	
4.87	Cl	NH 	139 - 142	
4.88	Cl	NH 	141	
4.89	Cl	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	78 - 80	
4.90	Cl	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	138	
4.91	Cl	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	99	
4.92	Cl	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	158	
4.93	Cl	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	112	
4.94	Cl	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	82 - 84	
4.95	Cl	$\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	127 - 129	
4.96	Cl	$\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	151	
4.97	Cl	$\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	111 - 113	

- 4.98 Cl  115 - 117
- 4.99 Cl  121 - 123
- 4.100 Cl  149 - 151
- 4.101 Cl  114.5 - 117
- 4.102 Cl $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ 113 - 115
- 4.103 Cl  170
- 4.104 Cl  129 - 131
- 4.105 Cl $\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 162
- 4.106 Cl 



Обща формула



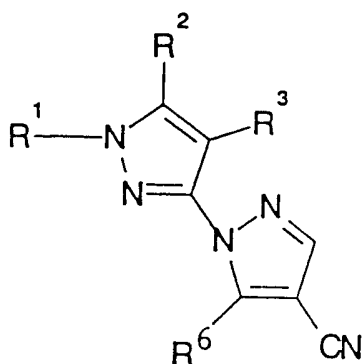
пример No	R ³	R ⁶	физична т.т. [°C]	константа n _D
4.113	Cl	NHC ₃ H ₇	80	
4.114	Cl	NH —<	77	
4.115	Cl	NH(CH ₂) ₂ OCH ₃	78 - 79	
4.116	Cl	N(CH ₃)C ₂ H ₅		1.52076 (20°C)
4.117	Cl	N(C ₂ H ₅) ₂		1.49924 (20°C)
4.118	Cl	N(CH ₃)CH(CH ₃) ₂		1.51528 (20°C)
4.119	Br	N(CH ₃)CH(CH ₃) ₂		1.51258 (20.3°C)
4.120	Cl	N(C ₂ H ₅)CH(CH ₃) ₂	52	
4.121	Cl	N(C ₃ H ₇) ₂		1.49338 (20°C)

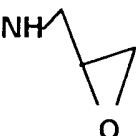
4.122	Cl		100 - 102	
-------	----	--	-----------	--

4.123	Br	NH —<	70 - 72	
-------	----	-------	---------	--

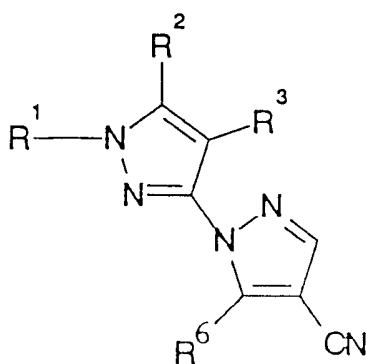
4.124	Cl			1.53388 (21.6°C)
-------	----	--	--	--------------------

Обща формула

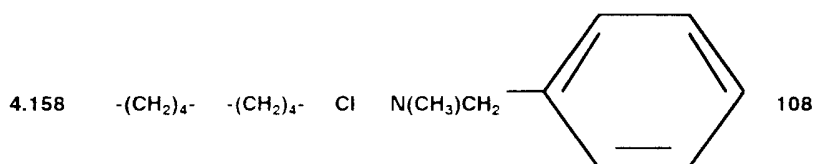


пример No	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	физична т.т. [°C]	n _D
4.125	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	NHC ₂ H ₅	136	
4.126	CH ₃	OCHF ₂	Cl	NHCH ₃	147-148	
4.127	CH ₃	OCHF ₂	Br	NHCH ₃	150-152	
4.128	CH ₃	OCHF ₂	Br	NHC ₂ H ₅	96	
4.129	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	NH 	133	
4.130	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	NHCH ₂ CN		
4.131	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	NHCH ₂ -C ≡ C-CH ₃	171.5-173.5	
4.132	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	NHCH ₂ C ≡ C-CH ₃		
4.133	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	NHCH ₂ -C ≡ C-C ₂ H ₅		
4.134	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	NHCH ₂ -C ≡ C-CH ₂ -OCH ₃		

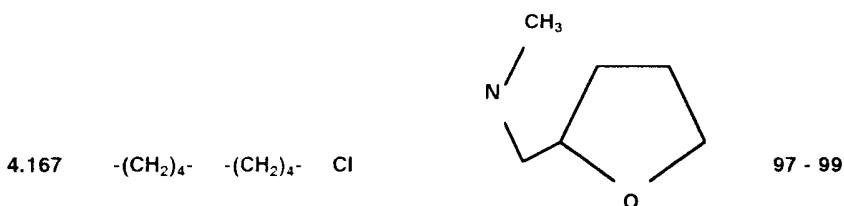
Обща формула

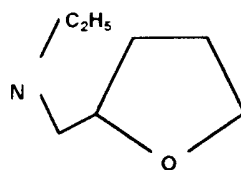


пример No	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	физична т.т. [°C]	константа n _D
4.135	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₃)C ₂ H ₅	69	
4.136	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₃)C ₃ H ₇	89	
4.137	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₃)C ₄ H ₉	79	
4.138	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₃)CH(CH ₃)C ₂ H ₅	68	
4.139	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₃)CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	70	
4.140	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OCH ₃	80	
4.141	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₂ H ₅)C ₃ H ₇	92	
4.142	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉		1.5471 [22.9°C]
4.143	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₂ H ₅)CH(CH ₃)C ₂ H ₅	115	
4.144	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₂ H ₅)CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	130 - 133	
4.145	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ OCH ₃	58	
4.146	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₂ H ₅)CH ₂ Ph	110	
4.147	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅		1.5559 [20°C]
4.148	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅		1.5484 [20°C]
4.149	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₃ H ₇)CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅		1.5452 [20°C]
4.150	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₂ -C≡CH)CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅		1.55688 [20°C]
4.151	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃		1.55644 [20°C]
4.152	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₂ H ₅)CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	94 - 95	
4.153	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₂ -C≡CH)CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	124 - 126	
4.154	CH ₃	OCHF ₂	Cl	N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ OCH ₃		1.51744 [19.9°C]
4.155	CH ₃	OCHF ₂	Cl	N(CH ₂ -C≡CH)CH ₂ CH ₂ OCH ₃		1.51376 [20°C]
4.156	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	NH(CH ₂ -C≡CH)	145	
4.157	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH(CH ₃)C ₂ H ₅)CH ₂ -C≡CH	142	

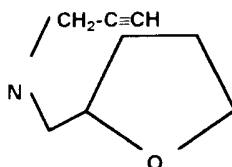


4.159	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₂ H ₅)CH(CH ₃)CH ₃	106	
4.160	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₂ H ₅)CH(CH ₃) ₂	106	
4.161	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₂ -C≡CH)CH(CH ₃)C ₂ H ₅	142	
4.162	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₃)CH ₂ Ph	108	
4.163	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₃)CH(C ₂ H ₅) ₂	110	
4.164	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₃)CH ₂ CH(OCH ₃) ₂	71	
4.165	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH(OCH ₃) ₂		1.5459 [20°C]
4.166	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	N(CH ₂ -C≡CH)CH ₂ CH(OCH ₃) ₂	111 - 113	



4.168 $-(\text{CH}_2)_4-$ $-(\text{CH}_2)_4-$ Cl

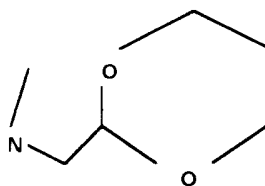
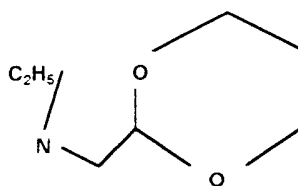
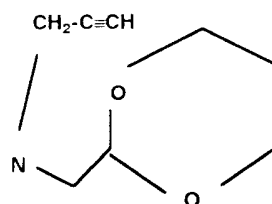
169 - 171

4.169 $-(\text{CH}_2)_4-$ $-(\text{CH}_2)_4-$ Cl

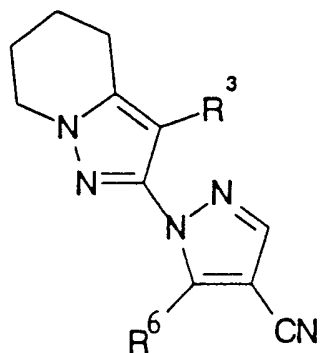
140 - 142

4.170 $-(\text{CH}_2)_4-$ $-(\text{CH}_2)_4-$ Cl $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$

1.5855 [22.4°C]

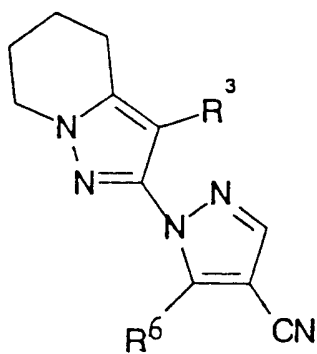
4.171 $-(\text{CH}_2)_4-$ $-(\text{CH}_2)_4-$ Cl $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 4.172 $-(\text{CH}_2)_4-$ $-(\text{CH}_2)_4-$ Cl $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ 4.173 $-(\text{CH}_2)_4-$ $-(\text{CH}_2)_4-$ Cl $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ 4.174 $-(\text{CH}_2)_4-$ $-(\text{CH}_2)_4-$ Cl4.175 $-(\text{CH}_2)_4-$ $-(\text{CH}_2)_4-$ Cl4.176 $-(\text{CH}_2)_4-$ $-(\text{CH}_2)_4-$ Cl

Обща формула

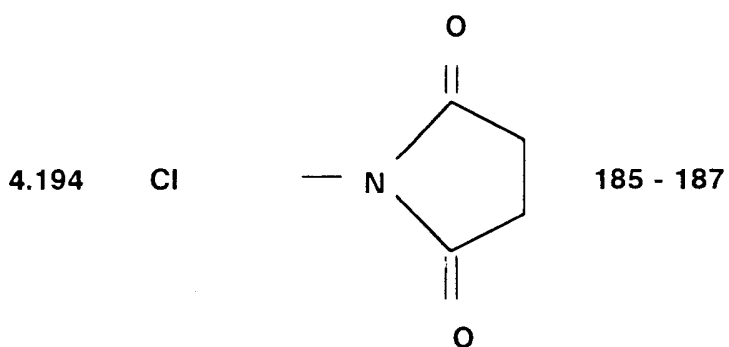
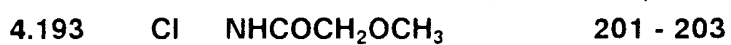
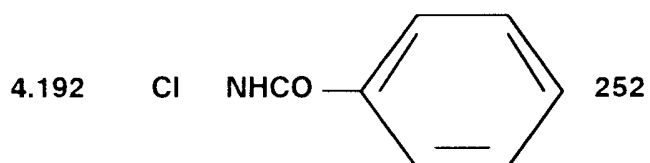
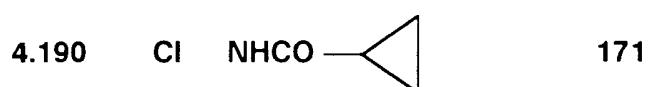


пример No	R ³	R ⁶	физична т.т. [°C]	константа n _D
4.177	Br	N(C ₂ H ₅) ₂	71 - 72	
4.178	Cl	N(CH ₂ -C≡CH) ₂		1.5739 (22.8°C)
4.179	Cl	N(CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅) ₂		1.5427 (20°C)
4.180	Cl		108	
4.181	Cl	N(CH ₂ -C≡C-CH ₃) ₂		
4.182	Cl	N(CH ₂ -C≡C-C ₂ H ₅) ₂		
4.183	Cl	N(CH ₂ -C≡C-CH ₂ OCH ₃) ₂		

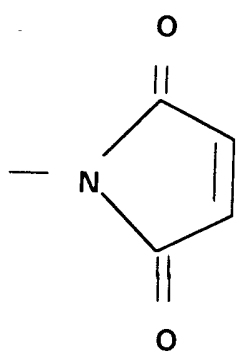
Обща формула



пример No	R ³	R ⁶	физична т.т. [°C]	константа n _D
4.184	Cl	NHCOCH ₃	123	
4.185	Cl	NHCOCF ₃	178	
4.186	Cl	NHCOCCl ₃	224	
4.187	Cl	NHCOCH ₂ CH ₃	162	
4.188	Cl	NHCOCH ₂ CH ₂ CH ₃	152	
4.189	Br	NHCOCH ₂ CH ₂ CH ₃	148 - 150	

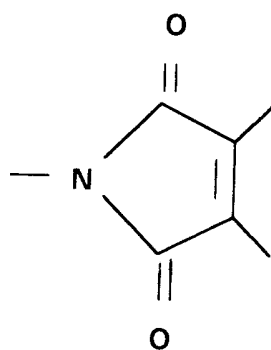


4.195 Cl



165

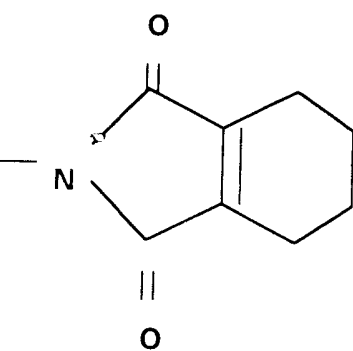
4.196 Cl



151

4.197

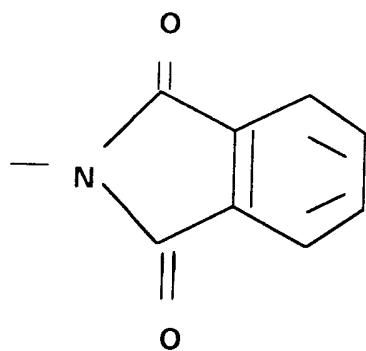
Cl



75

4.198

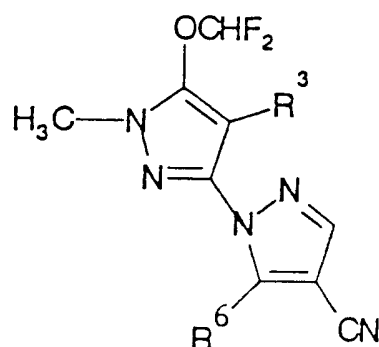
Cl



185

4.199	Cl	NHCON(CH ₃) ₂	168
4.200	Cl	NHCSN(CH ₃) ₂	170
4.201	Cl	NHCON(CH ₃)Ph	62 - 64

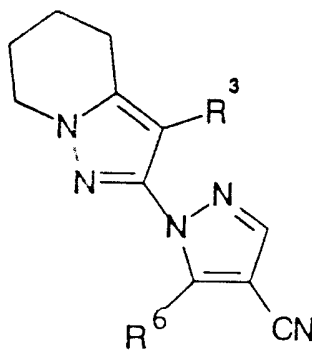
Обща формула



пример No	R ³	R ⁶	физична т.т. [°C]	константа n _D
		NHCOCH ₂ OCCH ₃		
4.202	Cl		125	
4.203	Cl	NHCH ₂ CO ₂ Et	107 - 109	
4.204	Cl		111 - 113	
4.205	Cl	N(Et)COCH ₃	78 - 80	
4.206	Cl	N(Et)COCH ₂ Cl		1.53412
4.207	Cl		85 - 87	
4.208	Cl	N(Et)COEt		1.51132
4.209	Cl	N()COEt		1.51214
4.210	Cl	N()COEt		1.52582
4.211	Cl	N(CH ₂ CO ₂ Me)COEt	87 - 90	
4.212	Br	NHCOEt	120 - 122	

4.213	Br	NHCO α -6yмyл	100 - 104
		NHCOCH ₂ OCCH ₃	
4.214	Br	$\begin{array}{c} \\ O \end{array}$	103
4.215	Br	N(COEt) ₂	105 - 107
4.216	Cl	NHCOCH ₃	116 - 118
4.217	Cl	NHCOCH ₂ Cl	135 - 137
4.218	Cl	NHCOCF ₃	134 - 137
4.219	Cl	NHCOC ₂ H ₅	126 - 128
4.220	Br	NHCOC ₃ H ₇	141 - 144
4.221	Cl	NHCOC ₃ H ₇	140 - 143
4.222	Cl	NHCO 	96 - 100
4.223	Cl	N(COCH ₃) ₂	117 - 119
4.224	Cl	N(COC ₂ H ₅) ₂	93 - 95
4.225	Cl	N(COC ₃ H ₇) ₂	73 - 76

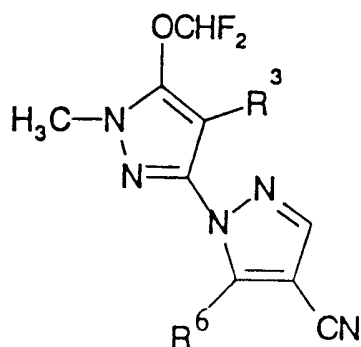
Обща формула



пример	R ³	R ⁶	физична	константа n _D
No			m.m. [°C]	
4.226	Cl	N(CH ₃)COCH ₃	121	
4.227	Cl	N(C ₂ H ₅)COCH ₃	79	
4.228	Cl	N(C ₃ H ₇)COCH ₃	85	
4.229	Cl	(CH ₂ -C $\equiv$ CH)COCH ₃	06	

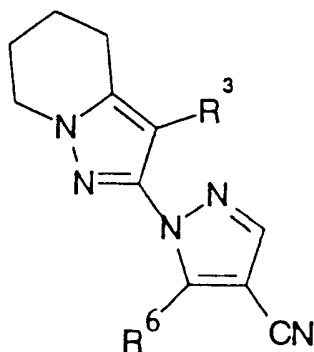
4.230	Cl	$N(CH_2CH_2OCH_3)COCH_3$	128	
4.231	Cl	$N(CH_2Ph)COCH_3$	111 - 113	
4.232	Cl	$N(C_2H_5)COCH_2Cl$	98 - 101	
4.233	Cl	$N(C_3H_7)COCH_2Cl$	168	
4.234	Cl	$N(CH_2CH_2OCH_3)COCH_2Cl$	107	
4.235	Cl	$N(CH_2CH_2OC_2H_5)COCH_2Cl$		1.54132 (20°C)
4.236	Cl	$N(CH_2Ph)COCH_2Cl$	165 - 168	
4.237	Cl	$N(CH_3)COCF_3$	98	
4.238	Cl	$N(C_2H_5)COCF_3$	102	
4.239	Cl	$N(CH_2-C\equiv CH)COCF_3$	137	
4.240	Cl	$N(CH_3)COC_2H_5$	125 - 128	
4.241	Cl	$N(C_2H_5)COC_2H_5$	83	
4.242	Cl	$N(CH_2CH_2OC_2H_5)COC_2H_5$		1.54132 (20°C)
4.243	Cl	$N(CH_3)COC_3H_7$	90	
4.244	Cl	$N(C_2H_5)COC_3H_7$	72	
4.245	Br	$N(C_2H_5)COC_3H_7$	103 - 104	
4.246	Cl	$N(CH_3)CO$ 	121	
4.247	Cl	$N(C_2H_5)CO$ 	122	
4.248	Cl	$N(CH_2-C\equiv CH)CO$ 	191	
4.249	Cl	$N(CH_3)COC_4H_9$		1.5427 (23.2°C)
4.250	Cl	$N(C_2H_5)COC_4H_9$		1.5386 (23.3°C)
4.251	Cl	$N(COCH_3)CH_2OCH_3$	109	
4.252	Cl	$N[CH(CH_3)_2]COCH_3$	112 - 114	
4.253	Cl	$N(CH_2CH_2OC_2H_5)COCH_3$	100 - 103	
4.254	Cl	$N[CH(CH_3)CH(CH_3)_2]COCH_3$	93	
4.255	Cl	$N[CH(CH_3)_2]COCH_2Cl$	146 - 149	
4.256	Cl	$N[CH(CH_3)C_2H_5]COCH_2Cl$	109 - 111	
4.257	Cl	$N[CH(CH_3)CH_2OCH_3]COCH_2Cl$	126	
4.258	Cl	$N(CH_2CH_2SC_2H_5)COCH_3$		1.5655 (22.4°C)

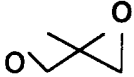
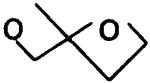
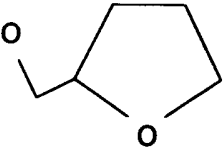
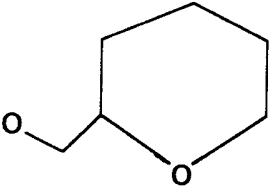
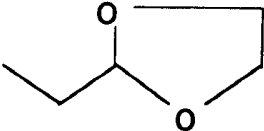
Обща формула

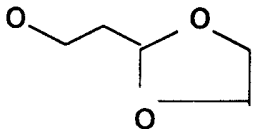
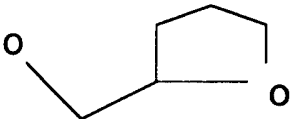
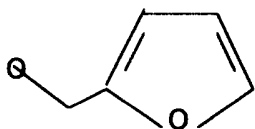
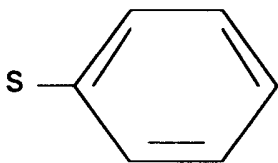


пример No	R ³	R ⁶	физична т.т. [°C]	константа n _D
4.259	Cl	N(CH ₃)COCH ₃	108 - 109	
4.260	Cl	N(CH ₃)COCH ₂ Cl	87 - 90	
4.261	Cl	N(CH ₃)COC ₂ H ₅	63 - 67	
4.262	Cl	N(C ₂ H ₅)COCH ₃	77	
4.263	Br	N(C ₂ H ₅)COC ₃ H ₇	75 - 77	
4.264	Cl	N(C ₃ H ₇)COCH ₃	78 - 80	
4.265	Br	N(Et)COEt		1.5168
4.266	Br	N(—<)COEt		1.51532
4.267	Br	N()COEt		1.53406
4.268	Br	N(CH ₂ CN)COEt	95 - 98	
4.269	Br	N(Me)COC ₃ H ₇		1.55112
4.270	Br	N(CH ₂ OCH ₃)COC ₃ H ₇		1.53024
4.271	Br	N(CH ₂ CO ₂ Et)COC ₃ H ₇		1.52918

Обща формула

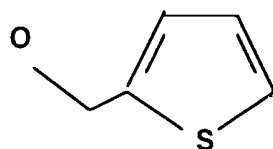


пример No	R ³	R ⁶	физична т.т. [°C]	константа n _D
4.272	Cl	OCH ₃	174 - 176	
4.273	Cl	OC ₂ H ₅	117 - 118	
4.274	Br	OC ₂ H ₅	120 - 122	
4.275	Cl	OC ₃ H ₇	95 - 96	
4.276	Cl	OCH ₂ CH ₂ OCH ₃		1.55562 (20°C)
4.277	Cl	OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃		1.54220 (20°C)
4.278	Cl	OCH ₂ -C≡CH	123	
4.279	Cl	OC ₄ H ₉	74 - 76	
4.280	Cl		99.5 - 101.5	
4.281	Cl		102 - 104	
4.282	Cl			1.5575 (21.8°C)
4.283	Cl			1.5520 (22°C)
4.284	Cl			1.5524 (21.8°C)

4.285	Cl		67 - 70	
4.286	Cl	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		1.5306 (20°C)
4.287	Cl		91 - 93	
4.288	Cl			1.5544 (22.7°C)
4.289	Cl	$\text{SCH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	125	
4.290	Cl			1.6136 (21.5°C)
4.291	Cl	SCH_3	128	
4.292	Cl	SCH_2CH_3	62	
4.293	Cl	$\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$		1.5786 (21.8°C)
4.294	Cl	$\text{SCH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	94	
4.295	Cl	$\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		1.5646 (22.5°C)
4.296	Cl	$\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		1.5602 (21.8°C)
4.297	Cl	SOCH_3	163	
4.298	Cl	SO_2CH_3	229	
4.299	Cl	$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	84 - 87	
4.300	Cl	$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		1.5283 (20°C)
4.301	Cl	$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$		1.5482 (20°C)
4.302	Cl	OCH_2Ph	120 - 122	
4.303	Cl	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	67 - 69	

4.304

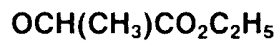
Cl



149 - 152

4.305

Cl



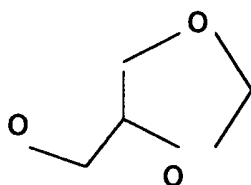
4.306

Cl



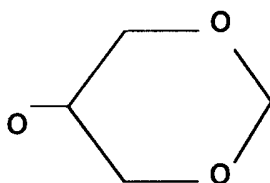
4.307

Cl



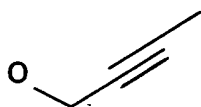
4.308

Cl



4.309

Cl



4.310

Cl

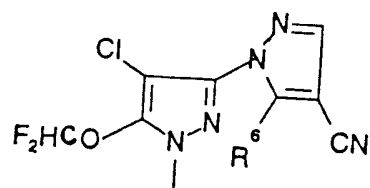


4.311

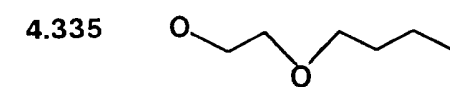
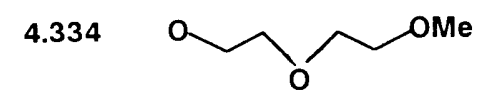
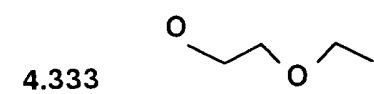
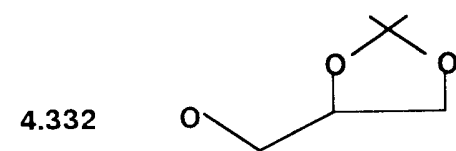
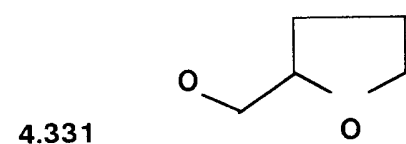
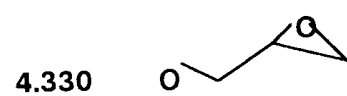
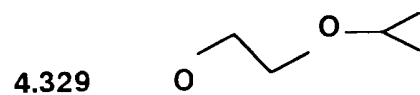
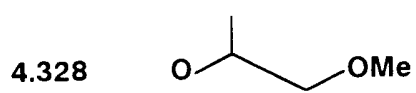
Cl

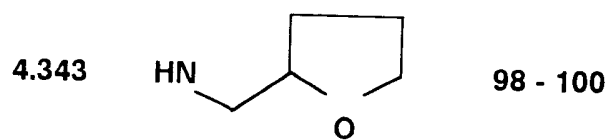
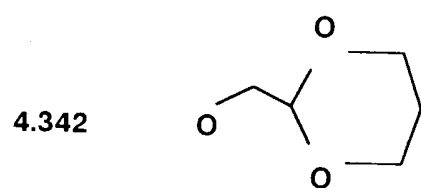
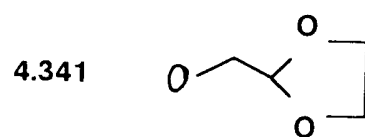
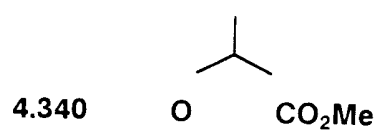
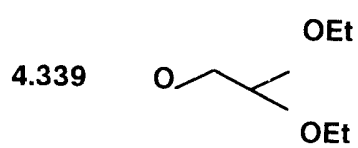
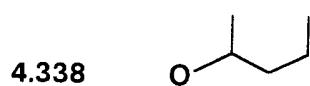
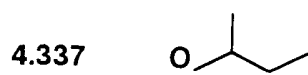
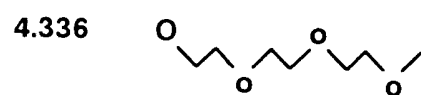


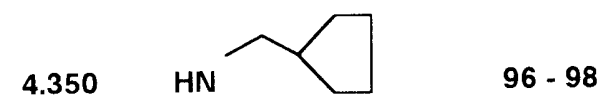
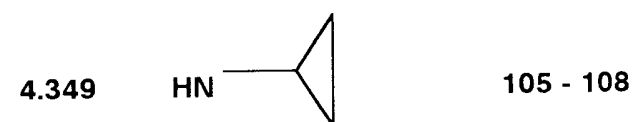
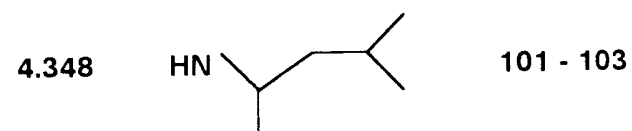
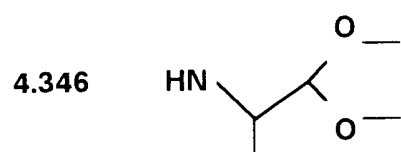
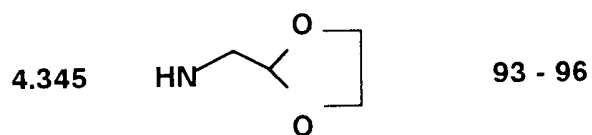
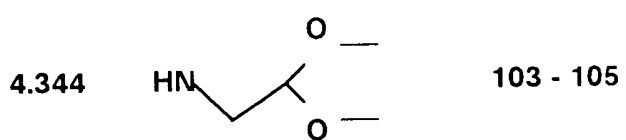
Обща формула

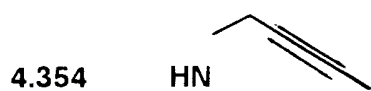
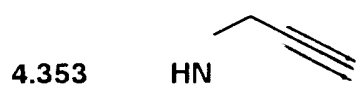
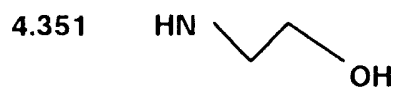


пример No	R ⁶	физична т.т. [°C]	константа n _D
4.312	SCH ₂ CO ₂ Et		1.53242 (20.2°C)
4.313	SCH ₃		
4.314	SEt		
4.315	S проп		
4.316	S —<		
4.317	S n бутил		
4.318	S		
4.319	S		
4.320	OCH ₃		
4.321	OEt		
4.322	O проп		
4.323	O —<		
4.324	O n бутил		
4.325	O		
4.326	O		
4.327	O		

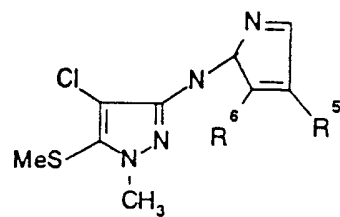








Обща формула



пример No	R ⁵	R ⁶	физична т.т. [°C]	константа n _D
4.355	CN	N(C ₂ H ₅) ₂	89 - 90	
4.356	CN		123 - 124	
4.357	CN	CH ₃		
4.358	CN	CH ₂ OCH ₃		

4.359	CN	Br
4.360	CN	Cl
4.361	CN	OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ NHCEt
4.362	NO ₂	$\begin{array}{c} \\ O \end{array}$

Следните примери илюстрират възможностите за използване на съединенията от изобретението.

В тези примери хербицидната активност е означена в граница от 0 до 4, в която:

- 0 = няма унищожаване
- 1 = 1 - 24% унищожаване
- 2 = 25 - 74% унищожаване
- 3 = 75 - 89% унищожаване
- 4 = 90 - 100% унищожаване

Означенията използвани за различните растителни видове имат следните значения.

ABUTH = *Abutilon theophrasti*

AGRRE = *Elymus repens*

ALOMY = *Alopecurus myosuroides*

AVEFA = *Avena fatua*

BROTE = *Bromus tectorum*

CYPDI = *Cyperus difformis*

CYPES = *Cyperus esculentus*

ECHGH = *Echinochloa crus-galli*

GALAP = *Galium aparine*

GOSHI = *Gossypium hirsutum*

IPOSS = *Ipomea purpurea*

MATCH = *Matricaria chamomilla*

MOOVA = *Monochoria vaginalis*

ORYSA = *Oryza sativa*

PANSS = *Panicum maximum*

PASDS = *Paspalum distichum*

POLSS = *Polygonum sp.*

SCPJU = *Scirpus juncoides*

SEBEX = *Sesbania exaltata*

SETVI = *Setaria viridis*

SORHA = *Sorghum halepense*

SOLSS = *Solanum sp.*

VERPE = *Veronica persica*

VIOSS = *Viola sp.*

Тест пример А

В оранжерия, означените растителни видове се обработват преди поникване с означените съединения при доза от 0.1 kg активен компонент/ха. Съединенията се разпръскват равномерно върху почвата под формата на емулсии в 500 л вода на хектар. Три седмици след обработването, съединенията от изобретението показват отлична активност срещу плевелите. Еталонното вещество не показва същата висока активност.

съединения	A	A	A	B	S	P	S	C	A	I	M	P	S	S	V	V
	L	G	V	R	E	A	O	Y	B	P	A	O	E	O	E	I
	O	R	E	O	T	N	R	P	U	O	T	L	B	L	R	O
	M	R	F	T	V	S	H	E	T	S	C	S	E	S	P	S
	Y	E	A	E	I	S	A	S	H	S	H	S	X	S	E	S
пр. 1.1	-	-	-	-	3	3	3	-	3	-	4	2	1	4	3	4
пр. 1.2	3	-	3	-	4	4	-	-	4	3	4	4	4	4	4	4
пр. 1.6	3	3	3	-	4	4	3	-	4	-	4	4	3	4	4	4
пр. 1.7	-	-	-	-	3	3	3	-	4	-	4	3	4	4	4	2
пр. 1.8	2	-	-	-	2	2	3	-	4	-	4	4	3	4	3	2
пр. 1.9	2	2	3	-	4	3	3	-	4	-	4	3	3	4	4	4
пр. 1.11	2	-	3	-	4	3	3	-	3	-	4	1	0	4	4	3
пр. 1.13	3	-	3	-	4	3	4	2	4	-	4	4	3	4	4	2
пр. 1.15	3	2	2	-	4	4	2	-	-	-	4	2	2	4	3	4
пр. 1.18	4	3	3	-	4	4	4	3	4	-	4	4	2	4	4	4
пр. 2.1	3	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4
пр. 2.11	3	-	3	-	-	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4
пр. 2.12	3	-	3	-	4	4	4	-	4	3	4	4	4	4	4	4
пр. 2.13	3	-	-	-	4	4	4	-	3	3	4	4	4	3	4	4
пр. 2.17	3	3	3	-	4	4	4	-	4	4	4	4	4	4	4	4
пр. 2.18	3	-	3	-	4	4	3	-	4	-	4	4	2	4	4	4
пр. 2.24	3	-	3	-	3	3	3	3	4	4	3	4	4	4	4	3
пр. 2.38	3	-	-	-	3	3	-	-	4	3	4	3	4	4	4	4
пр. 4.12	4	4	4	3	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4
необработено	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
еталон																
5-терци-бутил-3-(2,4-дихлоро-5-изопропоксибензил)-1,3,4-оксодиазол-2-он	0	0	0	1	2	4	0	0	1	1	3	1	0	3	2	3

Тест пример В

В оранжерия, означените растителни видове се обработват след поникване с означените съединения при доза от 0.3 kg активен компонент/ха. Съединенията се разпръскват равномерно върху растенията под формата на емулсии в 500 л вода на хектар. Две седмици след обработването, съединенията от изобретението показват активност срещу плевелите. Еталонното вещество не показва същата висока активност.

Съединения	A L O M Y	A G R E E	A V R F A E	B R O T V I	S E T V I	P A N S S	S O R H A S	C Y P E S	A B U T H	G A P A S P S	I O T S H	M A O T C H	P O L S S	S E B E X	S O L S S	V E R P E	V I O L E T
пр. 1.0-	2	2	2	-	4	3	3	-	4	3	4	4	4	4	4	4	3
пр. 1.1	3	3	3	-	4	3	3	-	4	3	3	4	4	4	4	4	3
пр. 1.2	4	-	3	-	3	-	3	3	4	3	4	4	4	4	4	4	4
пр. 1.6	4	3	3	2	4	3	3	3	4	3	4	4	4	4	4	4	4
пр. 1.7	3	3	2	-	3	3	3	-	4	4	4	3	4	4	4	4	4
пр. 1.8	3	3	3	-	3	3	3	3	4	3	4	3	4	4	4	4	4
пр. 1.10	-	-	3	-	3	-	3	-	4	-	3	3	4	3	4	4	3
пр. 1.12	-	-	-	-	3	2	3	-	4	-	3	2	4	3	4	3	3
пр. 1.13	3	2	3	-	3	3	3	3	4	-	4	4	4	3	4	4	3
пр. 1.18	3	3	3	3	4	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	3
пр. 2.1	3	3	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
пр. 2.11	3	3	3	-	4	4	4	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4
пр. 2.12	3	-	4	-	3	3	4	3	4	4	3	4	4	4	4	4	3
пр. 2.13	3	-	3	-	3	-	3	3	4	3	4	4	4	4	4	4	3
пр. 2.17	3	3	3	-	4	3	3	3	4	3	4	4	4	4	4	4	3
пр. 2.18	3	-	3	-	3	3	3	3	4	3	3	4	4	4	4	4	3

пр. 2.24	3	-	3	-	3		3	3	3		4	3	4	3	4	4	4	4	3
пр. 2.38	-	3	-	-	3		3	-	-		4	3	3	4	3	4	4	4	4
пр. 4.12	4	3	4	4	4		4	3	3		4	4	4	4	4	4	4	4	4
необработено	0	0	0	0	0		0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0
еталон																			
5-терц-бутил- 3-(2,4-дихлоро- 5- изопропоксифе- нил)-1,3,4- оксодиазол-2- он	0	1	1	0	1		0	1	1		4	2	3	2	3	2	4	1	3

Тест пример С

В оранжерия, съединенията отбелязани в таблицата се прилагат в споменатите дози. За тази цел получените активни компоненти се отпипетирват върху водната повърхност. Изпитваните растения се обработват преди поникване и в етапа на първия до третия лист.

Съединение	концентрация kg/ха	O	E	C	S	M
		R	C	Y	C	O
		Y	H	P	P	O
		S	C	D	J	V
		A	G	I	U	A
пр. 1.0	0,04	0	2	4	1	4
пр. 1.1	0,04	0	3	4	3	4
пр. 1.17	0,1	0	-	4	-	4
пр. 1.2	0,005	1	4	4	4	4

np. 1.4	0,05	1	3	4	2	4
np. 1.5	0,10	0	3	4	1	2
np. 1.6	0,04	1	4	4	4	4
np. 1.7	0,04	0	4	4	3	2
np. 1.8	0,04	0	4	4	4	4
np. 1.9	0,0125	0	3	4	3	4
np. 1.10	0,01	0	4	4	4	4
np. 1.11	0,05	1	4	4	4	4
np. 1.13	0,02	1	3	4	2	4
np. 1.14	0,02	0	4	4	2	4
np. 1.15	0,01	0	1	4	0	4
np. 1.18	0,01	2	4	4	3	4
np.1.21	0,025	1	4	4	3	4
np. 1.22	0,05	1	4	4	2	4
np. 1.29	0,2	0	-	4	3	4
np. 1.36	0,04	1	4	4	3	4
np. 2.0	0,05	1	3	4	3	4
np. 2.1	0,01	1	4	4	4	4
np. 2.17	0,01	0	3	-	1	4
np.2.18	0,01	1	3	4	2	4
np. 2.38	0,04	0	3	-	2	4
np. 3.3	0,08	1	4	4	4	4
np. 4.100	0,05	1	4	4	4	4
np. 4.101	0,05	1	4	3	3	4
np. 4.102	0,025	0	-	4	-	4
np. 4.103	0,01	0	-	-	-	4
np. 4.104	0,1	1	4	4	3	4
np. 4.105	0,05	1	4	4	4	4
np. 4.122	0,04	1	-	-	-	4
np. 4.125	0,025	0	4	4	4	4

np. 4.129	0,1	0	4	4	3	4
np. 4.130	0,025	1	4	4	3	4
np. 4.135	0,025	1	3	4	3	4
np. 4.137	0,1	0	3	-	-	4
np. 4.138	0,04	0	-	4	2	3
np. 4.140	0,04	0	4	4	3	4
np. 4.141	0,08	0	3	4	3	4
np. 4.143	0,08	0	3	4	3	4
np. 4.144	0,04	0	-	4	-	4
np. 4.146	0,2	0	4	4	3	4
np. 4.147	0,08	0	4	4	2	4
np. 4.148	0,08	0	4	4	2	4
np. 4.150	0,04	0	4	4	-	4
np. 4.151	0,04	0	-	4	-	3
np. 4.152	0,1	0	4	3	4	4
np. 4.153	0,1	0	4	4	3	4
np. 4.154	0,04	0	4	4	2	4
np. 4.155	0,04	1	4	4	2	4
np. 4.157	0,2	0	4	3	3	4
np. 4.158	0,1	0	4	4	4	4
np. 4.159	0,1	0	4	4	4	4
np. 4.164	0,05	0	4	4	4	4
np. 4.165	0,05	0	4	4	4	4
np. 4.166	0,05	1	4	4	4	4
np. 4.167	0,05	0	4	4	3	4
np. 4.168	0,05	0	4	4	3	4
np. 4.169	0,05	0	4	4	3	4
np. 4.177	0,08	0	4	4	4	4
np. 4.178	0,025	0	4	4	4	4
np. 4.179	0,1	1	3	4	3	4

np. 4.180	0,05	1	4	4	3	4
np. 4.185	0,1	1	3	4	2	4
np. 4.186	0,1	1	4	-	2	4
np. 4.187	0,005	-	3	3	2	3
np. 4.189	0,005	1	3	4	3	3
np. 4.191	0,02	1	4	4	-	4
np. 4.192	0,04	0	-	4	-	3
np. 4.194	0,05	1	-	-	3	4
np. 4.196	0,1	1	4	3	4	4
np. 4.197	0,1	1	4	4	4	4
np. 4.198	0,1	0	3	-	-	4
np. 4.2	0,025	0	4	-	4	4
np. 4.200	0,01	1	3	-	-	4
np. 4.205	0,025	1	4	-	4	4
np. 4.206	0,04	0	3	4	2	4
np. 4.228	0,08	0	4	4	3	4
np. 4.230	0,08	1	3	4	2	4
np. 4.234	0,04	0	4	4	3	4
np. 4.26	0,025	0	4	4	3	4
np. 4.27	0,01	1	4	4	2	4
np. 4.227	0,1	1	3	2	3	4
np. 4.229	0,05	1	4	-	4	4
np. 4.231	0,1	0	3	-	-	4
np. 4.233	0,08	0	4	4	3	4
np. 4.235	0,02	1	3	4	-	4
np. 4.236	0,2	0	4	4	2	4
np. 4.237	0,04	0	3	4	3	4
np. 4.238	0,04	0	4	4	3	4
np. 4.239	0,04	0	4	4	4	4
np. 4.240	0,08	1	3	4	2	4

np. 4.241	0,04	0	3	4	2	4
np. 4.242	0,04	0	-	4	-	3
np. 4.243	0,08	0	2	4	2	4
np. 4.244	0,08	0	4	4	3	4
np. 4.245	0,08	0	3	4	2	4
np. 4.246	0,1	0	4	4	-	4
np. 4.247	0,1	0	4	4	3	4
np. 4.248	0,025	0	3	4	2	4
np. 4.25	0,05	1	4	4	3	4
np. 4.251	0,1	1	3	-	4	4
np. 4.252	0,05	0	-	3	-	-
np. 4.255	0,1	0	-	-	-	4
np. 4.257	0,1	0	3	3	-	4
np. 4.275	0,025	0	4	-	3	4
np. 4.276	0,005	1	4	4	3	4
np. 4.277	0,005	1	-	3	-	3
np. 4.280	0,1	1	-	3	-	4
np. 4.281	0,025	1	3	-	2	4
np. 4.288	0,2	0	-	4	-	4
np. 4.29	0,05	1	4	4	4	4
np. 4.290	0,1	0	3	4	2	4
np. 4.291	0,025	1	4	4	3	4
np. 4.292	0,1	0	4	4	3	4
np. 4.295	0,2	0	3	-	4	4
np. 4.31	0,1	0	3	4	3	4
np. 4.32	0,005	1	3	4	2	4
np. 4.33	0,005	1	-	-	-	4
np. 4.34	0,002	1	3	4	2	4
np. 4.35	0,005	1	4	4	4	4
np. 4.37	0,01	0	3	2	2	4

np. 4.38	0,025	1	-	-	-	4
np. 4.41	0,005	1	3	4	-	4
np. 4.42	0,02	1	4	4	3	4
np. 4.43	0,02	1	4	3	2	4
np. 4.49	0,25	1	-	3	-	4
np. 4.50	0,02	1	3	4	2	4
np. 4.56	0,1	1	3	4	2	4
np. 4.57	0,025	1	4	-	3	4
np. 4.58	0,05	0	4	4	3	4
np. 4.59	0,04	0	4	4	4	4
np. 4.60	0,1	0	4	4	4	4
np. 4.61	0,02	0	4	4	2	4
np. 4.62	0,04	0	4	4	2	4
np. 4.64	0,04	0	4	4	2	4
np. 4.65	0,005	0	3	4	3	4
np. 4.66	0,1	0	-	-	-	4
np. 4.67	0,1	0	-	-	-	4
np. 4.68	0,04	0	4	4	2	4
np. 4.69	0,01	0	4	4	2	4
np. 4.70	0,08	0	4	4	4	4
np. 4.71	0,08	0	3	4	3	4
np. 4.73	0,05	0	4	4	4	4
np. 4.74	0,08	0	4	4	3	4
np. 4.75	0,05	0	4	4	4	4
np. 4.76	0,04	0	3	4	2	4
np. 4.79	0,04	0	3	-	-	4
np. 4.80	0,04	1	4	-	3	4
np. 4.82	0,1	0	-	-	-	4
np. 4.83	0,1	0	4	4	4	4
np. 4.84	0,02	1	3	4	3	4

пр. 4.85	0,025	0	4	4	3	4
пр. 4.87	0,1	0	4	4	4	4
пр. 4.88	0,1	0	4	4	2	4
пр. 4.89	0,1	0	-	3	-	4
пр. 4.90	0,025	0	3	-	-	4
пр. 4.91	0,1	0	4	4	3	4
пр. 4.92	0,05	1	4	4	4	4
пр. 4.93	0,025	0	4	4	2	4
пр. 4.94	0,1	0	-	-	3	4
пр. 4.95	0,025	1	4	3	3	4
пр. 4.96	0,005	0	3	4	2	4
пр. 4.97	0,1	0	4	4	4	4
пр. 4.98	0,05	1	4	4	3	4
пр. 4.99	0,025	1	4	4	3	4
нетретирано		0	0	0	0	0

Както е посочено в таблицата, съединенията от изобретението показват добра активност срещу *Echinochloa crus - galli* (ECHGH), *Cyperus difformis* (CYPDI), *Scirpus juncoides* (SCEJU) и *Monochoria vaginalis* (MOOVA).

Пример D

В оранжерия, означените растителни видове се обработват с означените съединения при доза от 0.3 кг активен компонент/ха. Съединенията се разпръскват равномерно върху растенията под формата на емулсии в 500 л вода на хектар. Две седмици след обработването, съединенията от изобретението показват отлична активност срещу плевелите. Еталонното вещество не показва същата висока активност.

Съединение	A	S	P	A	G	I	M	P	S	S	V	V
	L	E	A	B	A	P	A	O	E	O	E	I
	O	T	N	U	L	O	T	L	B	L	R	O
	M	V	S	T	A	S	C	S	E	S	P	S
	Y	I	S	H	P	S	H	S	X	S	E	S
пример 3.1	3	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4
нетретирано	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
еталон												
5-терц-бутил-3-(2,4-дихлороизопропоксибензил)-1,3,4-оксадиазол-2-он	1	2	1	3	2	3	2	3	2	4	2	2

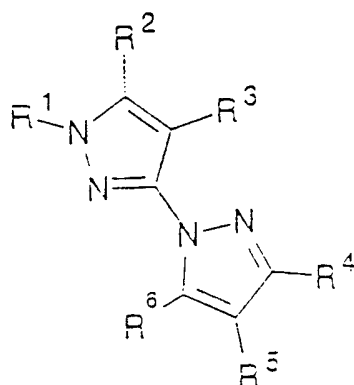
Пример Е

В оранжерия, означените растителни видове се обработват с означените съединения при доза от 0.1 кг активен компонент/ха. Съединенията се разпръскват равномерно върху растенията под формата на емулсии в 500 л вода на хектар. Две седмици след обработването, съединенията от изобретението показват отлична активност срещу плевелите. Еталонното вещество не показва същата висока активност.

Съединения	A	A	A	B	S	P	S	C	A	G	I	M	P	S	S	V	V
	L	G	V	R	E	A	O	Y	B	A	P	A	O	E	O	E	I
	O	R	E	O	T	N	R	P	U	L	O	T	L	B	L	R	O
	M	R	F	T	V	S	H	E	T	A	S	C	S	E	S	P	S
	Y	E	A	E	I	S	A	S	H	P	S	H	S	X	S	E	S
пр. 4.2	-	-	-	-	3	3	3	-	4	3	3	4	4	-	4	4	4
пр. 4.3	3	-	3	3	4	4	3	-	4	4	4	4	4	4	4	4	3
пр. 4.4	4	3	3	3	4	4	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	3
необработено	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
еталон																	
5-терц-бутил- 3-(2,4-дихлоро- 5- изопропоксифе- нил)-1,3,4- оксодиазол-2- он	1	1	0	0	2	2	1	0	4	2	3	2	3	4	3	2	2

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Заместени пиразолови производни с обща формула I



(I),

в която

R^1 е C_1 - C_4 -алкил;

R^2 е C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -алкилтио, C_1 - C_4 -алкокси, всяка от които е по желание заместена с един или повече халогенни атоми, или

R^1 и R^2 заедно образуват групата $-(CH_2)_m$;

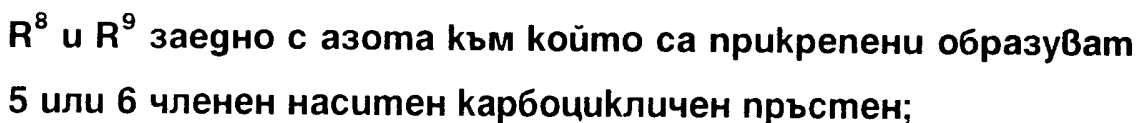
R^3 е водород или халоген,

R^4 е водород или C_1 - C_4 -алкил,

R^5 е водород, нитро, циано или групите $-COOR^7$, $-C(=X)NR^7R^8$ или $-C(=X)R^{10}$,

R^6 е водород, халоген, циано, C_1 - C_4 -алкил, (по желание заместена с една или повече халогенова или хидрокси групи), C_1 - C_4 -алкокси, фенилова група (по желание заместена с една или повече халогенова, нитро, циано, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -алкокси или халоген- C_1 - C_4 -алкилова групи), пиролил или е C_2 - C_8 -алкилова, C_3 - C_8 -алкенилова, C_3 - C_8 -алкинилова или C_3 - C_8 -алкоксилова група, всяка от

R^7 , R^8 и R^9 , които могат да бъдат еднакви или различни, са водород или C_1 - C_4 -алкил или



R^{11} е водород, C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_3 - C_6 -алкинил или фенил (всяка от които е по желание заместена с един или повече халогенни атоми), C_3 - C_8 -циклоалкил, цианометил или групата $R^{21}CO$ -;

R¹² е C₁-C₆-алкил, C₂-C₆-алкенил, C₃-C₆-алкинил или фенил (всяка от които е по желание заместена с един или повече халогенни атоми), C₃-C₈-циклоалкил, цианометил,

C_1 - C_4 -алкокси- C_1 - C_6 -алкил, gu - C_1 - C_4 -алкиламино- C_1 - C_4 -алкил, тетрагидрофурфурилметил, C_3 - C_6 -алкинилокси- C_1 - C_4 -алкил, бензил (по желание заместен с една или повече халогенова, нитро, циано, C_1 - C_4 -алкилова, C_1 - C_4 -алкоксилова или халоген- C_1 - C_4 -алкилова групи), или е групата $-C(=X)R^{21}$, $-(CH_2)_a-(O)_d-R^{28}$, $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_bR^{28}$ или $-(CH_2)_a-X-R^{34}$, а когато R^5 е $-C(=O)R^{10}$ и/или когато R^1 е C_1 - C_4 -алкил, R^2 е дифлуорометокси, R^3 е бром и R^5 е нитро или циано, R^{12} може също да бъде водород; или R^{11} и R^{12} заедно с азота към който са прикрепени образуват 3, 5 или 6 членен наситен карбоцикличен или ароматен пръстен, в който въглеродния атом е по желание заместен с кислороден атом; R^{13} е водород, C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил или C_3 - C_6 -алкинил; или R^{13} и R^{14} заедно образуват групата $-(CH_2)_p$; R^{14} и R^{15} , които могат да бъдат еднакви или различни, са C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_3 - C_6 -алкинил или ϕ фенил (всяка от които е по желание заместена с един или повече халогенни атоми), водород, C_3 - C_6 -циклоалкил или групите $-XR^{18}$ или $-NR^{19}R^{20}$; R^{16} е водород, C_1 - C_6 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_3 - C_6 -алкинил, C_1 - C_4 -алкилкарбонил, циано- C_1 - C_3 -алкил, C_1 - C_4 -алкоксикарбонил- C_1 - C_4 -алкил, gu - C_1 - C_4 -алкоксикарбонил- C_1 - C_4 -алкил, бензил, C_1 - C_4 -алкокси- C_1 - C_6 -алкинил, или групата $-(CH_2)_a-R^{33}$, $-(CH_2)_a-X-R^{30}$, $-(CH_2)_a-X-(CH_2)_b-R^{30}$ или $-(CH_2)_a-X-(CH_2)_b-X-(CH_2)_c-R^{30}$, R^{17} е водород, C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_3 - C_6 -алкинил, C_1 - C_4 -алкилкарбонил- C_1 - C_3 -алкил или фенил, циано- C_1 - C_3 -алкил,

R^{18} е C_1 - C_4 -алкил, по желание заместен с един или повече халогени;

R^{19} и R^{20} , които могат да бъдат еднакви или различни, са водород или C_1 - C_4 -алкил;

R^{21} е C_1 - C_4 -алкил (по желание заместен с един или повече халогени), C_1 - C_4 -алкокси- C_1 - C_4 -алкил,

C_1 - C_4 -алкилтио- C_1 - C_4 -алкил, C_3 - C_6 -циклоалкил, фенил (по желание заместен с един или повече халогени, нитро, циано, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -алкокси или халоген- C_1 - C_4 -алкилова групи), или е групата $-NR^{31}R^{32}$ или $-(CH_2)_a-(O)_d-R^{33}$;

R^{22} е C_1 - C_4 -алкоксикарбонил или карбокси,

R^{23} е хлорометил, цианометил, C_3 - C_6 -циклоалкил (по желание прекъснат с един или повече кислородни атоми) или C_1 - C_4 -алкоксикарбонил- C_1 - C_4 -алкил,

R^{24} е хидрокси или групата $-NR^{25}R^{26}$;

A е $-NR^{25}R^{26}$ или $S(O)_n-R^{27}$;

R^{25} и R^{26} , които могат да бъдат еднакви или различни, са водород или C_1 - C_4 -алкил;

R^{27} е C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -алкоксикарбонил- C_1 - C_4 -алкил или карбокси,

R^{28} е водород, хидрокси, халоген, C_1 - C_4 -алкил, (по желание заместен с една или повече C_1 - C_4 -алкокси групи), C_3 - C_6 -циклоалкил (по желание прекъснат с един или повече кислородни атоми и по желание заместен с диметил), фурил, тиенил или $-C(=O)R^{29}$;

R^{29} и R^{30} , които могат да бъдат еднакви или различни, са C_1 - C_4 -алкил или C_1 - C_4 -алкокси;

R^{31} и R^{32} , които могат да бъдат еднакви или различни, са C_1 - C_4 -алкил или фенил;

R^{33} е C_3 - C_6 -циклоалкил (по желание прекъснат с един или повече кислородни атоми и по желание заместен с диметил), фурил, тиенил или $-C(=O)R^{29}$;

R^{34} е C_1 - C_4 -алкил;

a, b и c са 1, 2 или 3;

d е 0 или 1;

m е 3 или 4;

p е 2 или 3; и

X е кислород или сяра.

2. Заместени пиразолови производни съгласно претенция 1, отличаващи се с това, че

R^1 е метил;

R^2 е метилтио или дифлуорометокси (и по-специално дифлуорометокси); или

R^1 и R^2 заедно образуват групата $-(CH_2)_4$;

R^3 е водород, хлор или бром;

R^4 е водород;

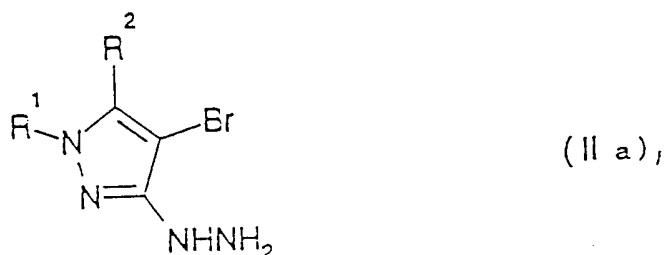
R^5 е водород, нитро, циано или $-C(=X)R^{10}$.

3. Заместени пиразолови производни съгласно претенции 1 или 2, в които

R^6 е водород, халоген, циано, C_1 - C_4 -алкил, C_{1-4} -алкилтио или $-NR^{11}R^{12}$.

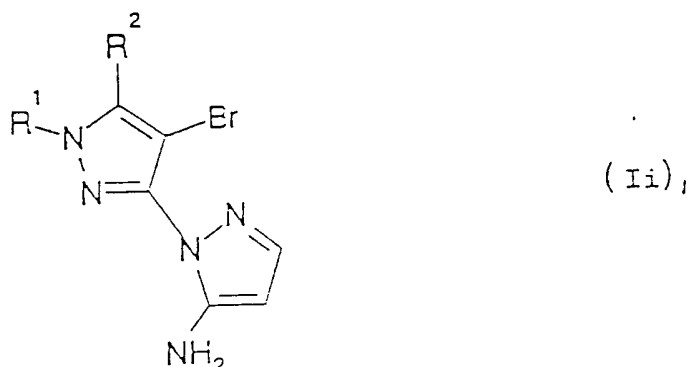
4. Заместени пиразолови производни съгласно претенция 3, в които R^{11} и R^{12} могат да бъдат еднакви или различни са водород, C_{1-4} -алкил или C_{1-4} -алкоксикарбонил.

5. Съединения с обща формула IIa



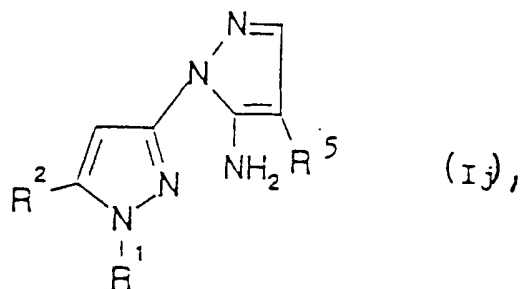
В която R^1 , R^2 и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, в претенция 1, като междинни съединения за получаване на претендираните съединения от претенция 1.

6. Съединения с обща формула IIi



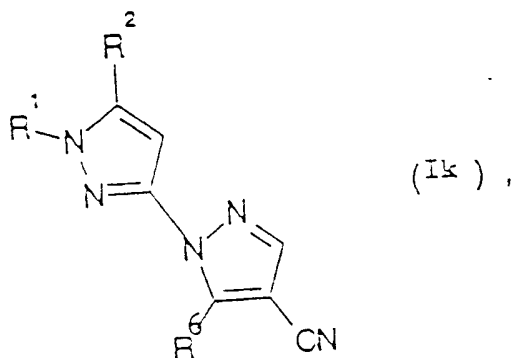
В която R^1 и R^2 имат значенията дадени в обща формула I в претенция 1, като междинни съединения за получаване на претендираните съединения от претенция 1.

7. Съединения с обща формула Ij

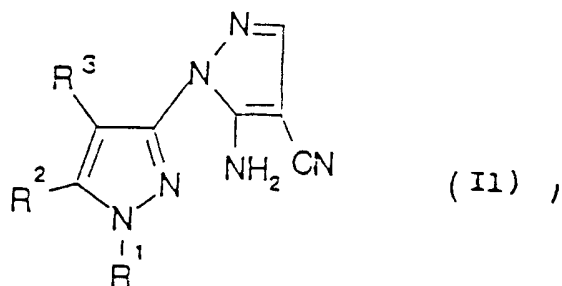


В която R^1 , R^2 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, от претенция 1, като междинни съединения за получаване на претендираните съединения от претенция 1.

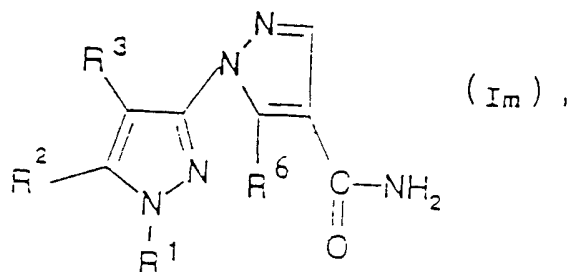
8. Съединения с обща формула Ik



В която R^1 , R^2 и R^6 имат значенията дадени в обща формула I от претенция 1 като междинни съединения за получаване на претендираните съединения от претенция 1.

9. Съединения с обща формула I_L

В която R^1 , R^2 и R^3 имат значенията дадени в обща формула I от претенция 1 като междинни съединения за получаване на претендираните съединения от претенция 1.

10. Съединения с обща формула I_m

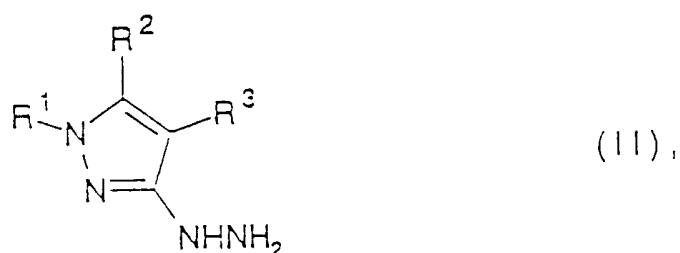
В която R^1 , R^2 , R^3 и R^6 имат значенията дадени в обща формула I от претенция 1 като междинни съединения за получаване на претендираните съединения от претенция 1.

11. Хербициден състав характеризиращ се с това, че включва съединение съгласно която и да е претенция от 1 до 4, в смес със селскостопанско приемливи носители и разредители.

12. Метод за борба с плевели характеризиращ се с това, че включва прилагане спрямо плевелите или тяхното местонахождение на съединение съгласно която и да е претенция от 1 до 4.

13. Метод за получаване на съединение с обща формула I, съгласно претенция 1 характеризиращ се с това, че

A) съединение с обща формула II

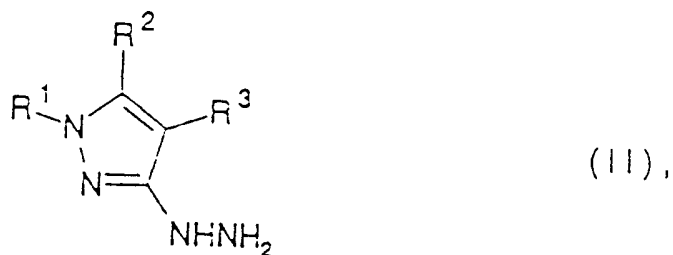


В която R^1 , R^2 и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства със съединение с обща формула III



В която R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, а Y е C_1 - C_6 -алкокси, хидрокси или халоген, или когато R^5 е водород,

B) съединение с обща формула II



В която R^1 , R^2 и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства със 2-халоакрилонитрил с формула IIIa,

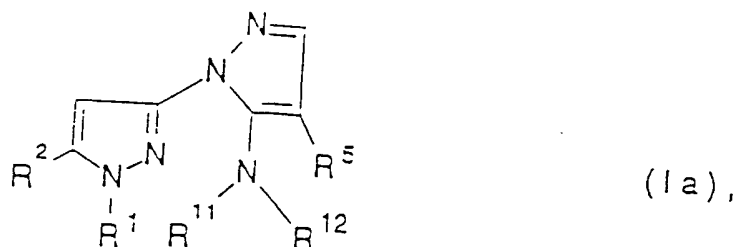


или с 2,3-дихалопропионитрил с формула IIIb

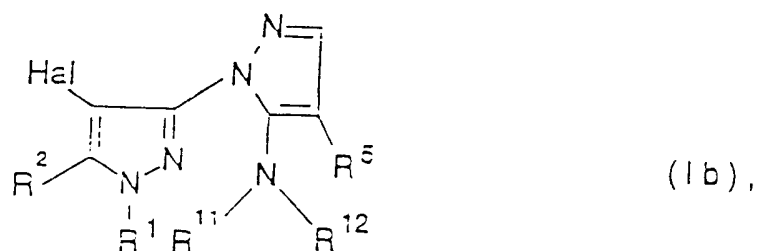


В която Hal е халоген, или
когато R^3 е халоген,

C) съединение с обща формула Ia

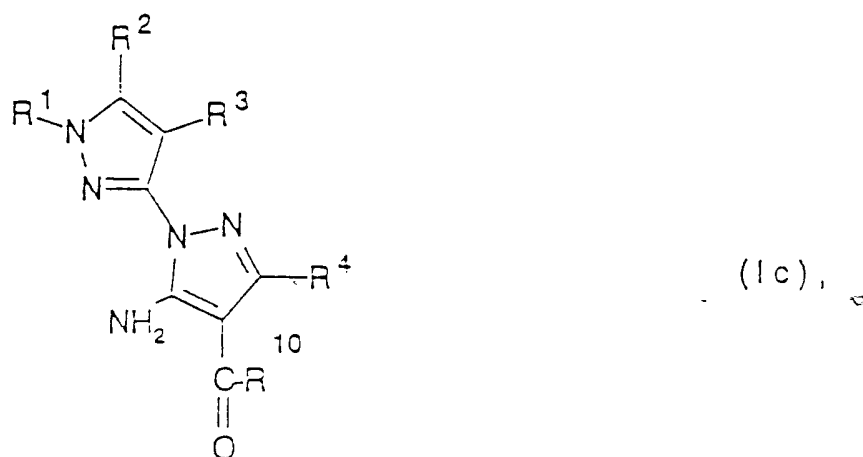


В която R^1 , R^2 , R^5 , R^{11} и R^{12} имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства от начало с халогениращ агент за да се получи съединение с формула Ib



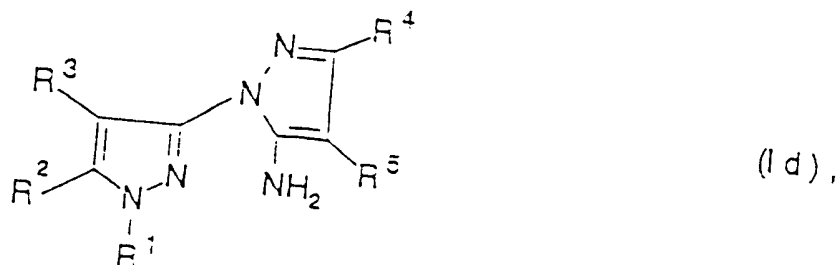
В която R^1 , R^2 , R^5 , R^{11} и R^{12} имат значенията дадени в обща формула I, и Hal е халоген и по-нататък се обработва за да се получи желаното съединение, или когато R^5 е $-C(=S)R^{10}$ и R^6 е амино,

D) съединение с обща формула Ic

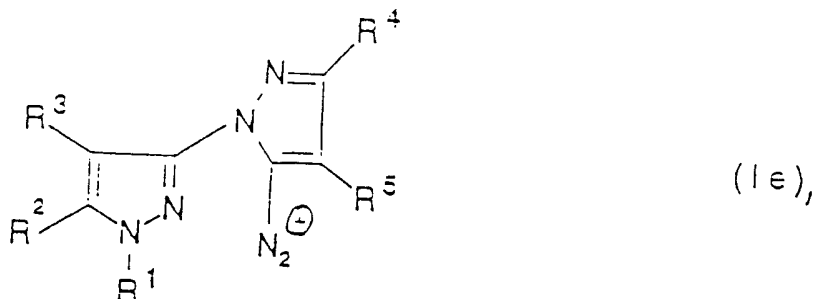


В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^{10} имат значенията дадени в обща формула I, се обработва с реагент на Lawesson, или когато R^3 е $-OR^{16}$,

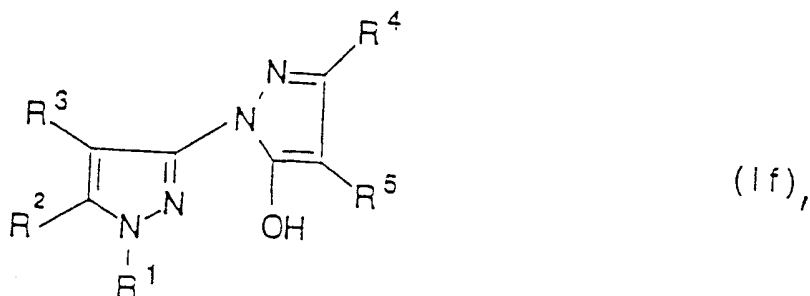
E) съединение с обща формула Id



В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, от начало се диазотира за да се получи съединение с формула Ie



В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, и след това се загрява за да се получи съединение с формула If

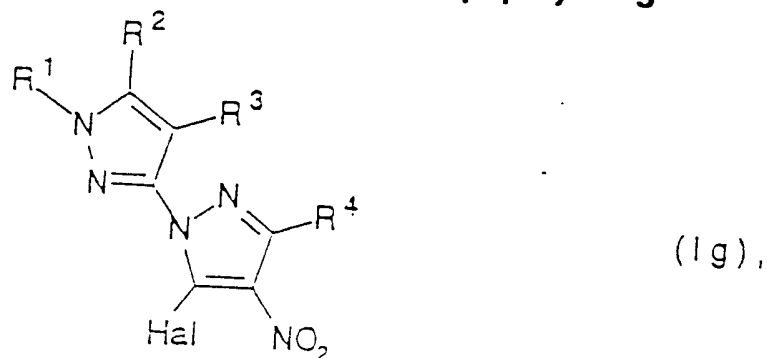


В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, което след това взаимодейства със съединение с обща формула IV



В която R^{16} има значението дадено в обща формула I, и Q е отцепваща се група, или когато R^5 е нитро и R^6 е $-SR^{17}$,

F) съединение с обща формула Ig

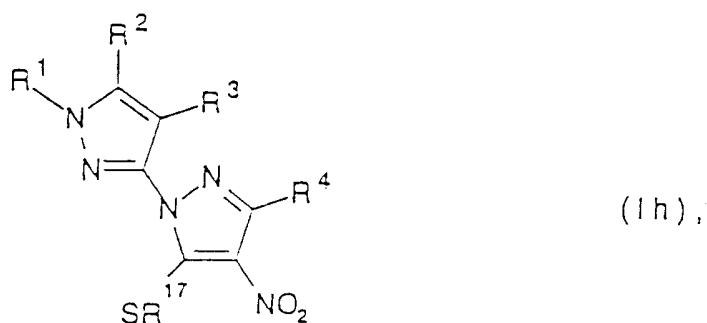


В която R^1 , R^2 , R^3 , и R^4 имат значенията дадени в обща формула I, и Hal е халоген взаимодейства с нуклеофил с обща формула V



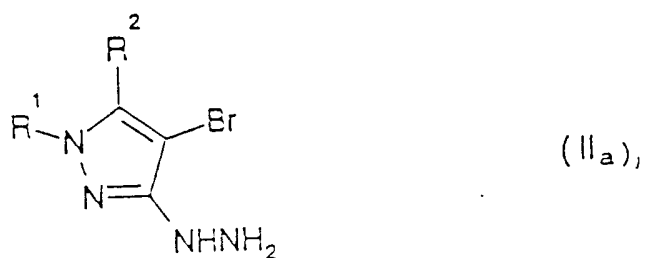
В която R^{17} има значението дадено в обща формула I, или когато R^5 е нитро и R^6 е $-S(O)_nR^{17}$, в която n е 1 или 2,

G) съединение с обща формула Ih

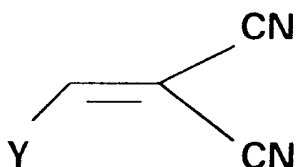


В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^{17} имат значенията дадени в обща формула I, се подлага на стъпаловидно окисляване с m-хлорпербензоена киселина, или когато R^5 е циано

Н) съединение с обща формула IIa

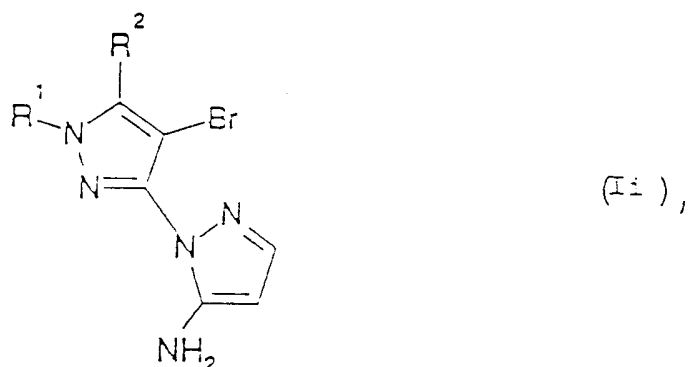


В която R^1 , и R^2 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства със съединение с обща формула IIIc



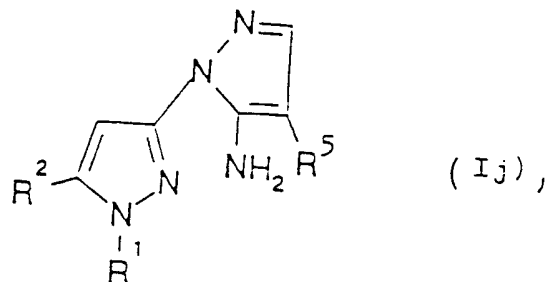
В която Y е C_1 - C_6 -алкокси, хидрокси или халоген или когато R^5 е нитро група,

І) съединение с обща формула II



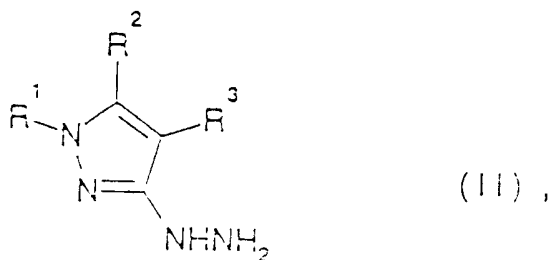
В която R^1 и R^2 имат значенията дадени в обща формула I, се нитрира по известен начин, или

J) съединение с обща формула Ij

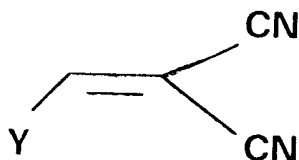


В която R^1 , R^2 , и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, се бромира по известен начин, или когато R^5 е халоген,

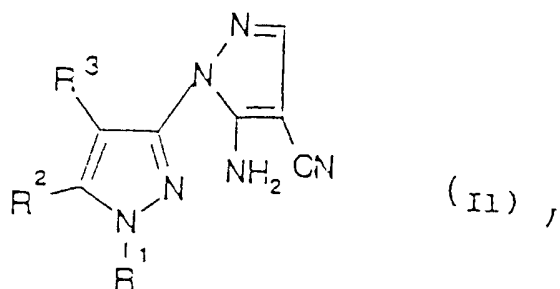
K) съединение с обща формула II



В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства със съединение с обща формула IIIc

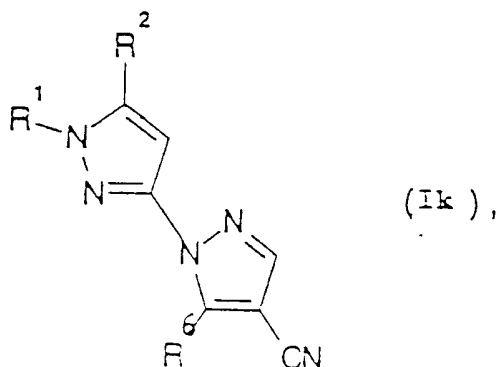


В която Y' е C_1 - C_6 -алкокси, диметиламино или халоген, отначало се получава съединение с формула IL



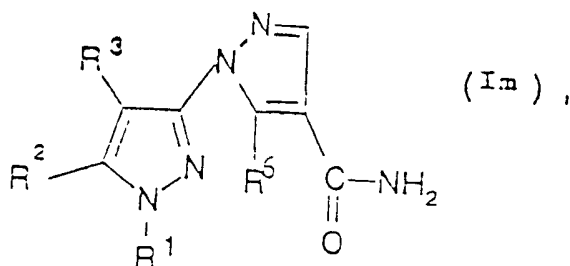
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, и това съединение след това се диазотира по известен начин с натриев нитрит и се превръща в съответния халид, или

L) съединение с обща формула Ik



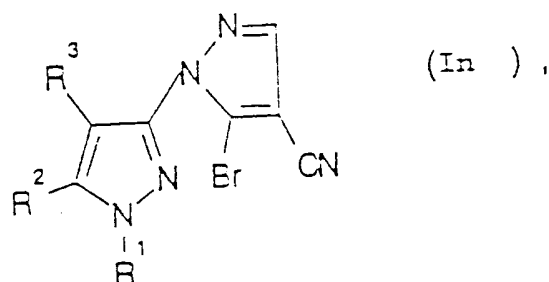
В която R^1 , R^2 , и R^6 имат значенията дадени в обща формула I, се обработва с халогениращ агент, или

M) съединение с обща формула Im



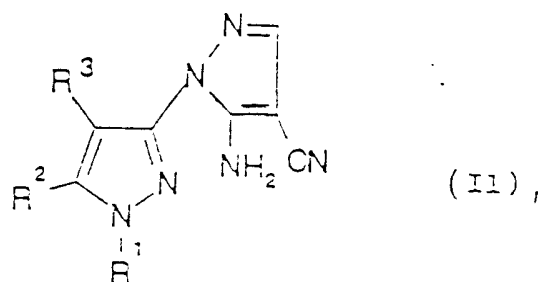
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, и R^6 е C_1 - C_4 -алкил (по желание заместен с един или повече халогени) или е C_2 - C_8 -алкил, прекъснат с един или повече кислородни атоми, се превръща по известен начин в нитрил с обща формула I, или когато R^6 е $-NR^{11}R^{12}$,

N) съединение с обща формула In



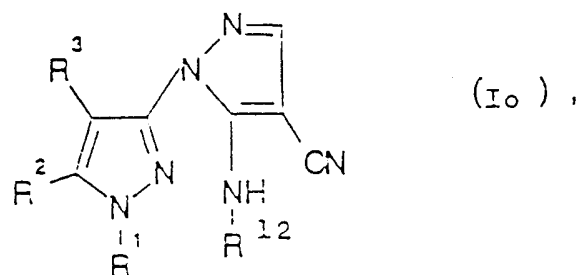
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с амин в разтворител или когато R^6 е $-NR^{11}R^{12}$ в която R^{11} е водород, а R^{12} е C_1 - C_6 -алкил,

O) съединение с обща формула IL



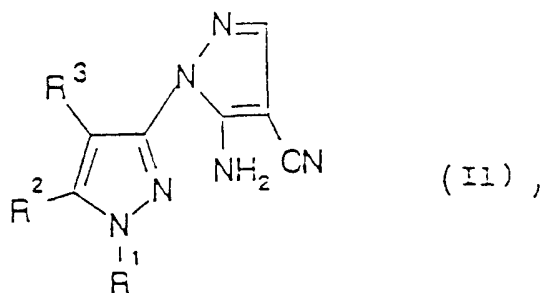
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с триалкилов орто естер и след това се редуцира или

P) съединение с обща формула Io



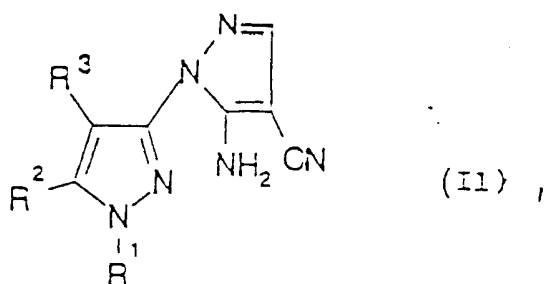
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, а R^{12} е C_1 - C_6 -алкил взаимодейства с основа и алкилиращ агент или кисел хлорид, или когато R^6 е $-NR^{11}R^{12}$ в която R^{11} и R^{12} са C_1 - C_6 -алкил,

Q) съединение с обща формула IL



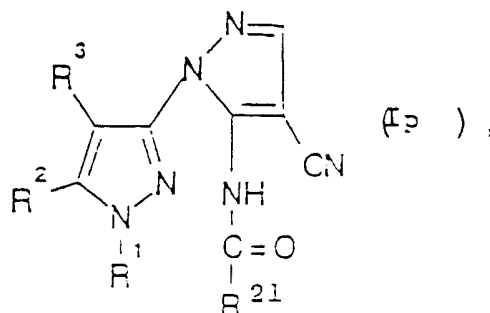
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с приблизително 2 мола основа и 2 мола подходящ алкилиращ агент, или

R) съединение с обща формула IL



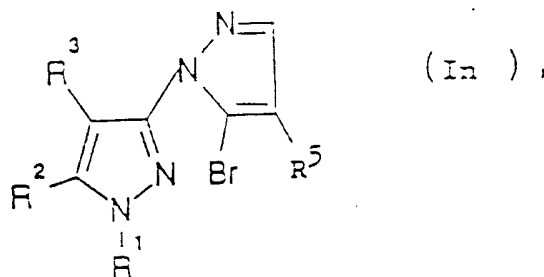
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с или без основа в подходящ кисел хлорид, или

S) съединение с обща формула Ip



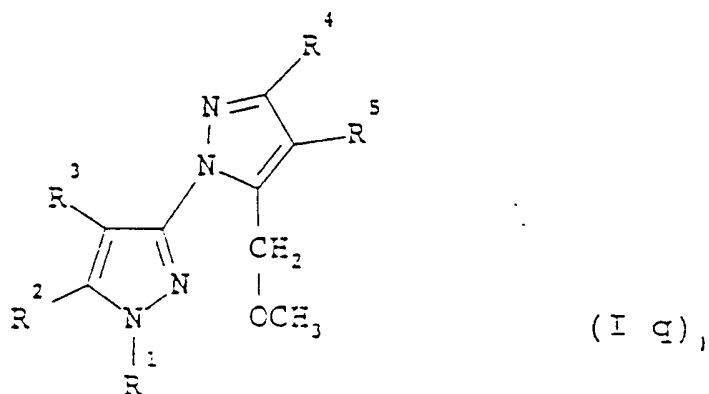
В която R^1 , R^2 , R^3 и R^{21} имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с основа и подходящ алкилиращ агент, или

T) съединение с обща формула In



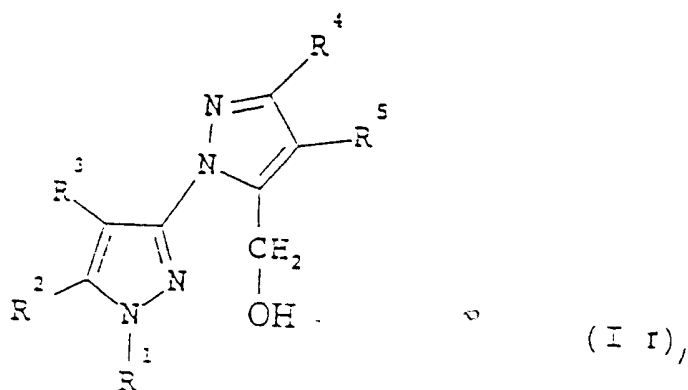
В която R^1 , R^2 , и R^3 имат значенията дадени в обща формула I, а R^5 е циано или нитро група, взаимодейства с кислород, азот, сяра или въглероден нуклеофил, или когато R^6 е заместен метил

U) съединение с обща формула Iq



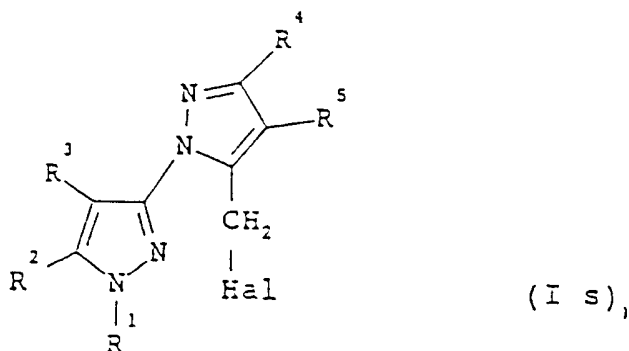
В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с Lewis-ова киселина, или

V) съединение с обща формула Ir



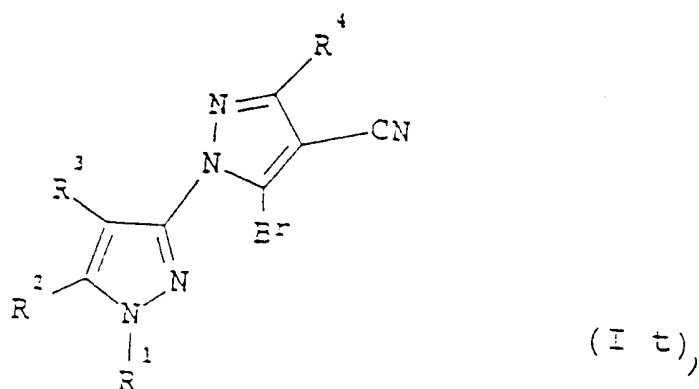
В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с халогениращ агент, или

W) съединение с обща формула Is



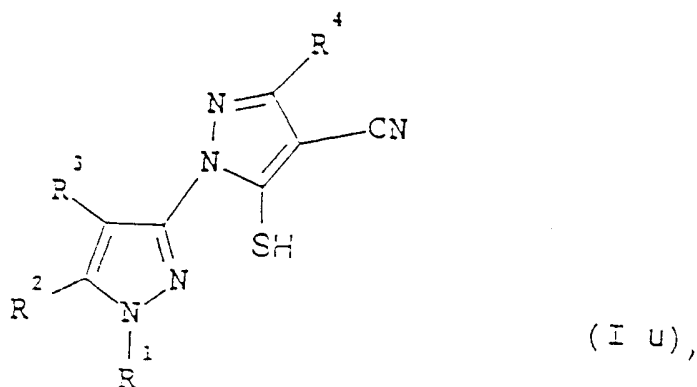
В която R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с кислород, азот, сяра или въглероден нуклеофил, или когато R^6 е мерканто група

X) съединение с обща формула It



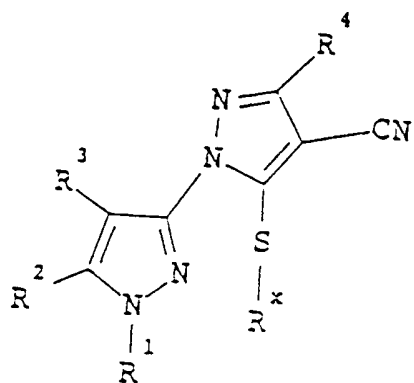
В която R^1 , R^2 , R^3 , и R^4 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с натриев кисел сулфид, или

Y) съединение с обща формула Iu



В която R^1 , R^2 , R^3 , и R^4 имат значенията дадени в обща формула I, взаимодейства с подходящ алкилиращ агент, или

Z) съединение с обща формула Iv



(Iv),

В която R¹, R², R³, и R⁴ имат значенията дадени в обща формула I, и R^x е C₁-C₄-алкил, се окислява на етапи.