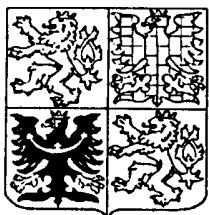


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 22.08.94

(32) 31.08.93

(31) 93/114809

(33) US

(40) 17.05.95

(21) 2016-94

(13) A3

6(51)

C 07 D 409/04

C 07 D 405/04

A 01 N 43/36

A 01 N 43/08

A 01 N 43/10

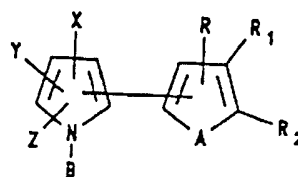
A 01 N 43/12

(71) American Cyanamid Company, Wayne, NJ, US;

(72) Addor Roger Williams, Pennington, NJ, US;
Furch III Joseph Augustus, Lawrenceville, NJ, US;
Duncan Laurelee Ann, East Windsor, NJ, US;
Siddens Jack Kenneth, Des Moines, IA, US;

(54) Thienyl- a furylpyrroly, způsob hubení hmyzu
a roztočů a způsob ochrany rostoucích rostlin
pomocí těchto látek a insekticidní a akaricidní
prostředky na bázi těchto látek

(57) Řešení se týká thienyl- a furylpyrrolů, obecného vzorce I,
způsobu hubení hmyzu a roztočů a způsobu ochrany rostou-
cích rostlin pomocí těchto látek a insekticidních a akari-
cidních prostředků na bázi těchto látek.



(I)

Thienyl- a furylpyrroly, způsobují hubení hmyzu a roztočů a způsob ochrany rostoucích rostlin pomocí těchto látek a insekticidní a akaricidní prostředky na bázi těchto látek

Oblast techniky

Vynález se týká thienyl- a furylpyrrolových sloučenin, které jsou užitečné při hubení hmyzu a roztočů. Dále se vynález týká pesticidních prostředků na bázi těchto sloučenin a jejich použití při ochraně rostlin před napadením hmyzem a roztoči.

Dosavadní stav techniky

Hmyz a roztoči ničí rostoucí a sklizené plodiny. V samotných USA musí agronomické plodiny čelit tisícům druhů hmyzu a roztočů. Zejména *Heliothis virescens*, *Spodoptera eridania* a sviluška *Tetranychus urticae* dokážou způsobit plodinám obrovské škody.

Heliothis virescens je příčinou obrovských ekonomických ztrát u agronomických plodin. Poškozuje zejména bavlník tím, že se živí zelenými tobolkami. Potlačování *Heliothis virescens* je komplikováno jeho odolností vůči mnohým běžným insekticidům, včetně organofosfátů, karbamátů a pyrethroidů. Také larvy *Heliothis virescens* se obtížně hubí obvykle dostupnými insekticidy, pokud již dosáhnou stádia třetího instaru.

Sviluška *Tetranychus urticae* napadá mnohé druhy rostlin, například maliník, tím, že odstraňuje z listů šťávu. Při těžkém zamoření maliníku dochází k zakrnutí lodyh a listů. Při takovém těžkém zamoření jsou poškozeny lodyhy nesoucí ovoce, což má za následek snížení výtěžku a kvality ovoce.

Přes existenci mnoha obchodně dostupných insekticidů a akaricidů stále dochází k poškozování plodin a to jak rostoucích, tak sklizených, hmyzem a roztoči. Z toho důvodu pokračuje výzkum zaměřený na získání nových a ještě účinnějších insekticidů a akaricidů.

Je známo, že určité pyrrolové sloučeniny vykazují akaricidní, fungicidní, insekticidní a/nebo protizánětlivou účinnost (viz například US patenty č. 4 267 184, 5 010 098, 5 102 904, 5 157 047, 5 162 308, 5 306 827, 5 286 741, 5 286 742 a 5 286 743, japonskou patentovou přihlášku JP-85-40874, podanou 1. 3. 1985, evropskou patentovou přihlášku EP-111452-A1, podanou 20. 6. 1984 a N. Ono et al., Journal of Heterocyclic Chemistry, 28, str. 2053 až 2055 (1991). Žádný z pyrrolů, které jsou popsány v těchto patentech, patentových přihláškách a publikacích, však nespadá do rozsahu tohoto vynálezu.

Úkolem tohoto vynálezu je tedy vyvinout sloučeniny, které by byly vysoce účinné při potlačování hmyzu a roztočů.

Dalším úkolem vynálezu je vyvinout způsob potlačování hmyzu a roztočů.

Ještě dalším úkolem tohoto vynálezu je vyvinout způsob ochrany rostoucích plodin před napadením hmyzem a roztoči.

Tyto a další úkoly tohoto vynálezu jsou zřejmé z následujícího podrobného popisu.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou thienyl- a furylpyrrolové sloučeniny, které jsou užitečné jako insekticidní

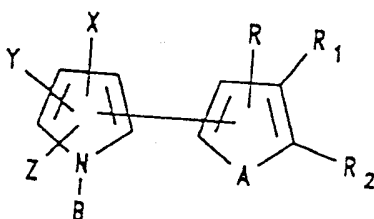
a akaricidní činidla a lze jich použít pro hubení hmyzu a roztočů a pro ochranu rostlin před napadením těmito organismy.

Předmětem vynálezu jsou také insekticidní a akaricidní prostředky obsahující tyto thienyl- a furylpyrrolové sloučeniny.

Dále je předmětem vynálezu způsob hubení hmyzu a roztočů, jehož podstata spočívá v tom, že se tento hmyz a roztoči, místo na němž se vyskytují, jejich zdroj potravy nebo jejich habitat uvede do styku s insekticidně nebo akaricidně účinným množstvím thienyl- nebo furylpyrrolových sloučenin podle vynálezu.

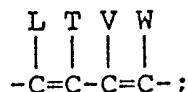
Dále je předmětem vynálezu také způsob ochrany rostoucích rostlin před napadením hmyzem a roztoči, jehož podstata spočívá v tom, že se na listy těchto rostlin nebo na půdu nebo do vody, v níž rostliny rostou, aplikuje insekticidně nebo akaricidně účinné množství thienyl- nebo furylpyrrolových sloučenin podle vynálezu.

Thienyl- nebo furylpyrrolové sloučeniny podle vynálezu lze charakterizovat obecným vzorcem I



kde

R , R_1 a R_2 nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, nitroskupinu nebo aldehydickou skupinu nebo R_1 a R_2 dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R_1R_2 představuje strukturu obecného vzorce



L , T , V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu;

A představuje atom kyslíku nebo atom síry;

X představuje kyanoskupinu, nitroskupinu, halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, skupinu vzorce $S(O)_mCF_2R_3$ nebo $C(S)NR_4R_5$;

R_3 představuje atom vodíku, fluoru, chloru nebo bromu, difluormethylskupinu, dichlormethylskupinu, fluorchlormethylskupinu, trifluormethylskupinu nebo trichlormethylskupinu;

m představuje celé číslo s hodnotou 0, 1 nebo 2;

R_4 a R_5 nezávisle představuje vždy atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu

nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;

Y představuje atom vodíku, atom halogenu, halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, skupinu vzorce $S(O)_mCF_2R_3$, kyanoskupinu nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;

Z představuje atom vodíku, atom halogenu nebo halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;

B představuje zbytek R_6 , OR_6 nebo kyanoskupinu;

R_6 představuje atom vodíku, zbytek vzorce $C(O)R_7$, $CHR_8NHC(O)R_9$, CH_2SQ nebo $CHR_{10}OC(O)(CR_{11}R_{12})_nQ_1$, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu, jednou trialkylsilylskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylových zbytků, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou nebo dvěma alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují 1 až 3 atomy halogenu, jednou alkylthioskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou fenylskupinou, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou fenoxyskupinou, která jako substituenty

popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou benzyloxyskupinou, která jako substituenty fenylového kruhu popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, jednou alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atomy uhlíku v alkenylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, jednou fenylkarbonyloxyskupinou, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, nebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo jednou benzylníkarbonyloxyskupinou, která jako substituenty fenylového kruhu popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, dále R_6 představuje alkenylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu nebo jednou fenylskupinou nebo alkenylskupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu nebo jednou fenylskupinou;

R_7 představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, z nichž každá je popřípadě substituována 1 až 3 atomy

halogenu, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou nebo dvěma alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují 1 až 3 atomy halogenu, jednou alkylthioskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou fenylskupinou, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou fenoxyskupinou, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou benzyloxyskupinou, která jako substituenty fenylového kruhu popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, jednou alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atomy uhlíku v alkenylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, jednou fenylkarbonyloxyskupinou, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo jednou benzyloxykarbonylskupinou, která jako substituenty fenylového kruhu popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, dále R_7 představuje alkenylskupinu se 2 až 6 atomy

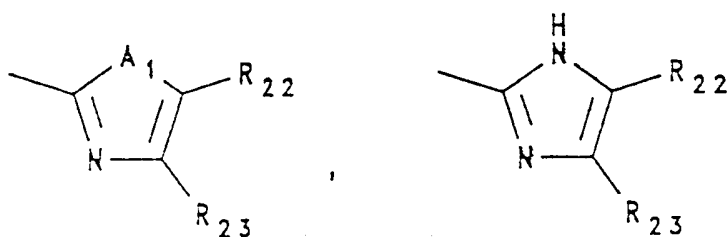
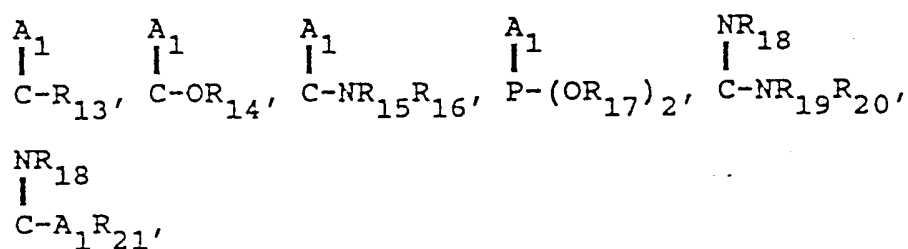
uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu nebo jednou fenylskupinou nebo alkynylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu nebo jednou fenylskupinou, fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, fenoxyskupinami, alkylthioskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylových zbytků, alkylsulfinylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfonylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinami, nitroskupinami nebo trifluormethylskupinami, fenoxyskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylových zbytků, alkylsulfinylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfonylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinami, nitroskupinami nebo trifluormethylskupinami, 1- nebo 2-naftylskupinu, 2-, 3- nebo 4-pyridylskupinu, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu nebo alkenyloxyskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu;

R₈

představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_9 představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu, fenylskupinu, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu, kyano-skupinami, nitroskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo trifluormethylskupinami, 2- nebo 3-thienylskupinu nebo 2- nebo 3-furylskupinu;

Q představuje skupinu vzorce



kyanoskupinu, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, kyanoskupinami nebo fenylskupinami nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinami, nitroskupinami, trifluormethylskupinami nebo skupinami vzorce $NR_{24}R_{25}$;

A_1 představuje atom kyslíku nebo atom síry;

R_{13} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu;

- R_{14} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;
- R_{15} a R_{16} nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo oba dohromady, spolu s atomem uhlíku, k němuž jsou připojeny, představují pěti až sedmičlenný kruh;
- R_{17} představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;
- R_{18} představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo R_{18} , společně buď s R_{19} nebo R_{21} a atomy, k nimž jsou tyto zbytky připojeny, představuje pěti až sedmičlenný kruh, který je popřípadě substituován jednou nebo dvěma alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku;
- R_{19} a R_{20} nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;
- R_{21} představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo společně s R_{18} a atomy, k nimž jsou tyto zbytky připojeny, představuje pěti až sedmičlenný kruh, který je popřípadě substituován jednou nebo dvěma alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku;
- R_{22} a R_{23} nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo oba dohromady vytvářejí kruh, v němž $R_{22}R_{23}$ představuje zbytek vzorce $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$;
- R_{24} a R_{25} nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;
- R_{10} představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_{11} a R_{12} nezávisle představuje vždy atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkylthioskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo R_{11} a R_{12} dohromady, spolu s atomem, k němuž jsou připojeny, představují cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jednou až třemi alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylskupinami se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinami, nebo R_{11} nebo R_{12} , spolu se zbytkem R_{26} a atomy, k nimž jsou tyto zbytky připojeny, představují čtyř až sedmičlenný heterocyklický kruh;

n představuje celé číslo s hodnotou 0, 1, 2, 3 nebo 4;

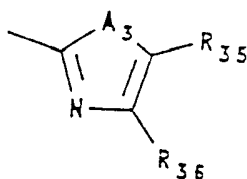
Q_1 představuje zbytek vzorce A_2R_{26} , $O=P-(OR_{27})_2$, $NR_{28}R_{29}$, $CR_{30}R_{31}C(O)R_{32}$ nebo cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jednou nebo více alkylskupinami s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinami se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinami, přičemž tyto fenylskupiny jsou popřípadě substituovány jedním nebo více atomy

halogenu, nitroskupinami, kyānoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou jeden nebo více atomů halogenu;

A_2 představuje atom kyslíku nebo zbytek vzorce $S(O)_p$;

p představuje celé číslo s hodnotou 0, 1 nebo 2;

R_{26} představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkynylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, fenylyskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyānoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou jeden nebo více atomů halogenu, skupinu vzorce $C(O)R_{33}$, za předpokladu, že p je číslo 0, skupinu vzorce $C(O)R_{34}$, za předpokladu že p je číslo 0, skupinu vzorce $(CH_2CH_2O)_qR_{33}$ nebo



nebo R_{26} společně buď s R_{11} nebo R_{12} a atomy, k nimž jsou tyto zbytky připojeny, představují čtyř až sedmičlenný heterocyklický kruh;

A_3 představuje atom kyslíku nebo atom síry;

- R_{33} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkynylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu;
- q představuje celé číslo s hodnotou 1, 2 nebo 3;
- R_{34} představuje zbytek vzorce OR_{37} nebo $NR_{38}R_{39}$;
- R_{37} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu;
- R_{38} a R_{39} nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;
- R_{35} a R_{36} nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo oba dohromady mohou vytvářet kruh, v němž $R_{35}R_{36}$ představuje zbytek vzorce $-CH=CH-CH=CH-$;
- R_{27} představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_{28} představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkynylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo R_{28} , spolu buď s R_{11} nebo R_{12} a atomy, k nimž jsou tyto zbytky připojeny, představuje čtyř až sedmičlenný heterocyklický kruh;

R_{29} představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkynylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu, skupinu vzorce $C(A_4)R_{40}$, kyanoskupinu, skupinu vzorce SO_2R_{41} nebo $C(O)CHR_{42}NHR_{43}$;

A_4 představuje atom kyslíku nebo atom síry;

R_{40} představuje zbytek vzorce OR_{44} , CO_2R_{44} nebo $NR_{45}R_{46}$, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním až třemi atomy halogenu, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkynylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována

jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu;

R₄₄ představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jednou fenylskupinou nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu;

R₄₅ a R₄₆ nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R₄₁ představuje skupinu vzorce NR₄₇R₄₈, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkynylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu;

R₄₇ a R₄₈ nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

- R₄₂ představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jednou hydroxyskupinou, jednou skupinou SR₄₉, jednou skupinou C(O)NH₂, jednou aminoskupinou, jednou skupinou NHC(=NH)NH₂, jednou káboxyskupinou, jednou fenylskupinou, která jako případný substituent nese jednu hydroxyskupinu, jednou 3-indolylskupinou nebo jednou 4-imidazolylskupinou;
- R₄₉ představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;
- R₄₃ představuje zbytek vzorce C(A₄)R₅₀;
- R₅₀ představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkoxyalkylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkylthioskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu, skupinu vzorce OR₄₄, CO₂R₄₄ nebo NR₄₅R₄₆;
- R₃₀ a R₃₁ nezávisle představuje vždy atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkoxyskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkylthioskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním

nebo více atomy halogenu, fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo R_{30} a R_{31} dohromady, spolu s atomem, k němuž jsou připojeny, představují cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jednou až třemi alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylskupinami se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinami;

R_{32} představuje zbytek vzorce OR_{51} , $NR_{47}R_{48}$, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu; a

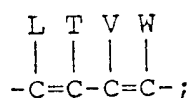
R_{51} představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;

příčemž, když A představuje atom síry, X představuje skupinu vzorce $S(O)_mCF_2R_3$ a Z představuje atom vodíku, potom Y představuje atom vodíku, atom halogenu, halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, skupinu vzorce $S(O)_mCF_2R_3$ nebo kyanoskupinu a přičemž dále, když je pyrrolový kruh substituován vodíkem na každém z pyrrolových atomů uhlíku přiléhajících ke kruhovému atomu dusíku, potom X nepředstavuje kyanoskupinu nebo nitroskupinu.

Thienyl- a furylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I jsou užitečné zejména při hubení *Heliothis virescens*, *Spodoptera eridania* a svilušky *Tetranychus urticae*.

Přednostními thienyl- a furylpyrrolovými sloučeninami obecného vzorce I podle tohoto vynálezu jsou sloučeniny, v nichž

R , R_1 a R_2 nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R_1 a R_2 dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R_1R_2 představuje strukturu obecného vzorce



L, T, V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu;

A představuje atom kyslíku nebo atom síry;

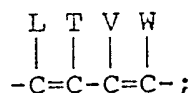
X představuje kyanoskupinu, nitroskupinu, halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, skupinu vzorce $S(O)_mCF_2R_3$ nebo $C(S)NR_4R_5$;

- R_3 představuje atom vodíku, fluoru, chloru nebo bromu, difluormethylskupinu, dichlormethylskupinu, fluor-chlormethylskupinu, trifluormethylskupinu nebo trichlormethylskupinu;
- m představuje celé číslo s hodnotou 0, 1 nebo 2;
- R_4 a R_5 nezávisle představuje vždy atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu nebo fenylyskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;
- Y představuje atom vodíku, atom halogenu, halogen-alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, skupinu vzorce $S(O)_mCF_2R_3$, kyanoskupinu nebo fenylyskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;
- Z představuje atom vodíku, atom halogenu nebo halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;
- B představuje zbytek R_6 nebo kyanoskupinu;

- R_6 představuje atom vodíku, zbytek vzorce $C(O)R_7$ nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu, jednou kyanoskupinou, jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, jednou fenylkarbonyloxyskupinou nebo jednou benzylkarbonyloxyskupinou; a
- R_7 představuje fenylskupinu, která jako substituenty popřípadě obsahuje jeden nebo více atomů halogenu, alkylskupin s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupin s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupin, nitroskupin nebo trifluormethylskupin.

Jinou skupinu přednostních insekticidně a akaricidně účinných thienyl- a furylpyrrolových sloučenin obecného vzorce I podle tohoto vynálezu tvoří sloučeniny, v nichž

R , R_1 a R_2 nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R_1 a R_2 dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R_1R_2 představuje strukturu obecného vzorce



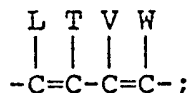
L , T , V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu;

A představuje atom kyslíku nebo atom síry;

- X představuje kyanoskupinu, nitroskupinu nebo halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;
- Y představuje atom vodíku, atom halogenu, halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;
- Z představuje atom vodíku, atom halogenu nebo halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;
- B představuje zbytek R_6 nebo kyanoskupinu;
- R_6 představuje atom vodíku, zbytek vzorce $C(O)R_7$ nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu, jednou kyanoskupinou, jednou alkoxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, jednou fenylkarbonyloxyskupinou nebo jednou benzylkarbonyloxyskupinou; a
- R_7 představuje fenylskupinu, která jako substituenty popřípadě obsahuje jeden nebo více atomů halogenu, alkylskupin s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupin s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupin, nitroskupin nebo trifluormethylskupin.

Větší přednost se dává thienyl- a furylpyrrolovým sloučeninám obecného vzorce I podle tohoto vynálezu, v nichž

R , R_1 a R_2 nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R_1 a R_2 dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R_1R_2 představuje strukturu obecného vzorce



L , T , V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu;

A představuje atom kyslíku nebo atom síry;

X představuje kyanoskupinu, nitroskupinu nebo halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;

Y představuje atom vodíku, atom halogenu, halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;

Z představuje atom halogenu nebo halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;

B představuje zbytek R_6 nebo kyanoskupinu;

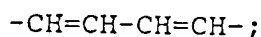
R_6 představuje atom vodíku, zbytek vzorce $C(O)R_7$ nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu,

jednou kyanoskupinou, jednou alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, jednou fenyلكarbonyloxyskupinou nebo jednou benzylkarbonyloxyskupinou; a

R₇ představuje fenylskupinu, která jako substituenty popřípadě obsahuje jeden nebo více atomů halogenu, alkylskupin s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupin s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupin, nitroskupin nebo trifluormethylskupin.

Jinou skupinu insekticidně a akaricidně účinných sloučenin, kterým se dává větší přednost, tvoří thienyl- a furylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I podle tohoto vynálezu, v nichž

R, R₁ a R₂ nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R₁R₂ představuje strukturu obecného vzorce



A představuje atom kyslíku nebo atom síry;

X představuje kyanoskupinu nebo nitroskupinu;

Y představuje atom halogenu, trifluormethylskupinu, nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami

s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;

- Z představuje atom vodíku, atom halogenu nebo trifluormethylskupinu; a
- B představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je substituována jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

Největší přednost se z insekticidně a akaricidně účinných sloučenin obecného vzorce I dává sloučeninám, v nichž

R, R₁ a R₂ nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu;

A představuje atom kyslíku nebo atom síry;

X představuje kyanoskupinu nebo nitroskupinu;

Y představuje atom halogenu, trifluormethylskupinu, nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxykupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;

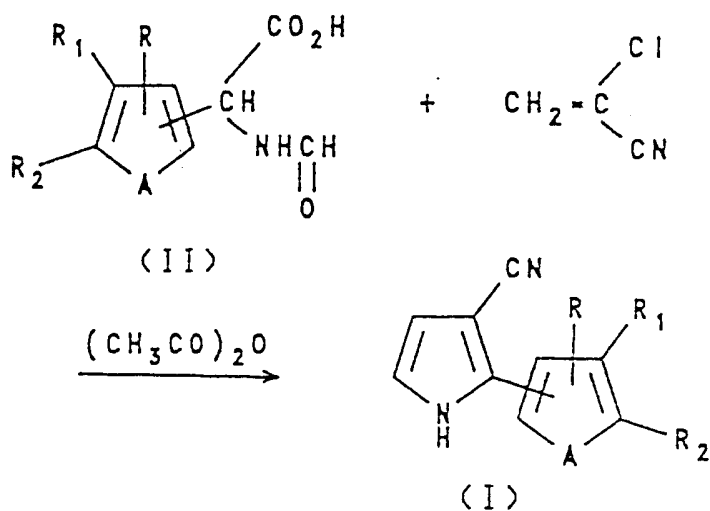
Z představuje trifluormethylskupinu; a

B představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je substituována jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

Jako příklady halogenů, které přicházejí v úvahu ve výše uvedených skupinách je možno uvést fluor, chlor, brom a jod. Pod pojmem "halogenalkylskupina s 1 až 6 atomy uhlíku" se rozumí alkylskupina s 1 až 6 atomy uhlíku, která je substituována jedním nebo více atomy halogenu.

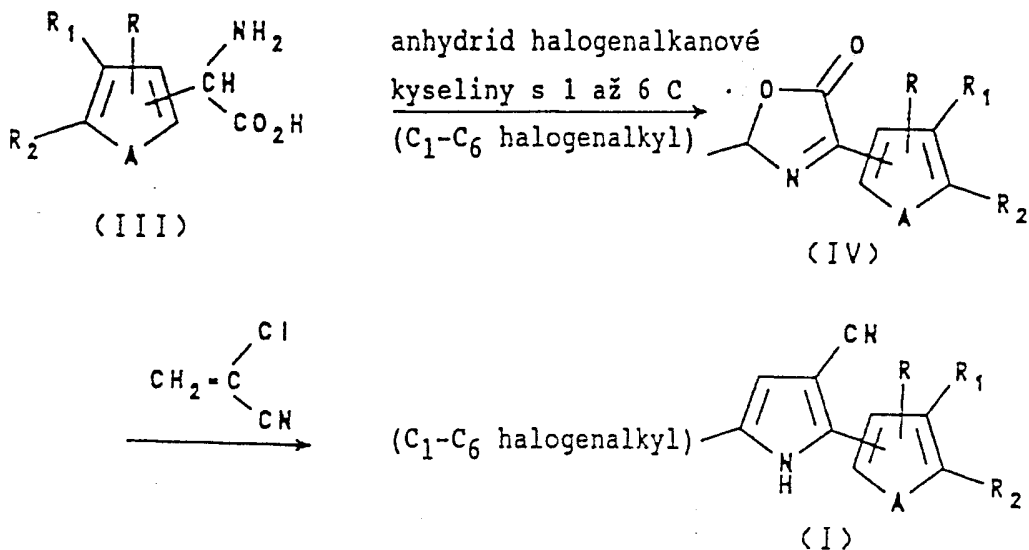
Thienyl- a furylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I, kde X představuje kyanoskupinu a Y, Z a B představují atomy vodíku, je možno připravovat reakcí N-formyl(thienyl nebo furyl)glycinu obecného vzorce II s 2-chlorakrylonitrilem a acetanhydridem způsobem popsáním v diagramu I.

D i a g r a m I



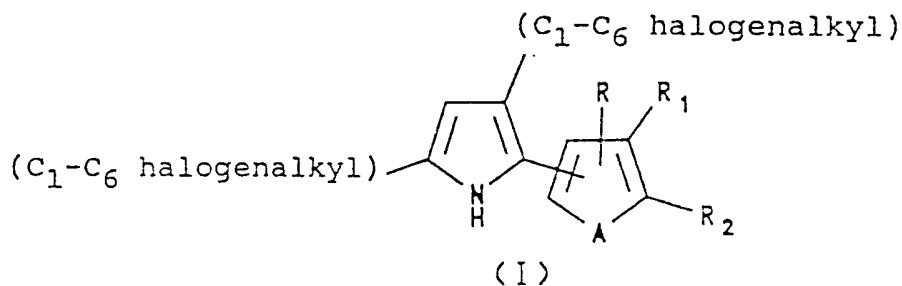
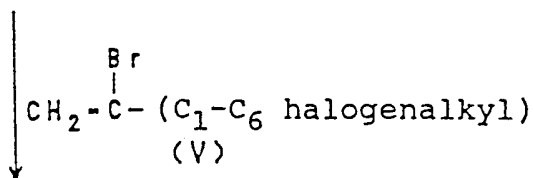
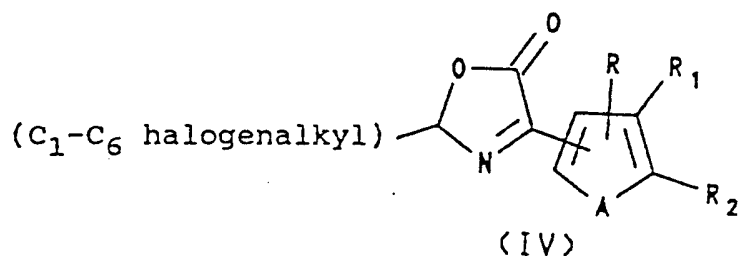
Některé sloučeniny obecného vzorce I, v nichž X představuje kyanoskupinu, Y představuje halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a Z a B znamenají atomy vodíku, je možno připravovat reakcí vhodně substituovaného thienyl- nebo furyl-glycinu obecného vzorce III s anhydridem halogenalkanové kyseliny s 1 až 6 atomy uhlíku. Přitom vznikne oxazolinonový meziprodukt obecného vzorce IV, který se potom podrobí reakci s 2-chlorakrylonitrilem způsobem znázorněným v diagramu II.

Diagram II



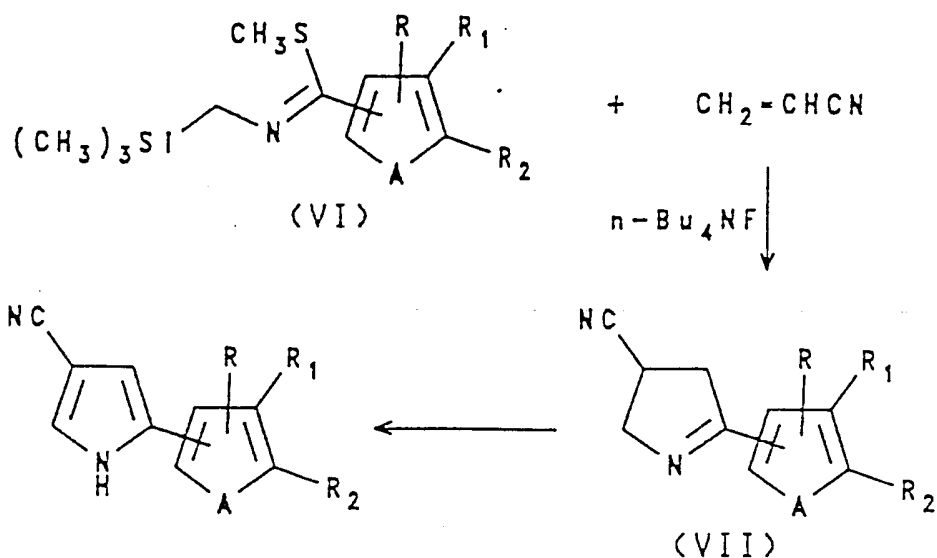
Sloučeniny obecného vzorce I, v nichž X a Y představuje vždy halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a Z a B představuje atom vodíku, je možno připravovat reakcí oxazolinonu obecného vzorce IV s bromalkenem obecného vzorce V způsobem znázorněným v diagramu III.

D i a g r a m I I I



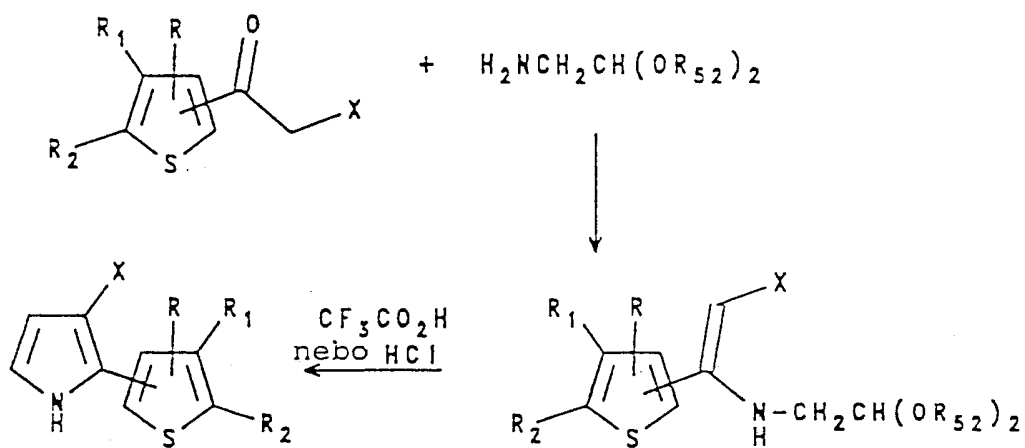
4-kyano-2-(thienyl nebo furyl)pyrrolové sloučeniny je možno připravovat reakcí akrylonitrilu s N-(trimethylsilyl)methyl-5-methyl-(thienyl nebo furyl)thioimidátem obecného vzorce VI za přítomnosti tetrabutylamoniumfluoridu. Touto reakcí vznikne intermediární 2-(thienyl nebo furyl)-1-pyrrolin-4-karbonitril obecného vzorce VII a tato látka se nechá reagovat s 2,3-dichlor-5,6-dikyano-1,4-benzochinonem a pyridinem způsobem znázorněným v diagramu IV.

Diagram IV



3-kyano nebo nitro-2-thienylpyrrolové sloučeniny je možno připravovat způsobem znázorněným v diagramu V.

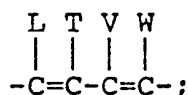
Diagram V



kde

R, R₁ a R₂ nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R₁ a R₂ dohromady,

spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R_1R_2 představuje strukturu obecného vzorce



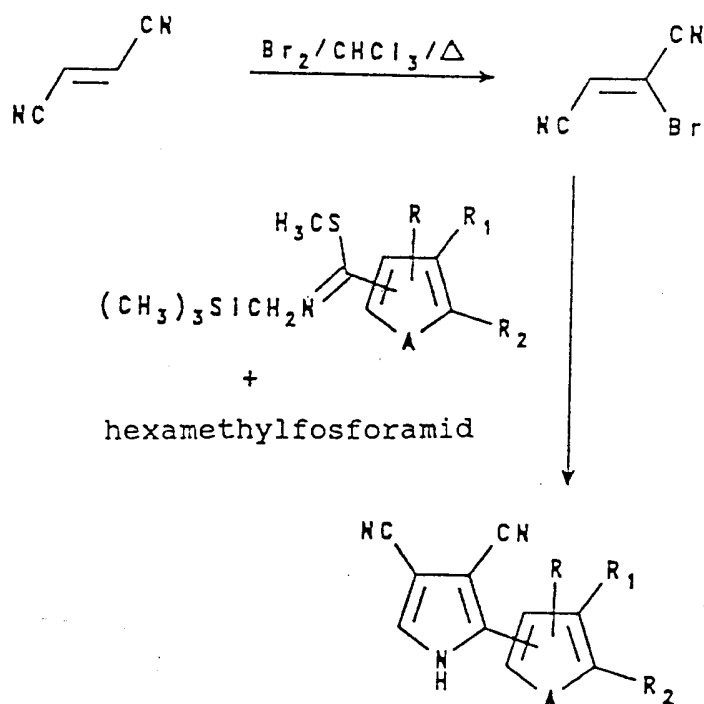
L, T, V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu;

X představuje kyanoskupinu nebo nitroskupinu; a

R_{52} představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

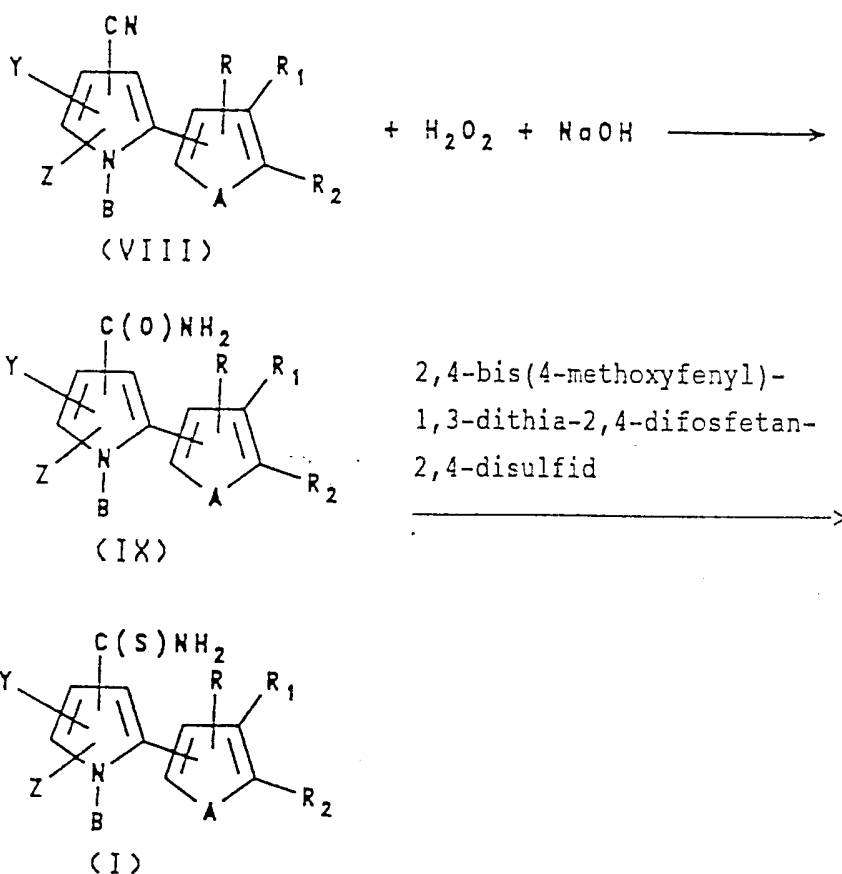
2-(thienyl nebo furyl)pyrrol-3,4-dikarbonitrilové sloučeniny je možno připravovat způsobem znázorněným v diagramu VI.

D i a g r a m V I



Sloučeniny obecného vzorce I, kde X představuje skupinu vzorce $C(S)NH_2$, je možno připravovat reakcí vhodně substituovaného (thienyl nebo furyl)pyrrolkarbonitrilu obecného vzorce VIII s nadbytkem peroxidu vodíku a hydroxidem sodným. Touto reakcí vznikne příslušným způsobem substituovaný (thienyl nebo furyl)pyrrolkarboxamid, tj. sloučenina obecného vzorce IX. Sloučenina obecného vzorce IX se potom nechá reagovat s reakčním činidlem, které je schopno zavést thioxoskupinu, jako je 2,4-bis(4-methoxyfenyl)-1,3-dithia-2,4-difosfetan-2,4-disulfid, způsobem znázorněným v diagramu VII.

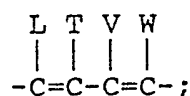
D i a g r a m V I I



kde

A, B, Y a Z mají význam uvedený výše u obecného vzorce I a

R, R₁ a R₂ nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R₁R₂ představuje strukturu obecného vzorce

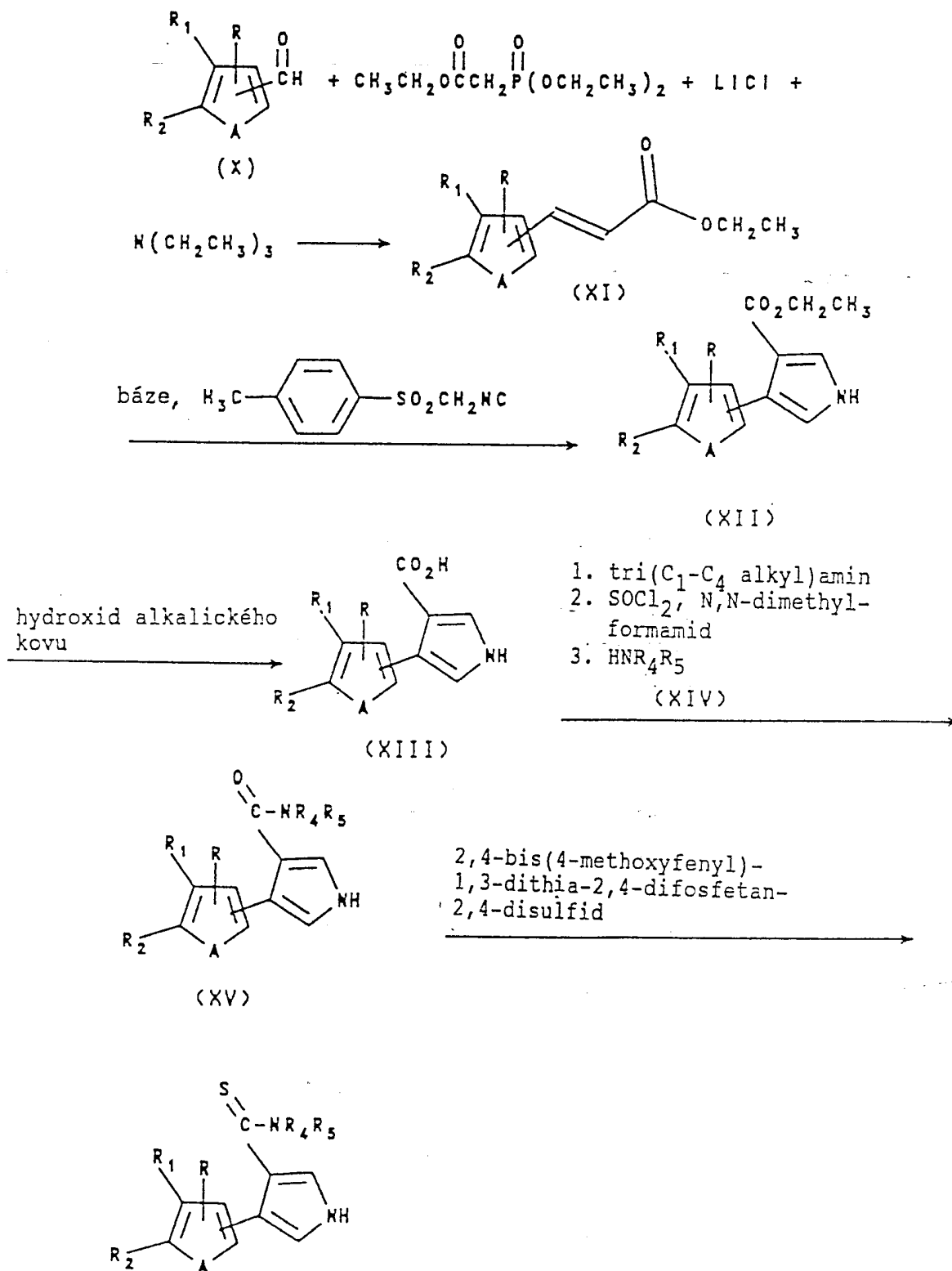


L, T, V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu.

4-(thienyl nebo furyl)pyrrol-3-thiokarboxamidové sloučeniny je možno připravovat reakcí příslušným způsobem substituovaného aldehydu obecného vzorce X s triethylfosfonoacetátem, chloridem lithným a triethylaminem, za vzniku esteru obecného vzorce XI. Tento ester se potom nechá reagovat se silnou bází, jako je natriumhydrid, a tosylmethylisokyanidem, za vzniku ethyl-4-(thienyl nebo furyl)pyrrol-3-karboxylátu obecného vzorce XII, který se hydrolyzuje hydroxidem alkalického kovu, jako hydroxidem draselným na 4-(thienyl nebo furyl)pyrrol-3-karboxylovou kyselinu obecného vzorce XIII. Karboxylová kyselina obecného vzorce XIII se nechá reagovat s trialkylaminem s 1 až 4 atomy uhlíku v každé z alkylových skupin, za vzniku první směsi. Tato první směs se nechá reagovat s thionylchloridem a N,N-dimethylformamidem za vzniku druhé směsi. Druhá směs se nechá reagovat s aminem obecného vzorce XIV za vzniku 4-(thienyl nebo furyl)pyrrol-3-karboxamidu obecného vzorce XV. Karboxamid obecného vzorce XV se nechá reagovat s reakčním činidlem, kterým lze zavést thioxoskupinu, jako je

2,4-bis(4-methoxyfenyl)-1,3-dithia-2,4-difosfetan-2,4-di-sulfid a tak se získá požadovaný 4-(thienyl nebo furyl)-pyrrol-3-thiokarboxamid. Výše uvedené reakce jsou znázorněny v diagramu VIII.

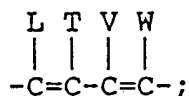
D i a g r a m V I I I



kde

A, R₄ a R₅ mají význam uvedený výše u obecného vzorce I a

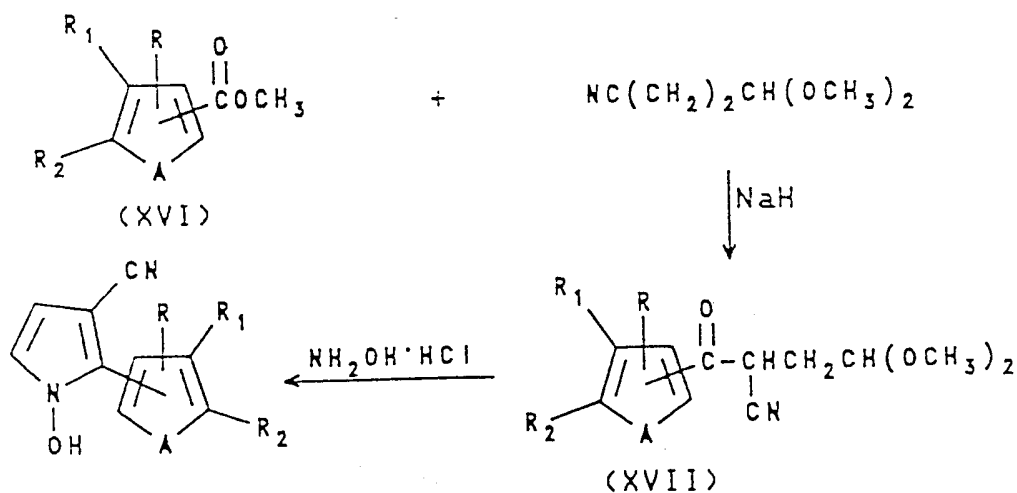
R, R₁ a R₂ nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R₁R₂ představuje strukturu obecného vzorce



L, T, V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu.

2-(thienyl a furyl)-1-hydroxypyrrol-3-karbonitrilové sloučeniny je možno připravovat reakcí esteru obecného vzorce XVI s acetalem kyanopropionaldehydu za přítomnosti natriumhydridu. Přitom vznikne acetal obecného vzorce XVII, který se podrobí reakci s hydrochloridem hydroxylaminu. Tato reakce je znázorněna v diagramu IX.

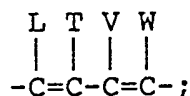
D i a g r a m I X



kde

A představuje atom kyslíku nebo atom síry;

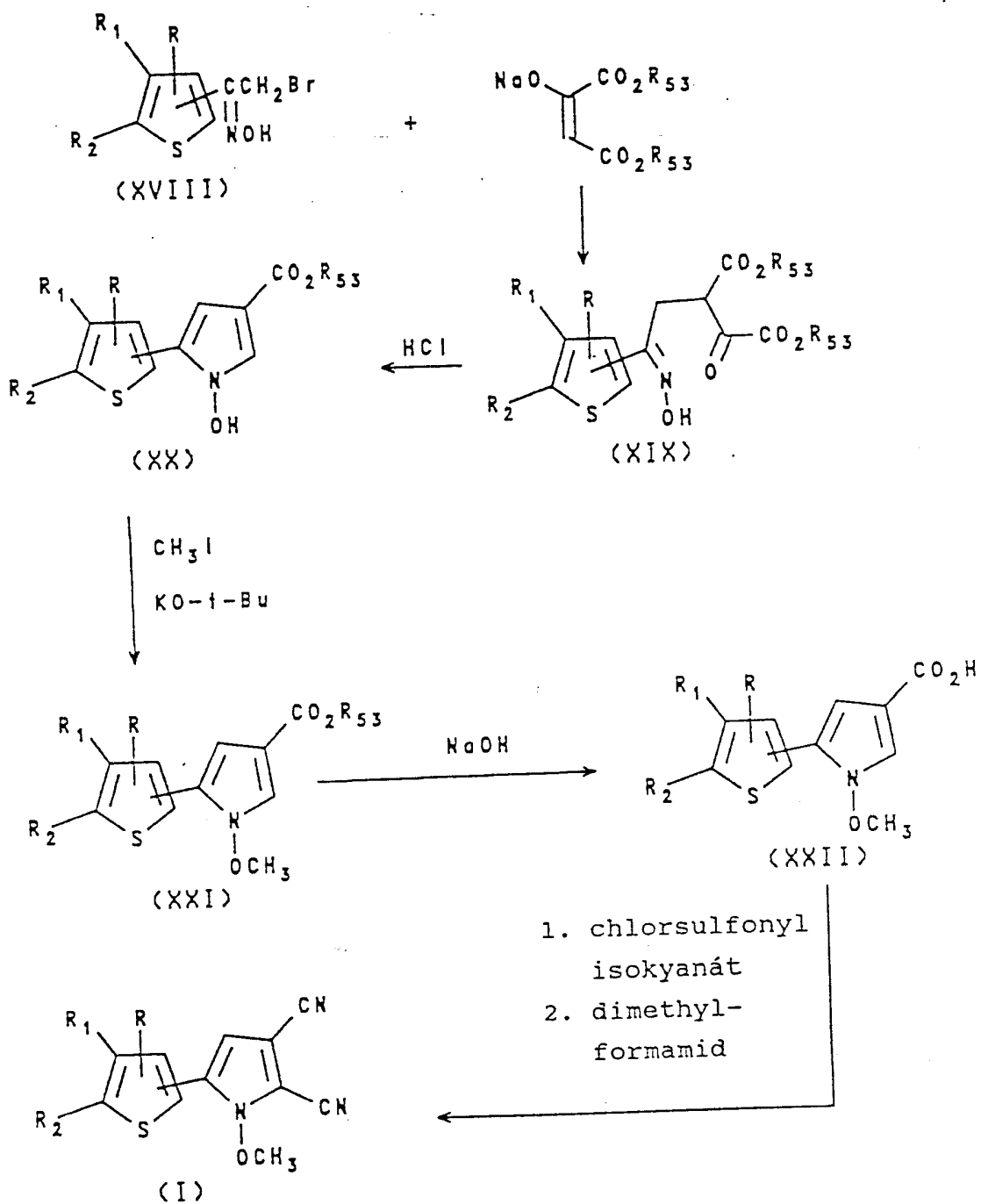
R, R₁ a R₂ nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R₁R₂ představuje strukturu obecného vzorce



L, T, V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu.

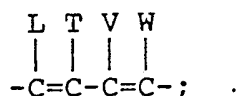
5-thienylpyrrol-2,3-dikarbonitrilové sloučeniny obecného vzorce I je možno připravovat reakcí oximu obecného vzorce XVIII s oxalacetátem sodným, za vzniku meziprojektu obecného vzorce XIX, který se nechá reagovat s kyselinou chlorovodíkovou za přítomnosti alkoholu. Touto reakcí vznikne 5-thienyl-1-hydroxypyrrol-3-karboxylát obecného vzorce XX, který se dále podrobí reakci s methyljodidem a terc.butoxidem draselným. Posledně uvedenou reakcí vznikne 5-thienyl-1-methoxypyrrol-3-karboxylát obecného vzorce XXI. Zmýdelněním karboxylátu obecného vzorce XXI se získá 5-thienyl-1-methoxypyrrol-3-karboxylová kyselina obecného vzorce XXII, která se podrobí reakci s chlorsulfonyliso-kyanátem a N,N-dimethylformamidem, za vzniku 5-thienylpyrrol-2,3-dikarbonitrilu obecného vzorce I. Výše uvedené reakce jsou znázorněny v diagramu X.

Diagram X



kde

R , R_1 a R_2 nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R_1 a R_2 dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R_1R_2 představuje strukturu obecného vzorce

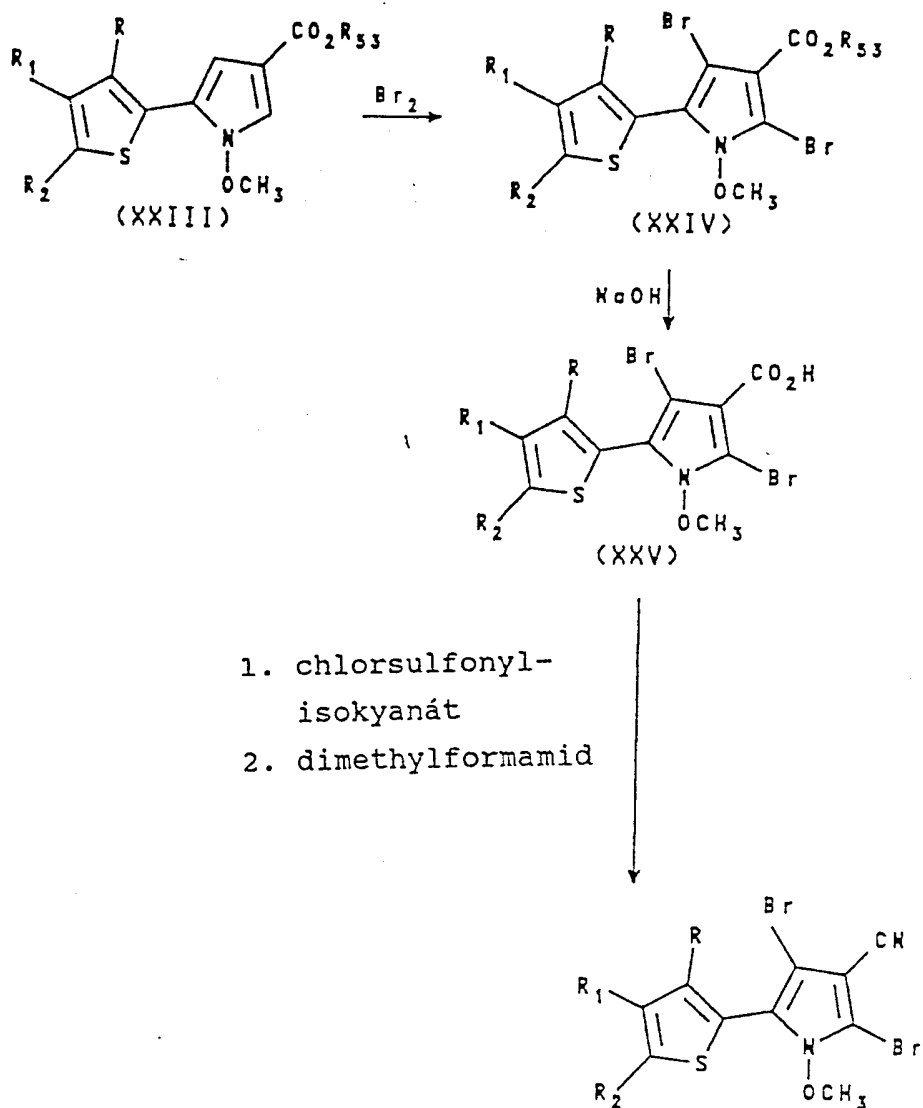


L , T , V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu; a

R_{53} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku.

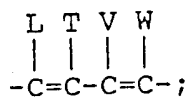
2,4-dibrom-5-(2-thienyl)-1-methoxypyrrol-3-karbonitrilové sloučeniny podle tohoto vynálezu se mohou připravovat reakcí 5-(2-thienyl)-1-methoxypyrrol-3-karboxylátu obecného vzorce XXIII s bromem, za vzniku 2,4-dibrom-5-(2-thienyl)-1-methoxypyrrol-3-karboxylátu obecného vzorce XXIV. Zmýdlením karboxylátu obecného vzorce XXIV se získá kyselina obecného vzorce XXV, která se nechá reagovat s chlorsulfonylisokyanátem a dimethylformamidem za vzniku požadovaného 2,4-dibrom-5-(2-thienyl)-1-methoxypyrrol-3-karbonitrilu. Výše uvedené reakce jsou znázorněny v diagramu XI.

Diagram XI

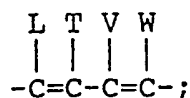


kde

R, R₁ a R₂ nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R₁R₂ představuje strukturu obecného vzorce



R_2 představuje atom halogenu nebo R_2 a R_1 dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R_1R_2 představuje strukturu obecného vzorce

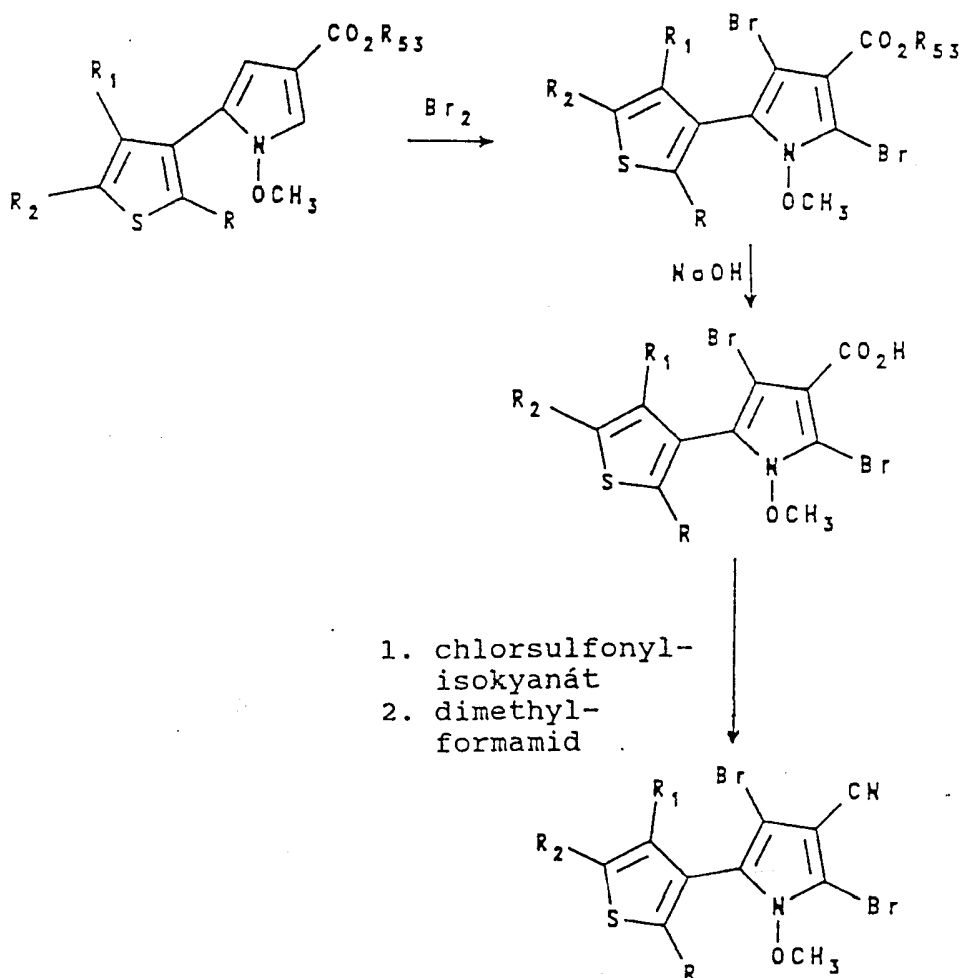


L, T, V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu; a

R_{53} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku.

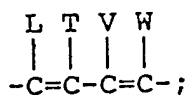
Podobně je možno 2,4-dibrom-5-(3-thienyl)-1-methoxypyrrol-3-karboxytrilové sloučeniny připravit způsobem znázorněným v diagramu XII.

D i a g r a m X I I

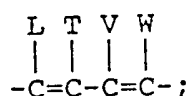


kde

R_1 představuje atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R_1 spolu s R_2 a atomy uhlíku, k nimž jsou tyto zbytky připojeny, tvoří kruh, v němž R_1R_2 představuje strukturu obecného vzorce;



R a R_2 nezávisle představuje vždy atom halogenu nebo R_2 a R_1 dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R_1R_2 představuje strukturu obecného vzorce

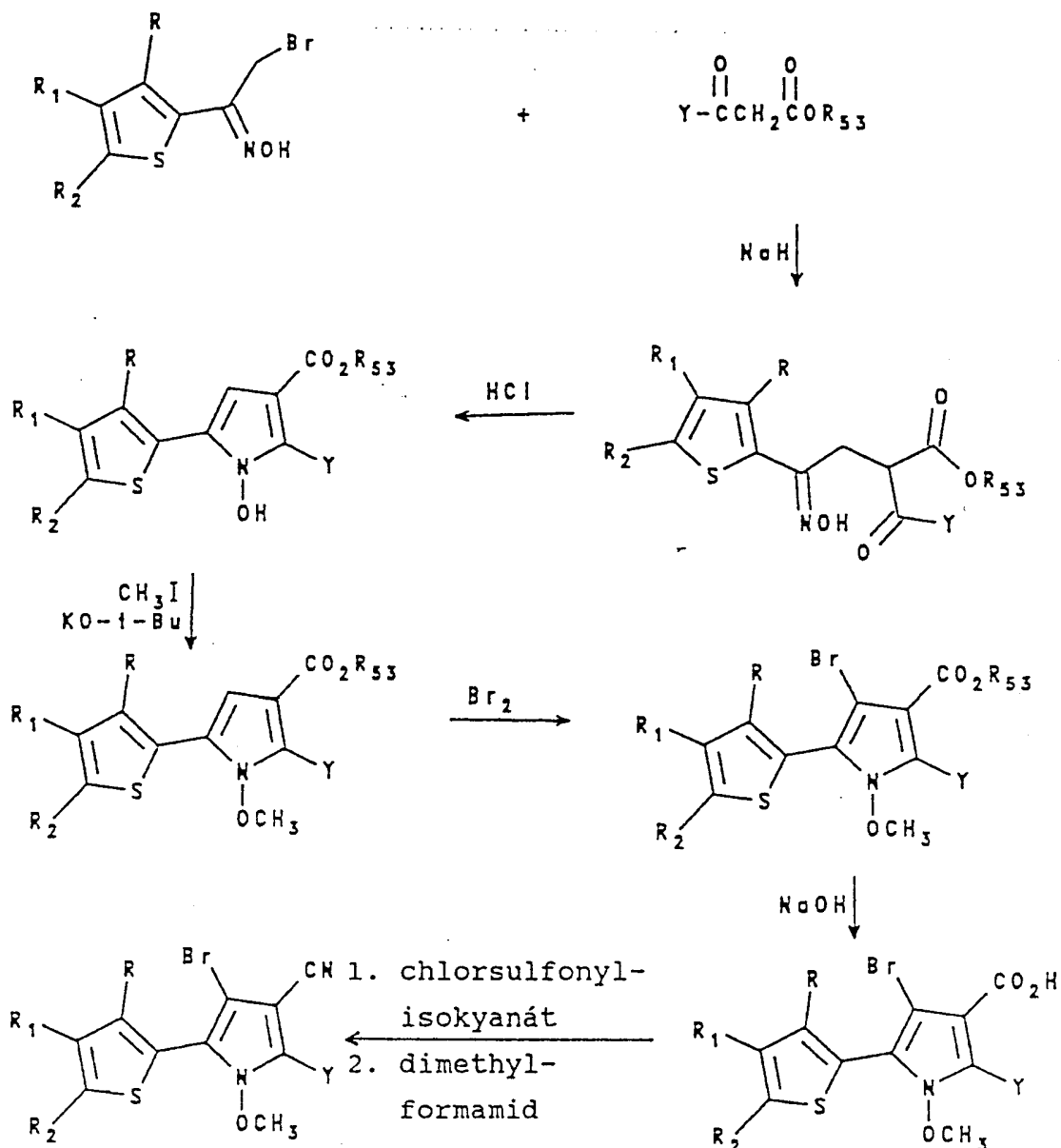


L , T , V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu; a

R_{53} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku.

4-brom-2-halogenalkyl-5-(2-thienyl)-1-methoxy-pyrrol-3-karbonitrilové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku podle tohoto vynálezu je možno připravovat způsobem znázorněným v diagramu XIII.

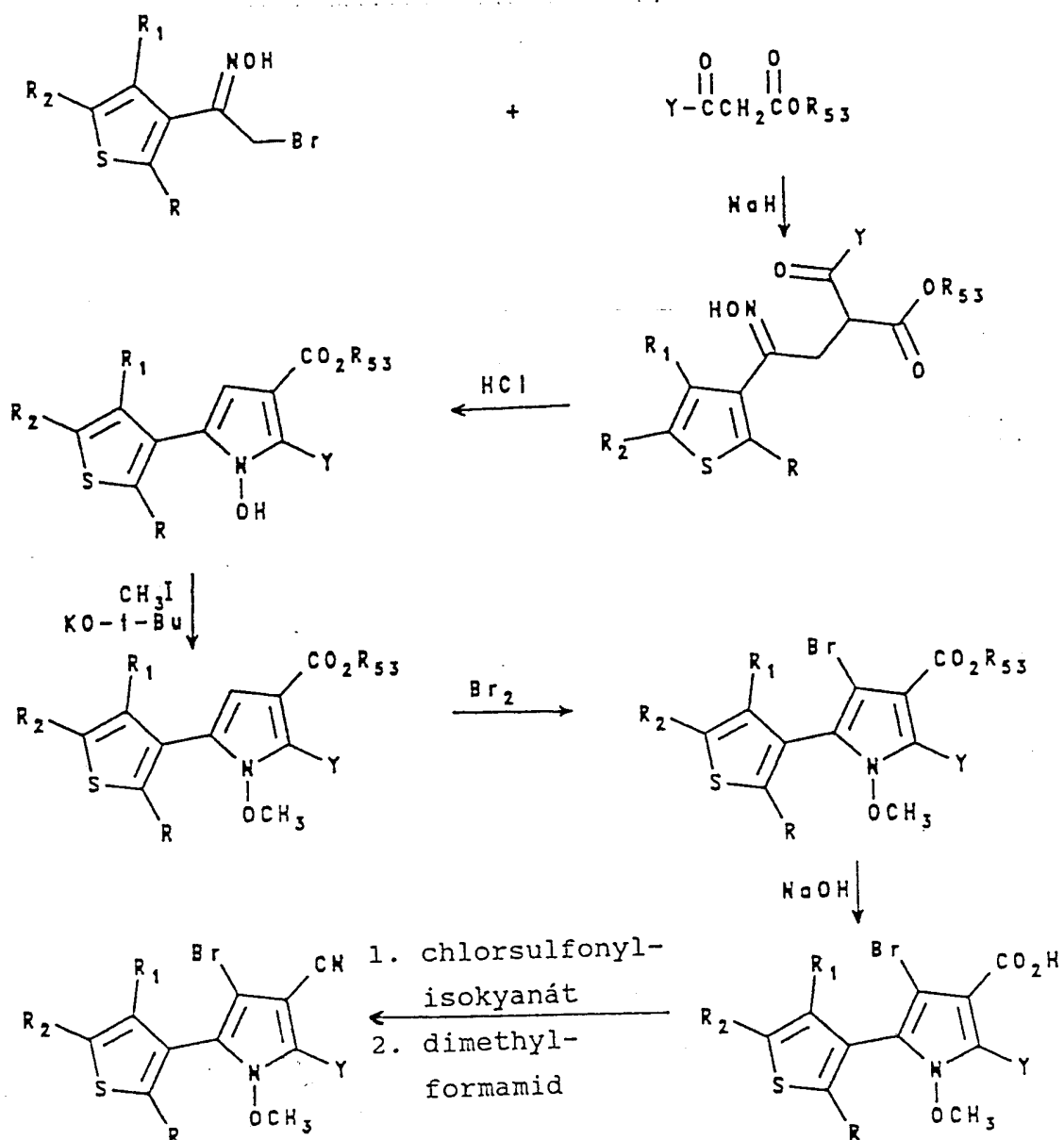
Diagram XII I



kde Y představuje halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a R , R_1 , R_2 a R_{53} mají význam uvedený u diagramu XI.

Podobně lze připravit 4-brom-2-halogenalkyl-5-(3-thienyl)-1-methoxypyrrol-3-karbonitrilové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku podle tohoto vynálezu způsobem znázorněným v diagramu XIV.

Diagram XIV

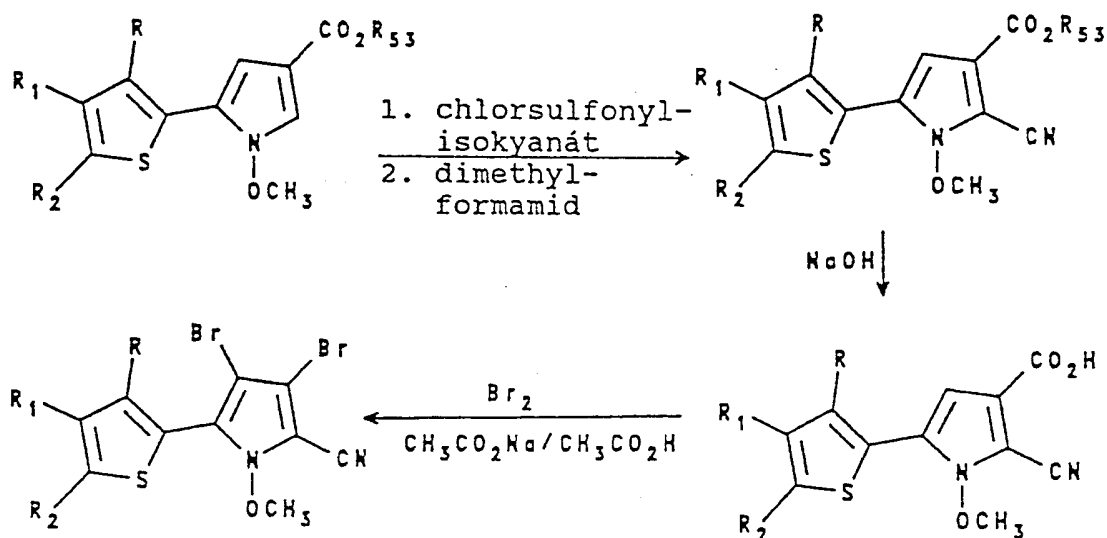


kde Y představuje halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a R, R₁, R₂ a R₅₃ mají význam uvedený u diagramu XII.

3,4-dibrom-5-(2-thienyl)-1-methoxypyrrol-2-karbo-nitrilové sloučeniny je možno připravovat reakcí 5-(2-thienyl)-1-methoxypyrrol-3-karboxylátu s chlorsulfonyl-isokyanátem a dimethylformamidem. Touto reakcí vznikne

2-kyano-5-(2-thienyl)-1-methoxypyrrol-3-karboxylát.
Zmýdelněním a bromací 2-kyano-5-(2-thienyl)-1-methoxypyrrol-3-karboxylátové sloučeniny se získá požadovaný 3,4-dibrom-5-(2-thienyl)-1-methoxypyrrol-2-karbonitril. Tyto reakce jsou znázorněny v diagramu XV.

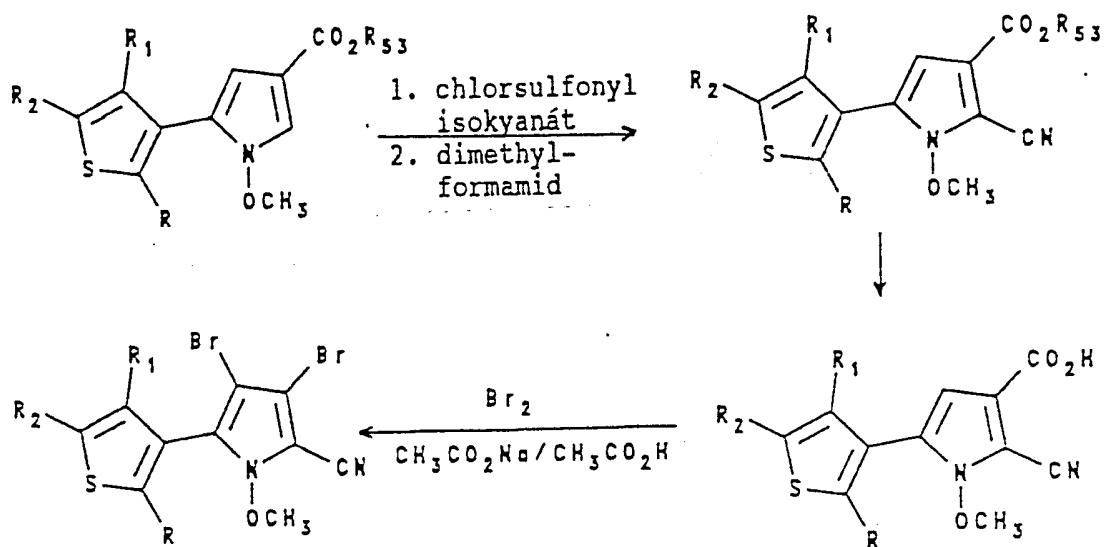
D i a g r a m X V



kde R , R_1 , R_2 a R_{53} mají význam uvedený u diagramu XI.

Podobně se 3,4-dibrom-5-(3-thienyl)-1-methoxypyrrol-2-karbonitrilové sloučeniny mohou připravit způsobem znázorněným v diagramu XVI.

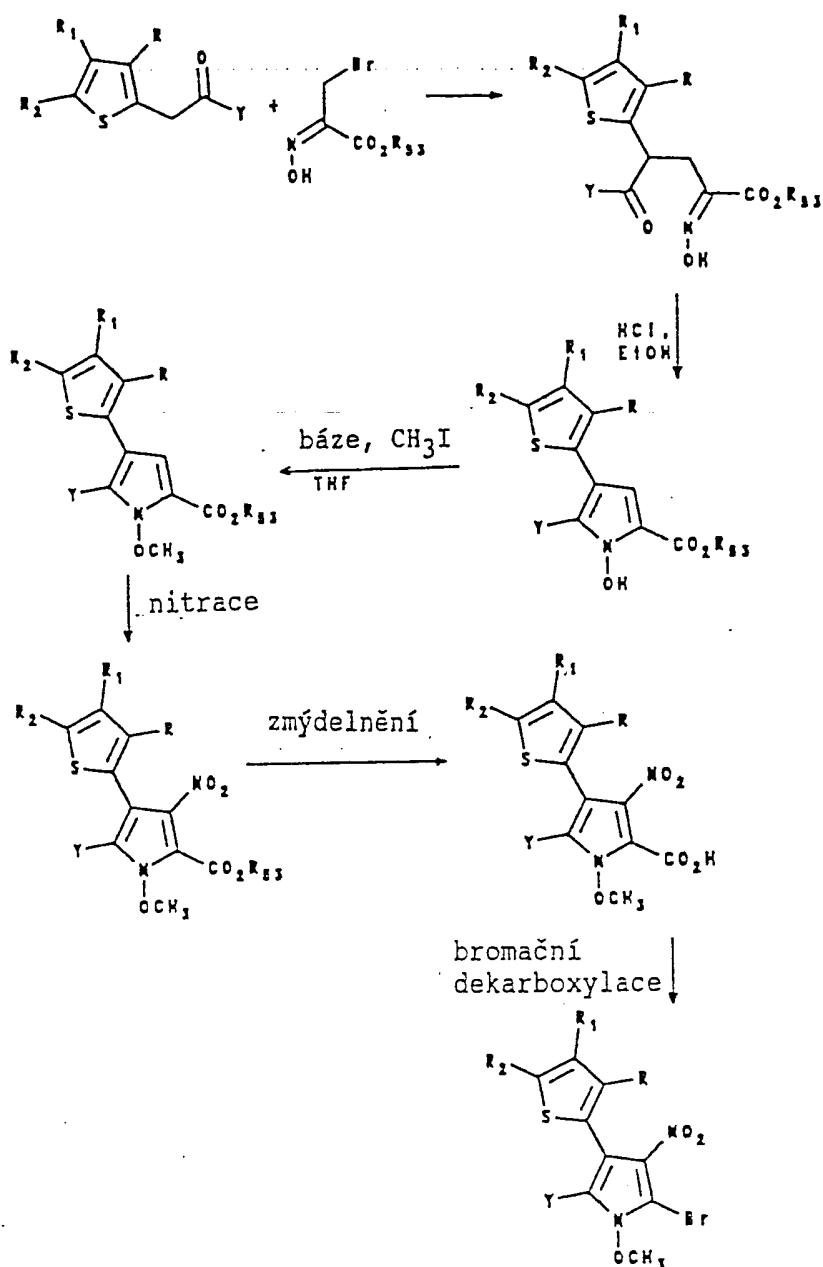
Diagram XVI



kde R, R₁, R₂ a R₅₃ mají význam uvedený u diagramu XII.

2-brom-3-nitro-5-halogenalkyl-4-(2-thienyl)-1-methoxypyrrolové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku se mohou připravit způsobem znázorněným v diagramu XVII.

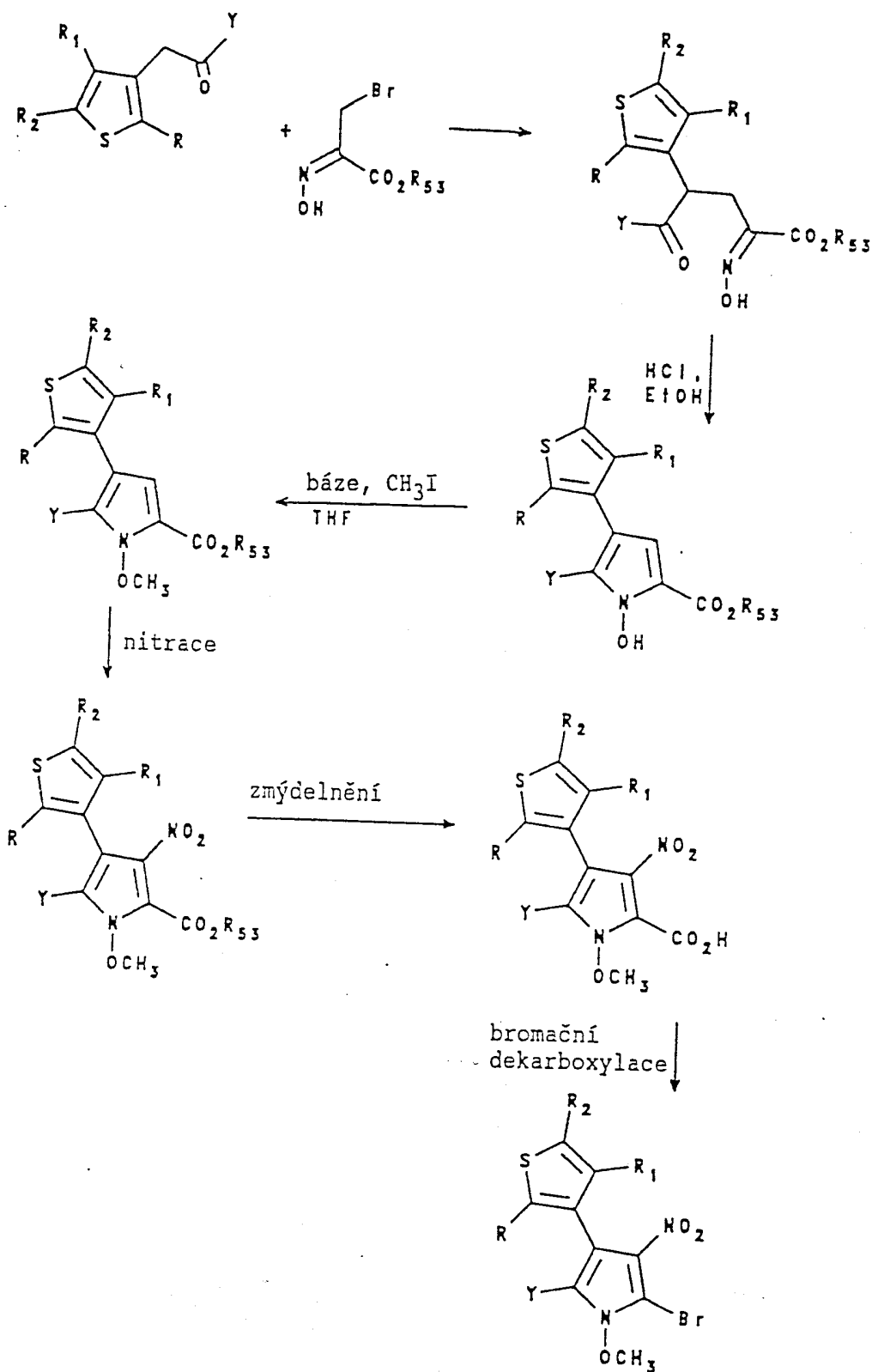
Diagram XVII



kde Y představuje halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a R, R_1, R_2 a R_{53} mají význam uvedený u diagramu XI.

Podobně se 2-brom-3-nitro-5-halogenalkyl-4-(3-thienyl)-1-methoxypyrrolové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku mohou připravit způsobem znázorněným v diagramu XVIII.

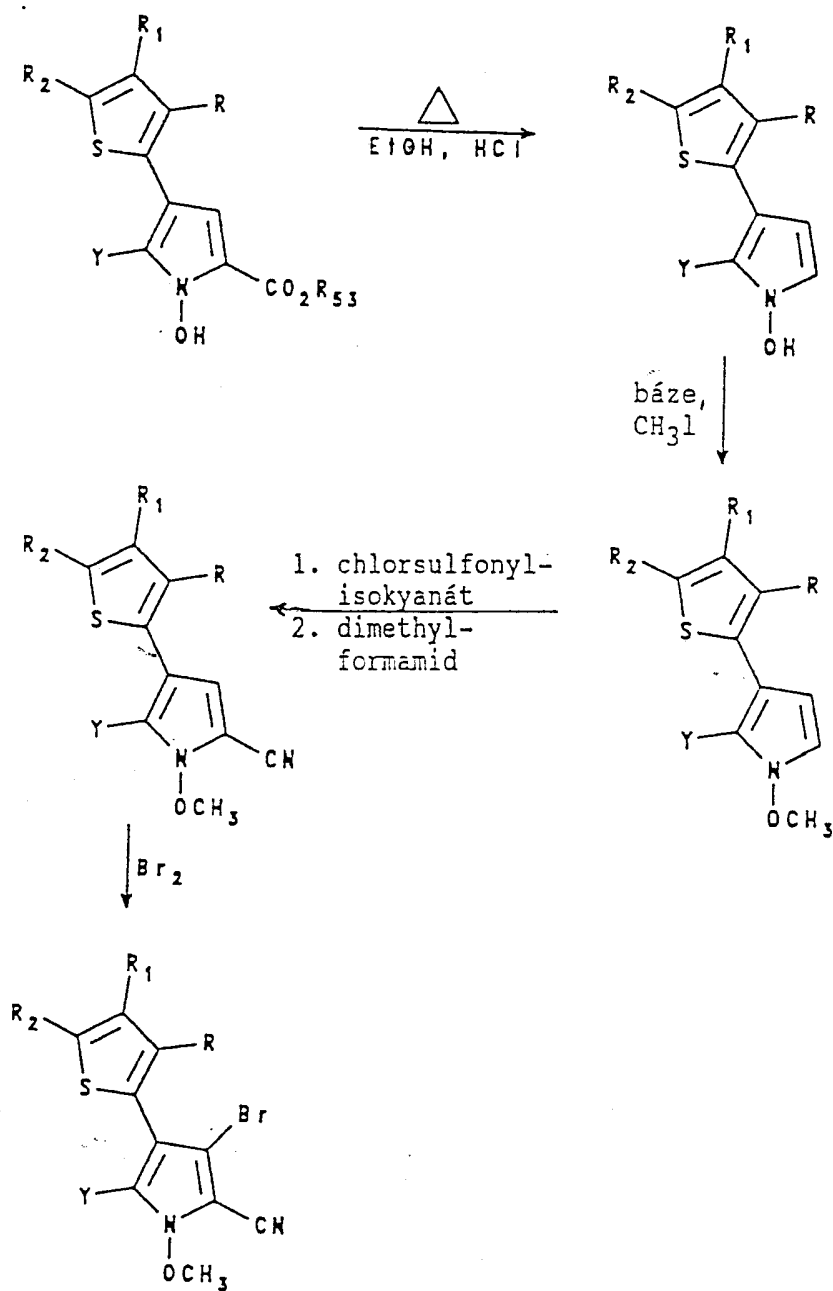
Diagram XVIII



kde Y představuje halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a R, R₁, R₂ a R₅₃ mají význam uvedený u diagramu XII.

3-brom-5-halogenalkyl-4-(2-thienyl)-1-methoxypyrrol-2-karbonitrilové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku se mohou připravit způsobem znázorněným v diagramu XIX.

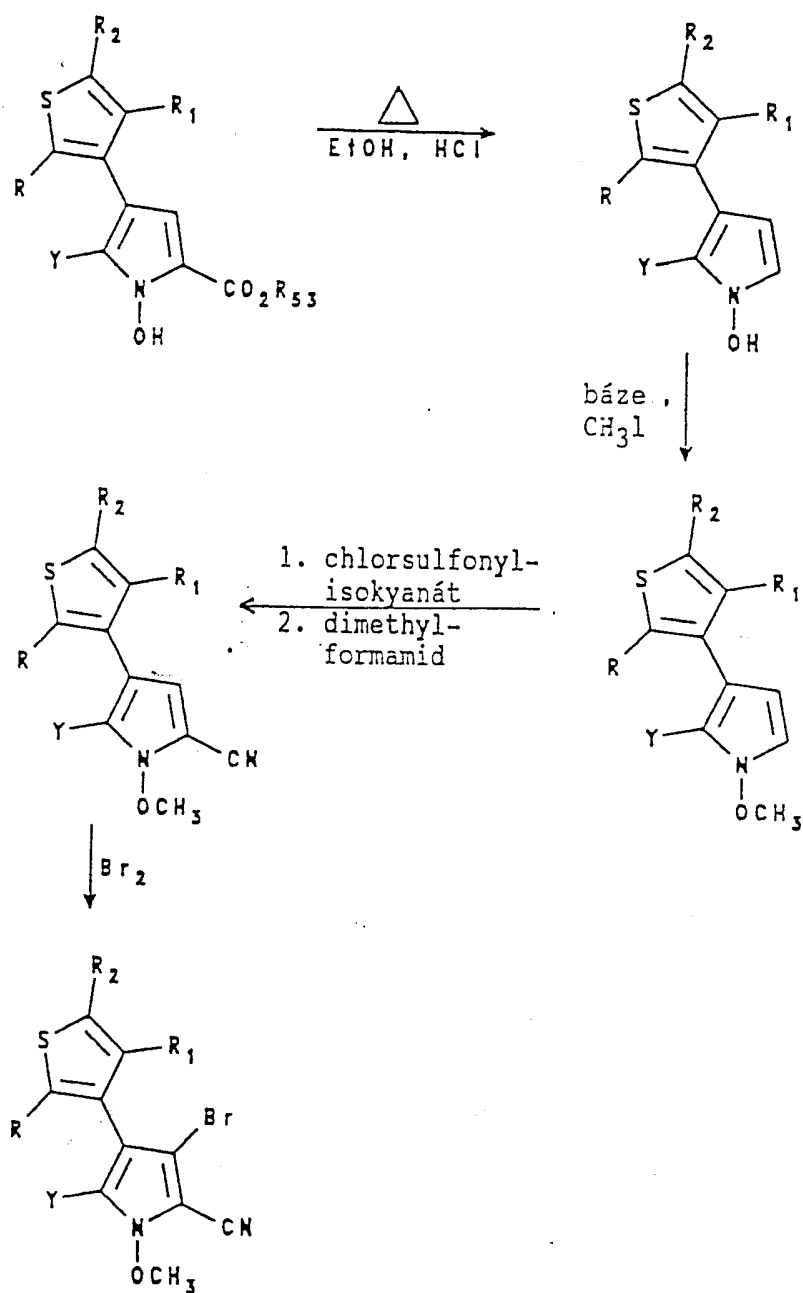
Diagram XIX



kde Y představuje halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a R, R₁, R₂ a R₅₃ mají význam uvedený u diagramu XI.

Podobně se 3-brom-5-halogenalkyl-4-(3-thienyl)-1-methoxypyrrol-2-karbonitrilové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku mohou připravit způsobem znázorněným v diagramu XX.

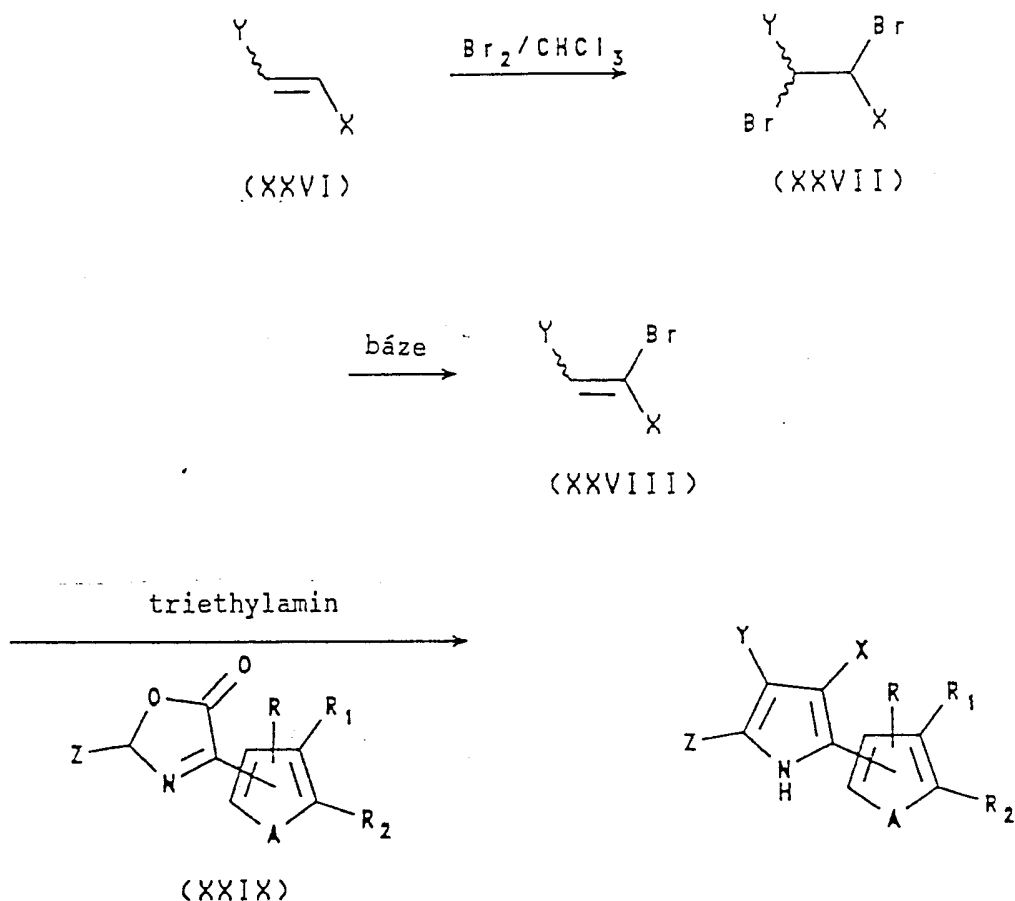
D i a g r a m X X



kde Y představuje halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a R, R₁, R₂ a R₅₃ mají význam uvedený u diagramu XII.

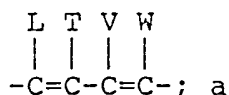
4-aryl-3-(nitro a kyano)-5-halogenalkyl-2-(2- a 3-thienyl a -furyl)pyrrolové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku je možno připravovat reakcí substituovaného nebo nesubstituovaného β-(nitro nebo kyano)styrenu vzorce XXVI s bromem. Vzniklý (substituovaný nebo nesubstituovaný fenyl)-1,2-dibrom-2-(nitro nebo kyano)ethan obecného vzorce XXVII se potom podrobí dehalogenaci za použití báze, jako je pyridin, přičemž vznikne substituovaný nebo nesubstituovaný (nitro nebo kyano)bromstyren vzorce XXVIII. Reakcí tohoto bromstyrenu s oxazolinonem obecného vzorce XXIX za přítomnosti trialkylaminu s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylových zbytků se získá 4-aryl-3-(nitro nebo kyano)-5-halogenalkyl-2-(2- nebo 3-thienyl nebo -furyl)pyrrol. Výše uvedený sled reakcí je znázorněn v diagramu XXI.

D i a g r a m X X I



kde

- X představuje kyanoskupinu nebo nitroskupinu;
- Y představuje fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;
- Z představuje halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;
- A představuje atom kyslíku nebo atom síry;
- R, R₁ a R₂ nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R₁R₂ představuje strukturu obecného vzorce

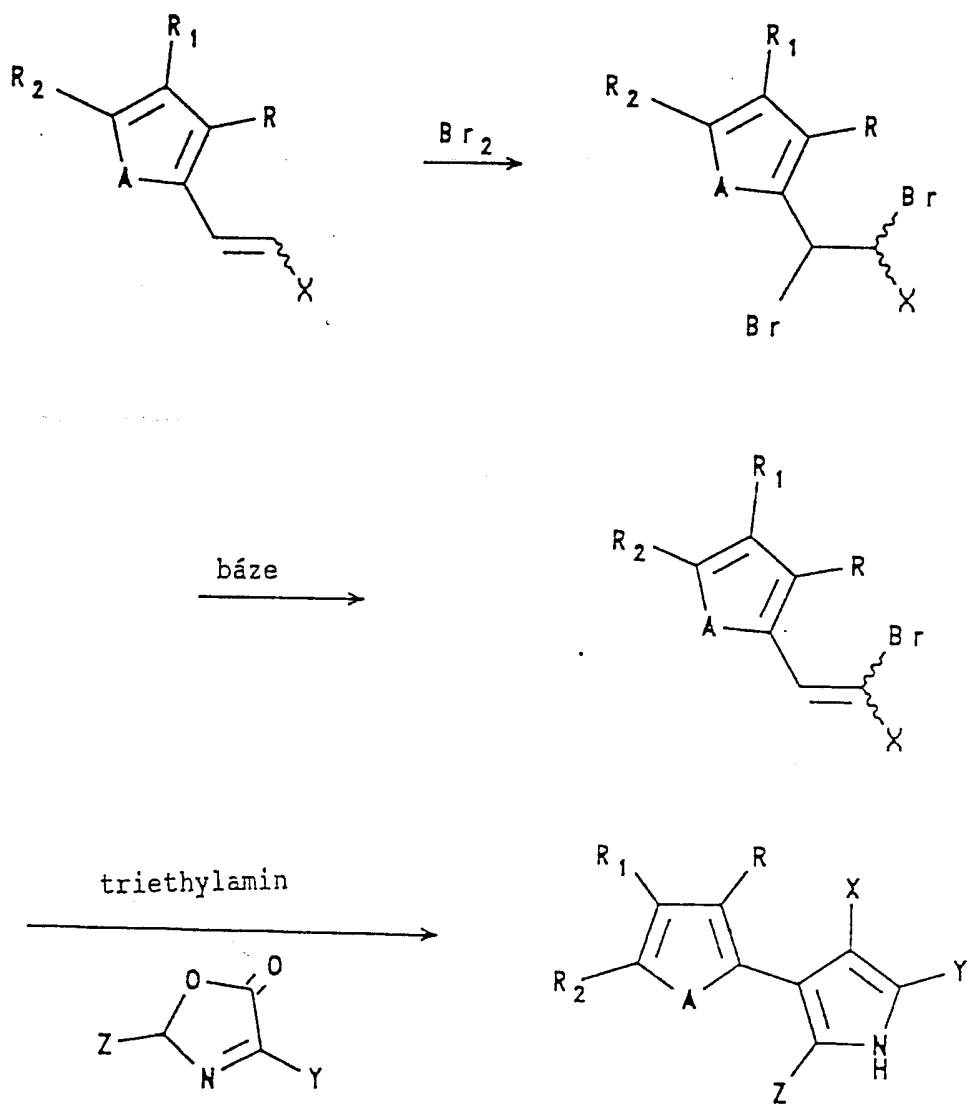


L, T, V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu.

Podobně lze připravit 4-(2-thienyl a -furyl)-3-(nitro a kyano)-5-halogenalkyl-2-arylpyrrolové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku způsobem znázorněným v diagramu XXII. 4-(3-thienyl a -furyl)-3-(nitro a kyano)-5-halogenalkyl-2-arylpyrrolové sloučeniny

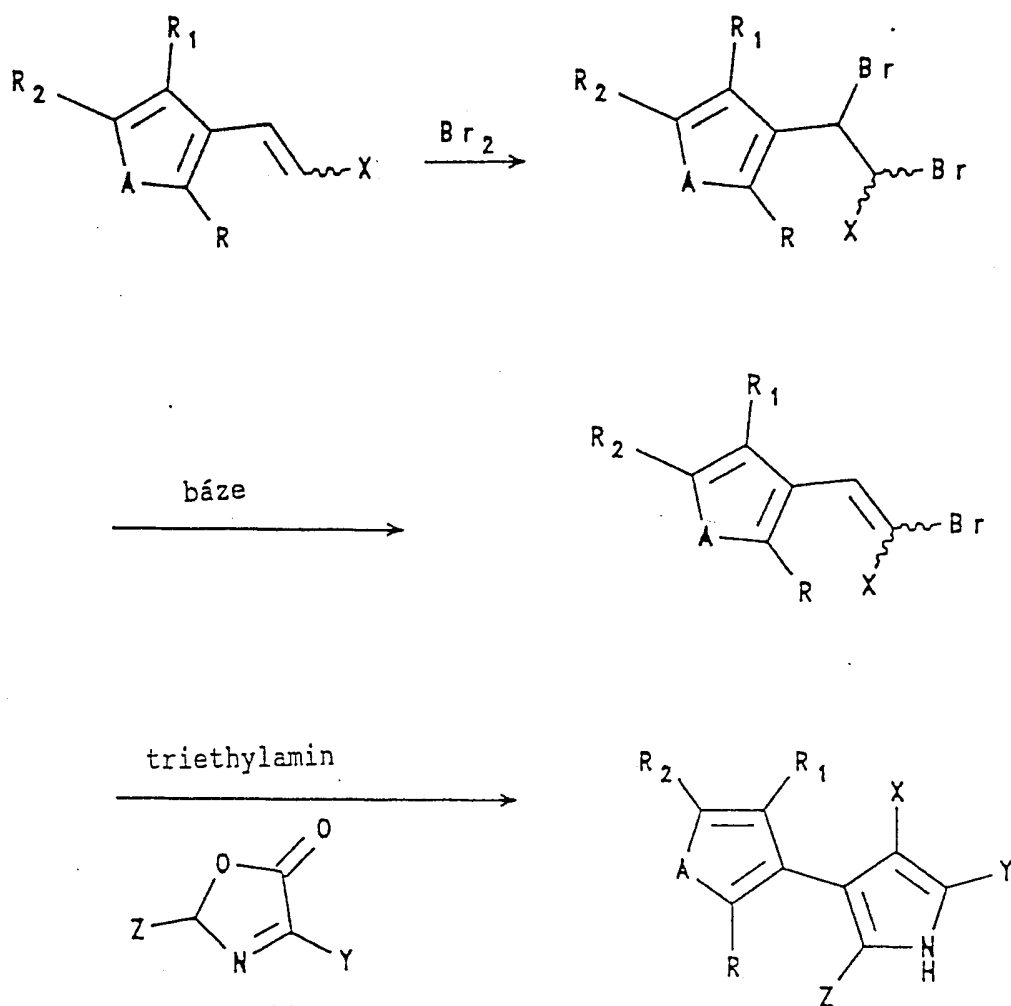
s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku je možno připravit způsobem znázorněným v diagramu XXIII.

D i a g r a m X X I I



kde A, X, Y a Z mají význam uvedený u diagramu XXI a R, R_1 a R_2 mají význam uvedený u diagramu XI.

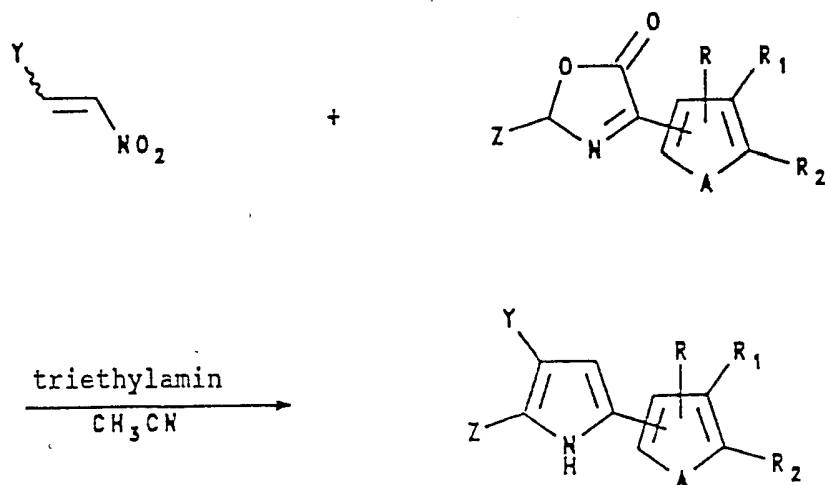
Diagram XXIII



kde A, X, Y a Z mají význam uvedený u diagramu XXI a R , R_1 a R_2 mají význam uvedený u diagramu XII.

3-aryl-2-halogenalkyl-5-(2- a 3-thienyl a -furyl)-pyrrolové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku je možno připravit způsobem znázorněným v diagramu XXIV.

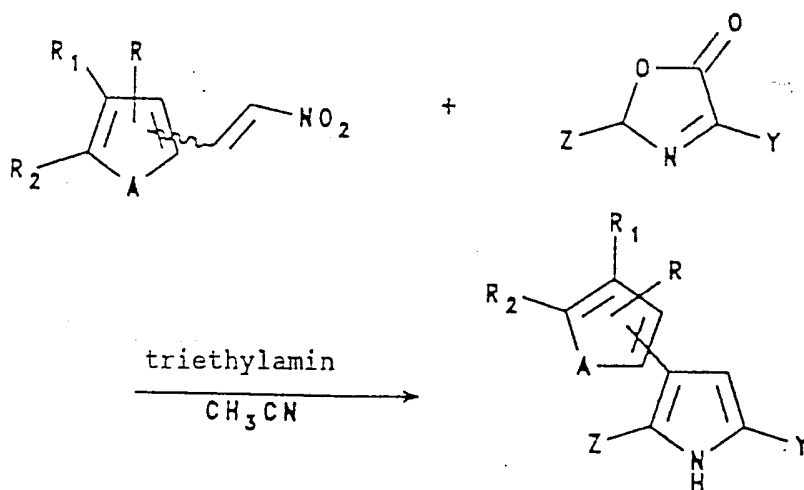
D i a g r a m X X I V



kde Y, Z, A, R, R₁ a R₂ mají význam uvedený u diagramu XXI.

Podobně je možno 3-(2- a 3-thienyl a -furyl)-2-halogenalkyl-5-arylpyrrolové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku připravit způsobem znázorněným v diagramu XXV.

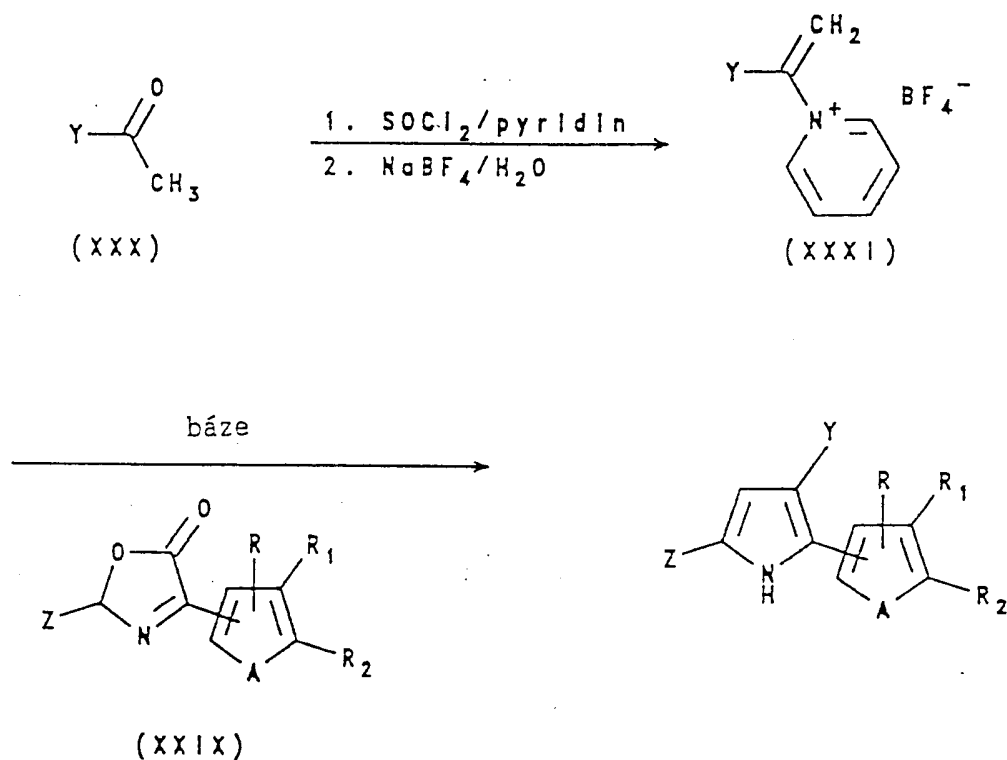
D i a g r a m X X V



kde Y, Z, A, R, R₁ a R₂ mají význam uvedený u diagramu XXI.

5-halogenalkyl-3-aryl-2-(2- a 3-thienyl a -furyl)-pyrrolové sloučeniny je možno připravit reakcí substituovaného nebo nesubstituovaného acetofenonu vzorce XXX s thionylhalogenidem za přítomnosti organické báze, jako je pyridin. Na vzniklou reakční směs se působí vodným tetrafluorboritanem sodným a tak se získá N- α -(substituovaný nebo nesubstituovaný)styrylpyridiniumtetrafluorborát vzorce XXXI. Styrylpyridiniumtetrafluorborát vzorce XXXI se potom nechá reagovat s oxazolinem obecného vzorce XXIX za přítomnosti báze, jako je pyridin a tak se získá požadovaná 5-halogenalkyl-3-aryl-2-(2- nebo 3-thienyl nebo -furyl)pyrrolová sloučenina s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku. Výše uvedený sled reakcí je znázorněn v diagramu XXVI.

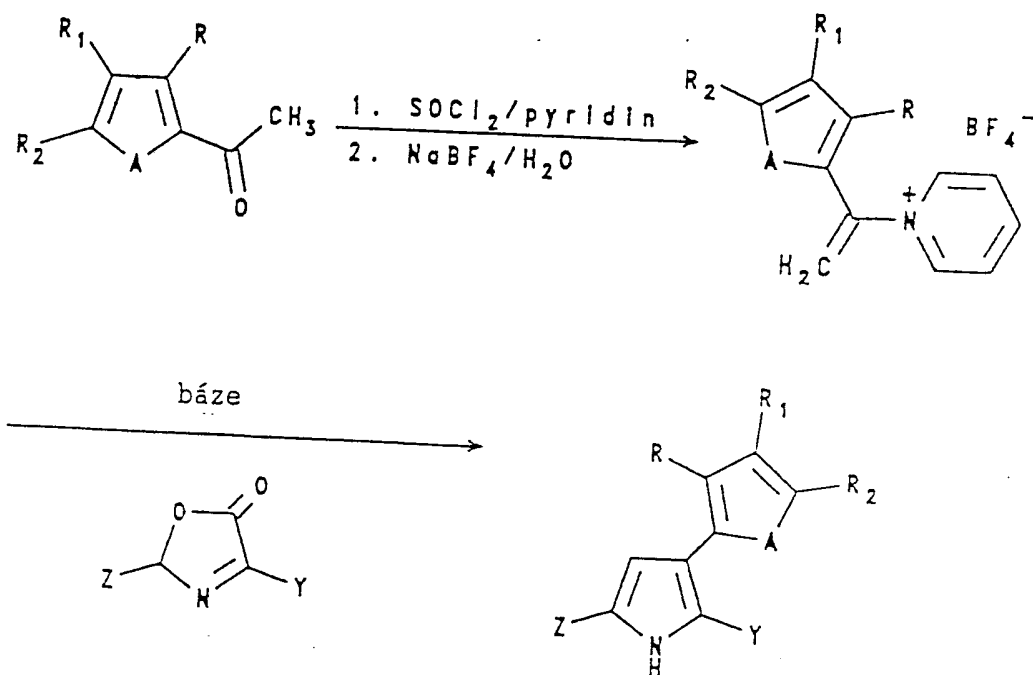
D i a g r a m X X V I



kde Y, Z, A, R, R_1 a R_2 mají význam uvedený u diagramu XXI.

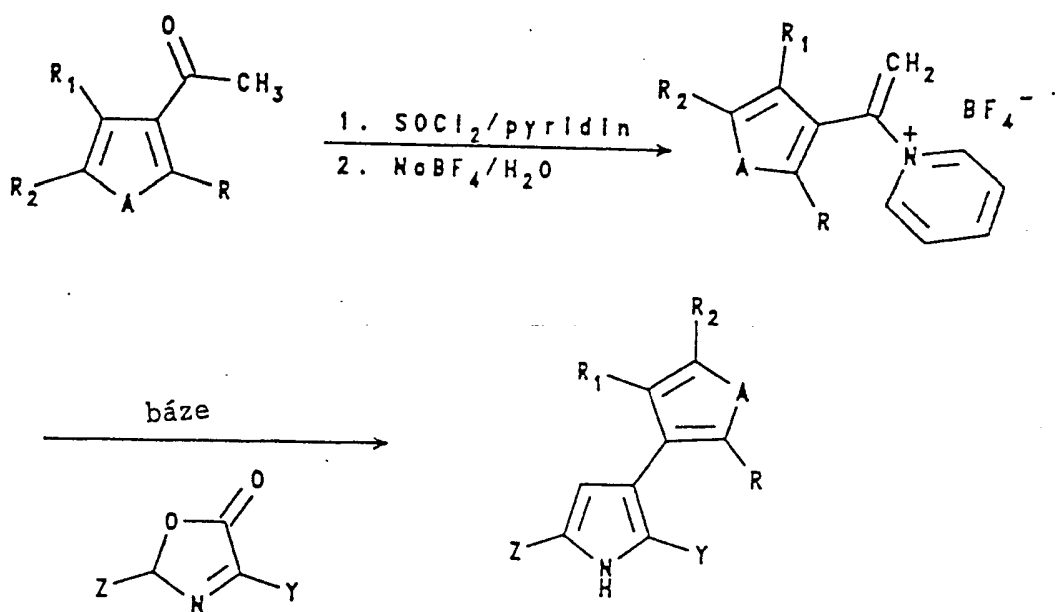
Podobně se mohou 5-halogenalkyl-2-aryl-2-(2- a 3-thienyl a -furyl)pyrrolové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku připravit způsobem znázorněným v diagramu XXVII. 5-halogenalkyl-2-aryl-3-(3-thienyl a -furyl)pyrrolové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku se mohou připravit způsobem znázorněným v diagramu XXVIII.

D i a g r a m X X V I I



kde A, Z a Y mají význam uvedený u diagramu XXI a R, R_1 a R_2 mají význam uvedený u diagramu XI.

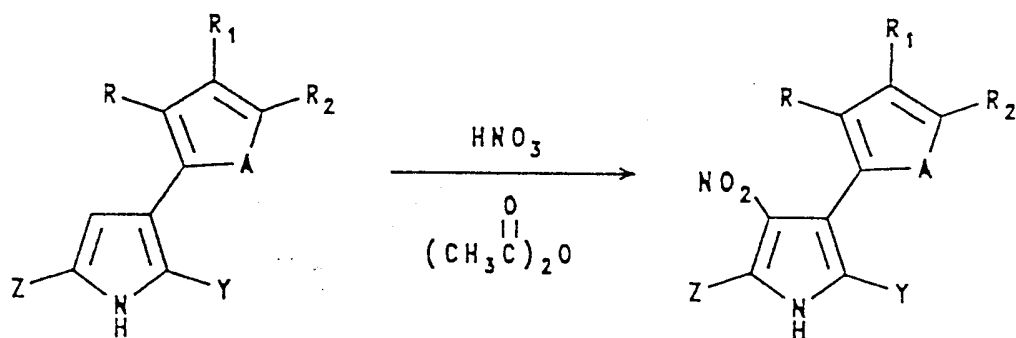
Diagram XXVIII



kde A , Z a Y mají význam uvedený u diagramu XXI a R , R_1 a R_2 mají význam uvedený u diagramu XII.

5-halogenalkyl-2-aryl-4-nitro-3-(2-thienyl)-pyrrolové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku je možno připravit reakcí 5-halogenalkyl-2-aryl-3-(2-thienyl)pyrrolových sloučenin s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku s kyselinou dusičnou a acetanhydridem způsobem znázorněným v diagramu XXIX.

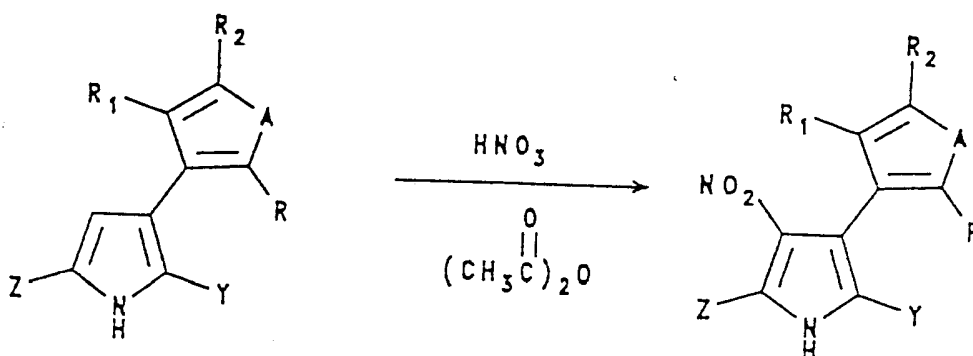
Diagram XXIX



kde A, Z a Y mají význam uvedený u diagramu XXI a R, R₁ a R₂ mají význam uvedený u diagramu XI.

Podobně se 5-halogenalkyl-2-aryl-4-nitro-3-(3-thienyl)pyrrolové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku v halogenalkylovém zbytku mohou připravit způsobem znázorněným v diagramu XXX.

D i a g r a m X X X

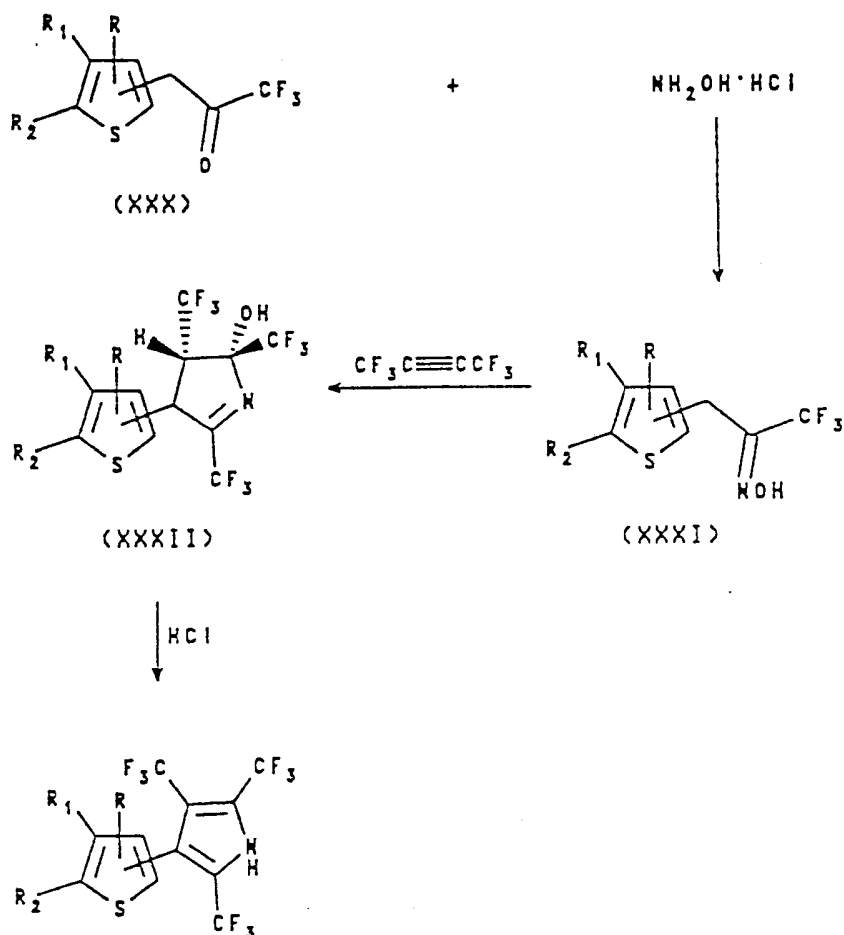


kde A, Z a Y mají význam uvedený u diagramu XXI a R, R₁ a R₂ mají význam uvedený u diagramu XII.

2,3,5-tris(trifluormethyl)-4-(2- a 3-thienyl)-pyrrolové sloučeniny podle tohoto vynálezu je možno připravit reakcí 3-(2- nebo 3-thienyl)-1,1,1-trifluor-2-propanonu obecného vzorce XXX s hydrochloridem hydroxylaminu, za vzniku oximu obecného vzorce XXXI. Oxim obecného vzorce XXXI se potom nechá reagovat v tlakové láhvi s kapalným hexafluor-2-butinem za přítomnosti alespoň 10 % molárních báze, jako je alkoxid alkalického kovu, v rozpouštědle, při zvýšené teplotě, za vzniku 3-(2- nebo 3-thienyl)-5a-hydroxy-2,4a,5b-tris(trifluormethyl)-1-pyrrolinu, tj. sloučeniny obecného vzorce XXXII. Pyrrolin obecného vzorce XXXII se potom nechá reagovat s kyselinou chlorovodíkovou v alkoholu, za vzniku požadované

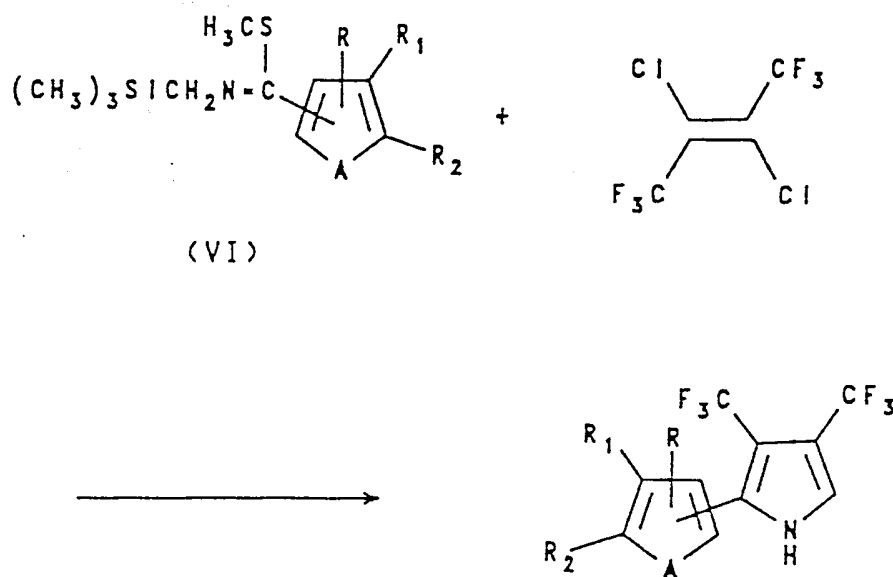
2,3,5-tris(trifluormethyl)-4-(2- a 3-thienyl)pyrrolové
sloučeniny. Výše uvedený sled reakcí je znázorněn v diagramu
XXXI.

D i a g r a m X X X I



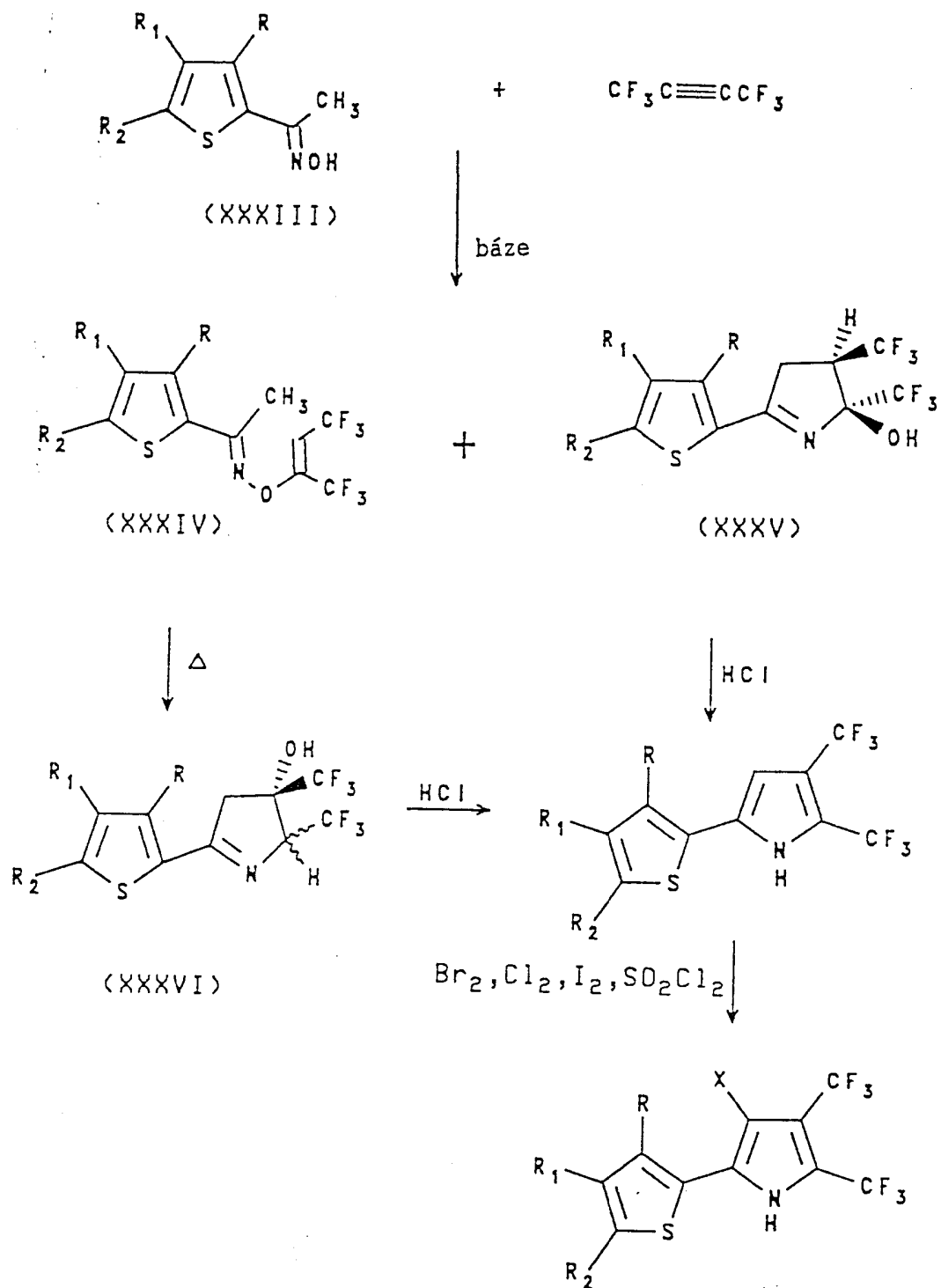
3,4-bis(trifluormethyl)-2-(2- a 3-thienyl
a -furyl)pyrrolové sloučeniny je možno připravit reakcí
N-(trimethylsilyl)methyl-5-methyl(thienyl nebo furyl)thio-
imidátu obecného vzorce VI s 2,3-dichlorhexafluorbutenem
způsobem znázorněným v diagramu XXXII.

Diagram XXXII



2,3-bis(trifluormethyl)-4-halogen-5-(2-thienyl)-pyrrolové sloučeniny je možno připravit reakcí oximu obecného vzorce XXXIII s hexafluor-2-butinem za přítomnosti báze, jako je alkoxid alkalického kovu, za vzniku vinyloximu obecného vzorce XXXIV a 2-(2-thienyl)-4,5-trans-bis-(trifluormethyl)-1-pyrrolin-5-olu obecného vzorce XXXV. Vinyloxim obecného vzorce XXXIV se potom zahřívá a tak vznikne 2-(2-thienyl)-4,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin-4-ol obecného vzorce XXXVI. Pyrrolin-5-ol obecného vzorce XXXV nebo pyrrolin-4-ol obecného vzorce XXXVI se potom nechá reagovat s kyselinou chlorovodíkovou v alkoholu za vzniku 5-(2-thienyl)-2,3-bis(trifluormethyl)pyrrolové sloučeniny. Tato 5-(2-thienyl)-2,3-bis(trifluormethyl)pyrrolová sloučenina se potom nechá reagovat s halogenačním činidlem za vzniku požadované 2,3-bis(trifluormethyl)-4-halogen-5-(2-thienyl)pyrrolové sloučeniny. Výše uvedený sled reakcí je znázorněn v diagramu XXXIII.

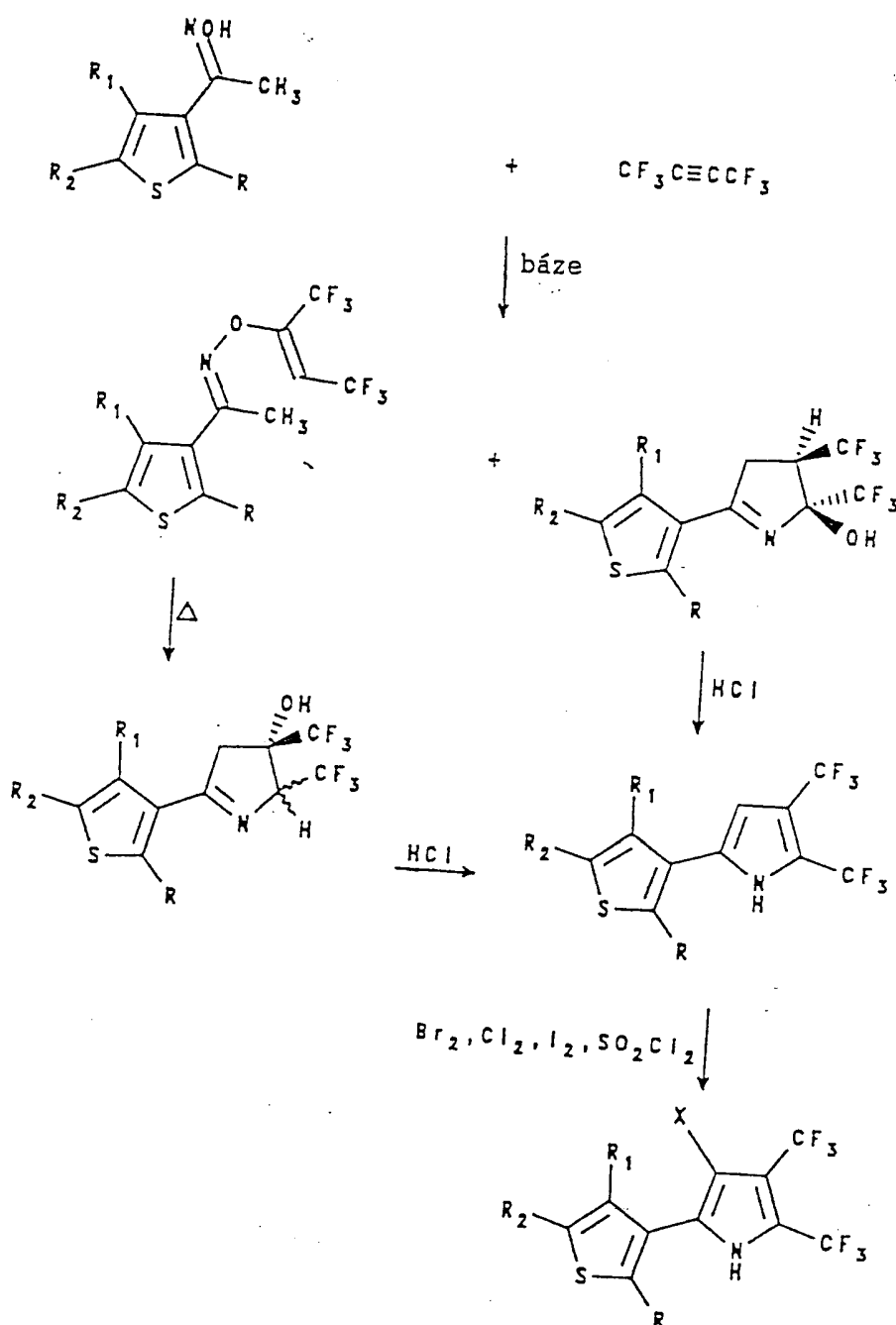
Diagram XXXIII



kde X představuje atom chloru, bromu nebo jodu a R, R₁ a R₂ mají význam uvedený v diagramu XI.

Podobně se 2,3-bis(trifluormethyl)-4-halogen-5-(3-thienyl)pyrrolové sloučeniny mohou připravit způsobem znázorněným v diagramu XXXIV.

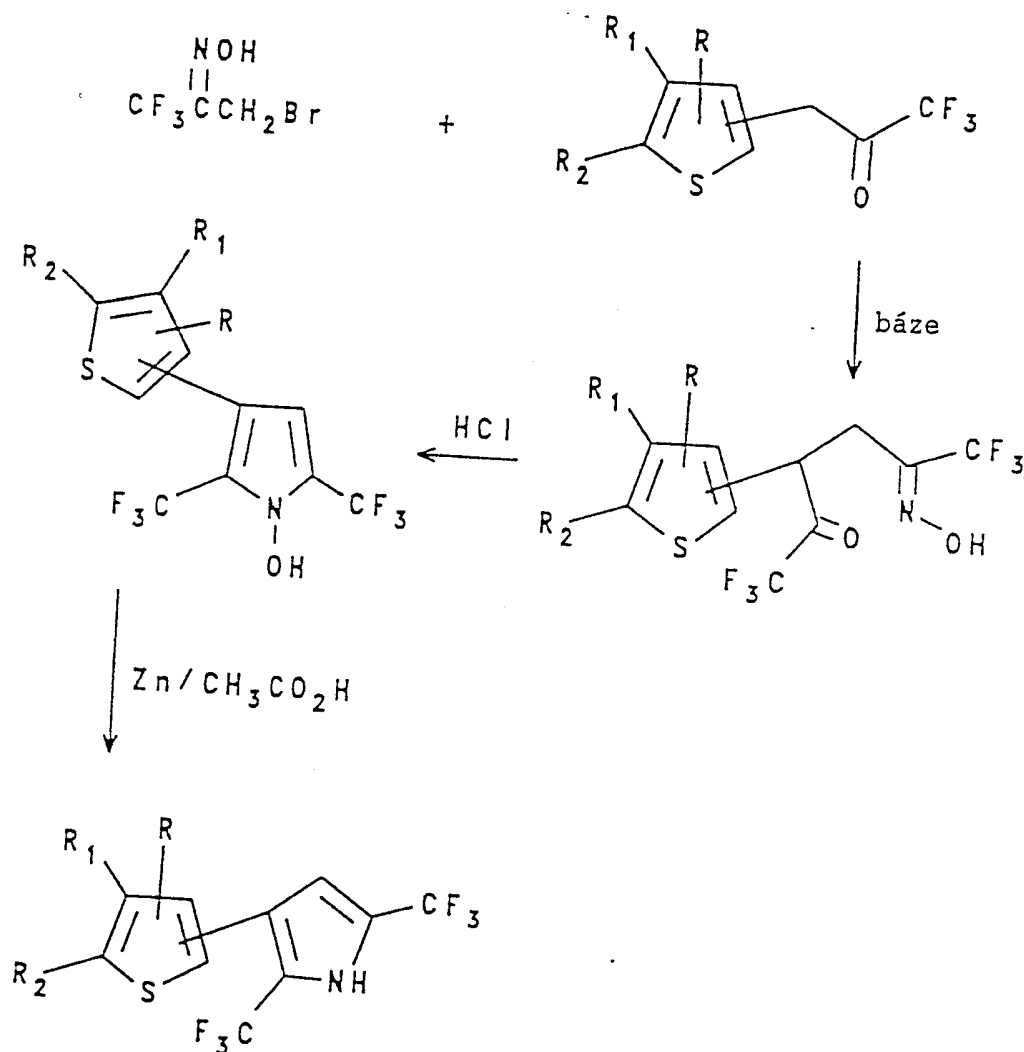
D i a g r a m X X X I V



kde X představuje atom chloru, bromu nebo jodu a R, R₁ a R₂ mají význam uvedený v diagramu XII.

2,5-bis(trifluormethyl)-3-(2- a 3-thienyl)pyrrolové sloučeniny se mohou připravit způsobem popsáným v diagramu XXXV.

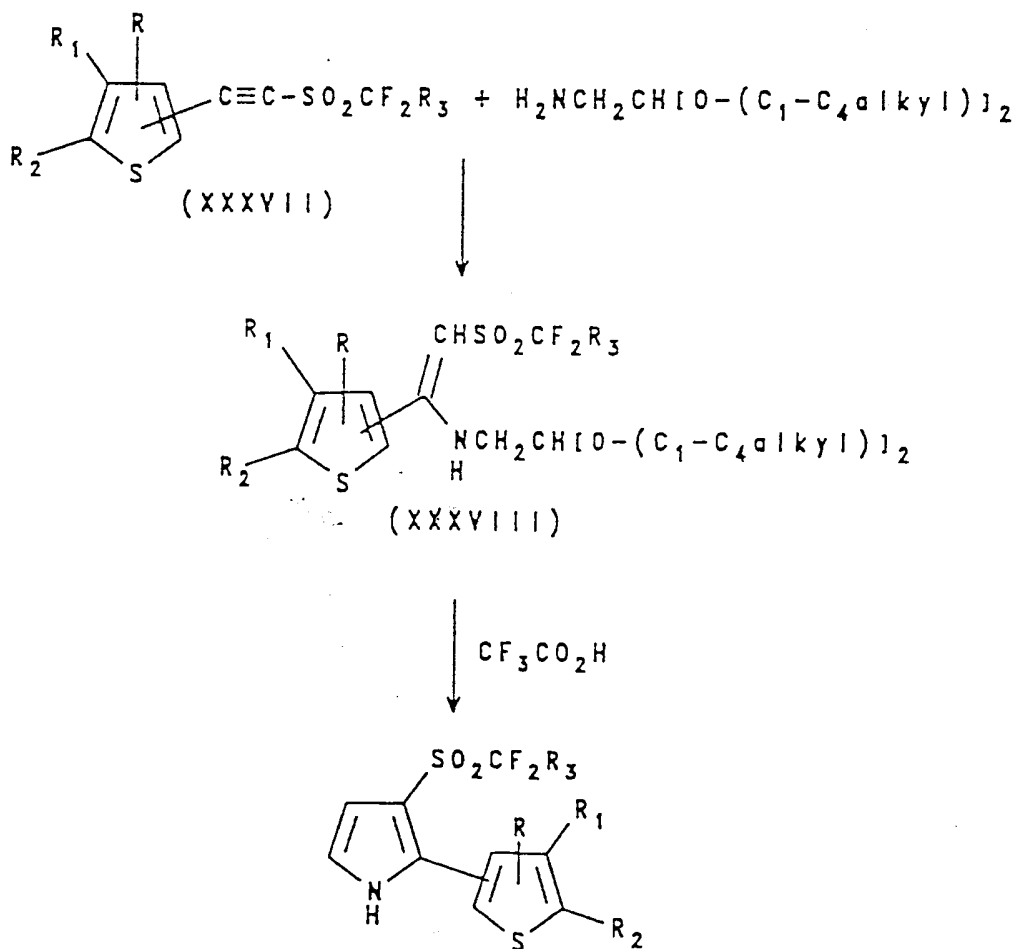
Diagram XXXV



3-(halogenalkylsulfonyl)-2-(2- a 3-thienyl)pyrrolové sloučeniny je možno připravit reakcí (2- nebo 3-thienyl)-

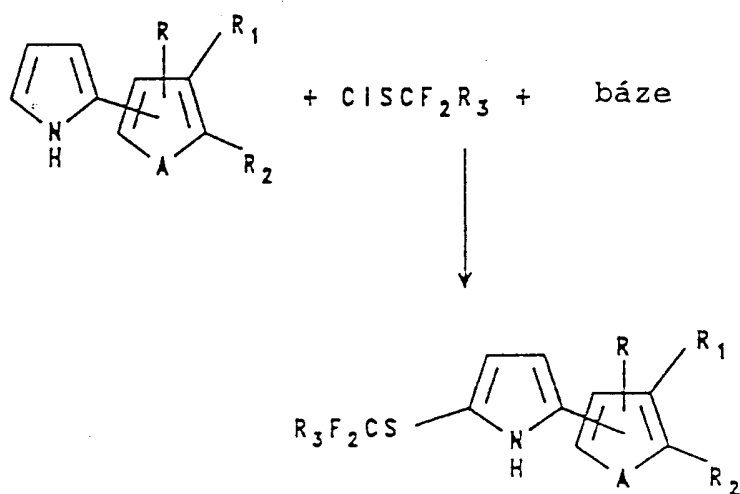
ethynylhalogenalkylsulfonylové sloučeniny obecného vzorce XXXVII s dialkylacetalem aminoacetaldehydu s 1 a 4 atomy v každém z alkylových zbytků, za vzniku dialkylacetalu $\{(\alpha-[(\text{halogenalkylsulfonyl})\text{metylen}](2\text{- nebo } 3\text{-thienyl)})\text{-amino}\}$ acetaldehydu s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylových zbytků obecného vzorce XXXVIII. Acetal obecného vzorce XXXVIII se potom nechá reagovat s nadbytkem trifluoroctové kyseliny, přičemž se získá požadovaná 3-(halogenalkylsulfonyl)-2-(2- nebo 3-thienyl)pyrrolová sloučenina. Výše uvedený sled reakcí je znázorněn v diagramu XXXVI.

D i a g r a m X X X V I



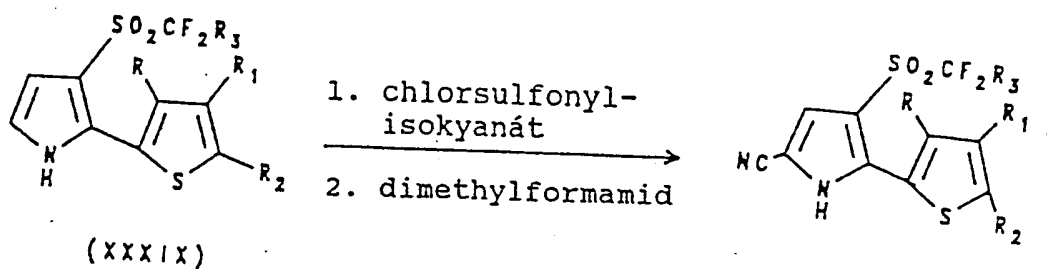
5-(halogenalkylthio)-2-(2- a 3-thienyl a -furyl)-pyrrolové sloučeniny se mohou připravovat reakcí 2-(2- nebo 3-thienyl nebo -furyl)pyrrolové sloučeniny s halogenalkylsulfenylchloridem za přítomnosti báze. Tato reakce je znázorněna v diagramu XXXVII.

D i a g r a m X X X V I I



4-(halogenalkylsulfonyl)-5-(2-thienyl)pyrrol-2-karbonitrilové sloučeniny se mohou připravovat reakcí 3-(halogenalkylsulfonyl)-2-(2-thienyl)pyrrolové sloučeniny obecného vzorce XXXIX s chlorsulfonylisokyanátem za přítomnosti rozpouštědla. Získaná reakční směs se potom nechá reagovat s dimethylformamidem, přičemž se získá požadovaná 4-(halogenalkylsulfonyl)-5-(2-thienyl)pyrrol-2-karbonitrilová sloučenina. Výše uvedená reakce je znázorněna v diagramu XXXVIII.

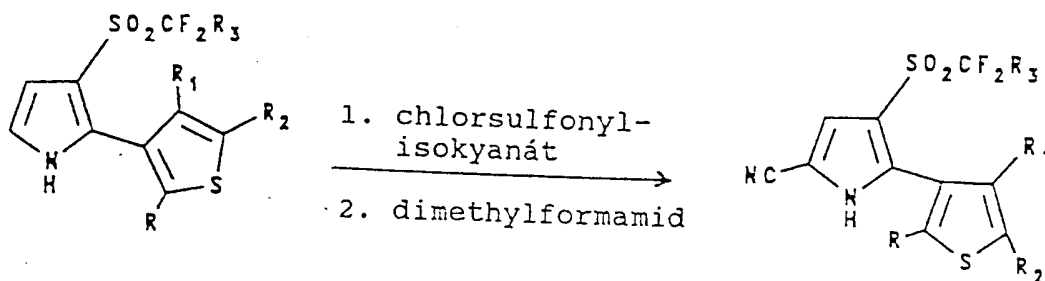
Diagram XXXVIII



kde R_3 má význam uvedený výše u obecného vzorce I a R , R_1 a R_2 mají stejný význam jako v diagramu XI.

Podobně je možno připravit 4-halogenalkylsulfonfyl-5-(3-thienyl)pyrrol-2-karbonitrilové sloučeniny způsobem znázorněným v diagramu XXXIX.

Diagram XXXIX

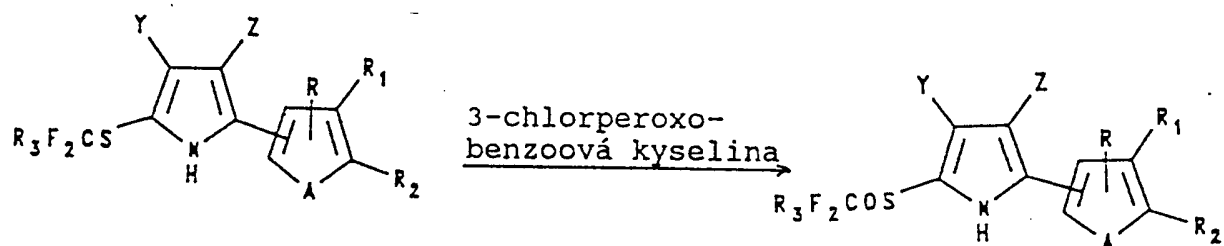


kde R_3 má význam uvedený výše u obecného vzorce I a R , R_1 a R_2 mají stejný význam jako v diagramu XII.

5-(halogenalkylsulfinyl)-2-(2- a 3-thienyl a -furyl)pyrrolové sloučeniny je možno připravit reakcí 5-(halogenalkylthio)-2-(2- nebo 3-thienyl nebo

-furyl)pyrrolové sloučeniny s oxidačním činidlem, jako je 3-chlorperoxobenzoová kyselina, způsobem znázorněným v diagramu XL.

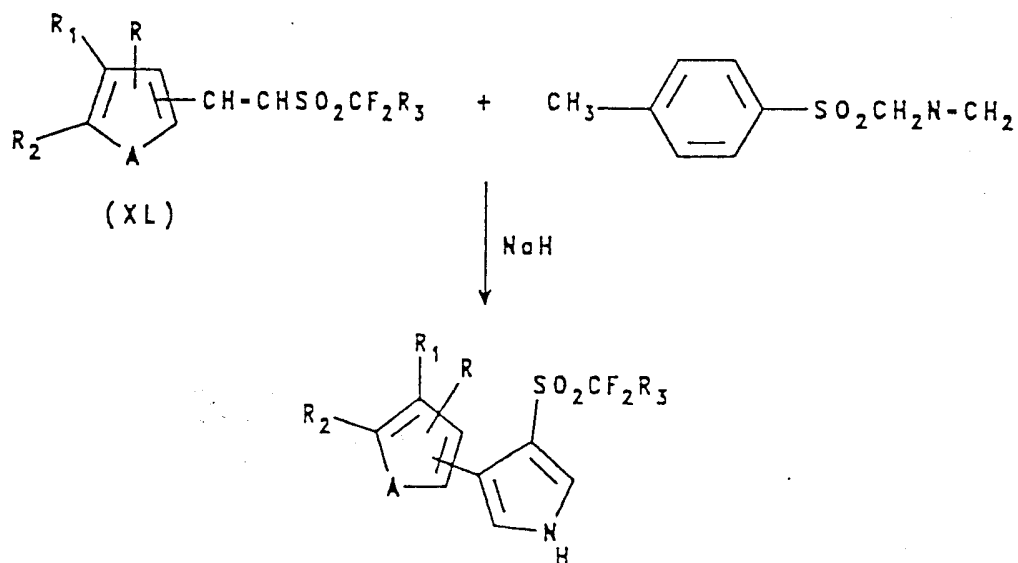
D i a g r a m X L



kde A a R_3 mají význam uvedený u obecného vzorce I, R, R_1 a R_2 jsou popsány u diagramu V a Y a Z nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo halogenu.

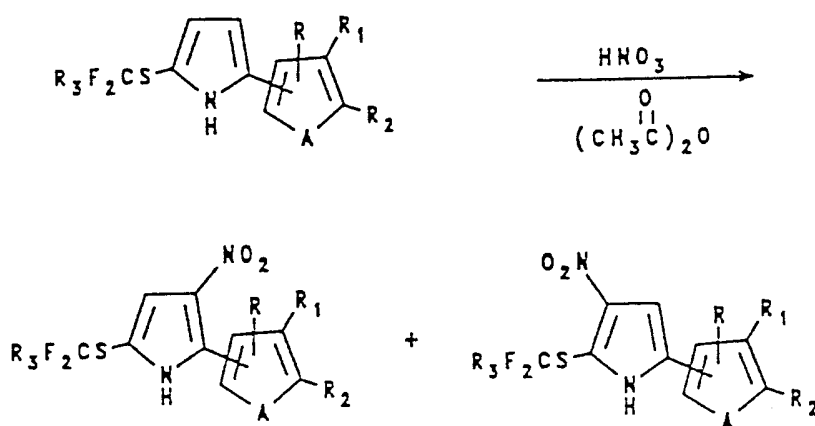
3-(2- a 3-thienyl a -furyl)-4-(halogenalkylsulfonyl)pyrrolové sloučeniny je možno připravovat reakcí halogenalkylsulfonu obecného vzorce XL s N-methylen-1-(p-tolylsulfonyl)methylaminem za přítomnosti báze, jako je natriumhydrid, způsobem znázorněným v diagramu XLI.

D i a g r a m X L I



2-(thienyl a furyl)-3-nitro-5-(halogenalkylthio)-pyrrolové sloučeniny a 5-(thienyl a furyl)-3-nitro-2-(halogenalkylthio)pyrrolové sloučeniny je možno připravovat reakcí 2-(thienyl nebo furyl)-5-(halogenalkylthio)pyrrolové sloučeniny s dýmavou kyselinou dusičnou za přítomnosti acetanhydridu způsobem znázorněným v diagramu XLII.

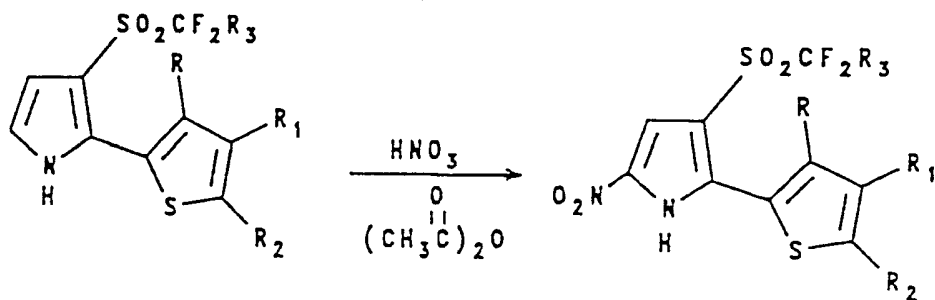
D i a g r a m X L I I



kde A a R_3 mají význam uvedený u obecného vzorce I, R , R_1 a R_2 představuje vždy atom halogenu.

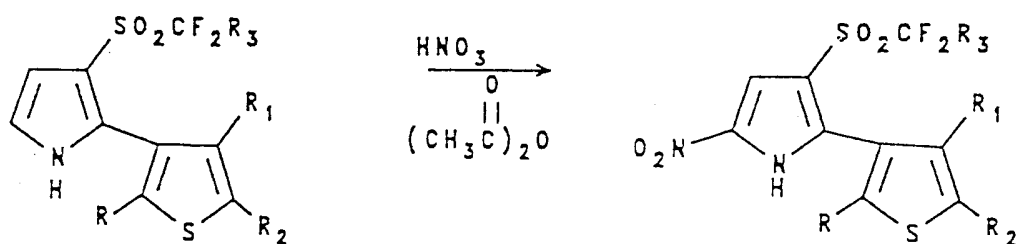
Podobně se mohou připravit 2-(2-thienyl)-5-nitro-3-(halogenalkylsulfonfyl)pyrrolové sloučeniny a 2-(3-thienyl)-5-nitro-3-(halogenalkylsulfonfyl)pyrrolové sloučeniny. Tyto postupy jsou znázorněny v diagramech XLIII a XLIV.

Diagram XLIII



kde A a R_3 mají význam uvedený u obecného vzorce I, R, R_1 a R_2 mají význam uvedený u diagramu XI.

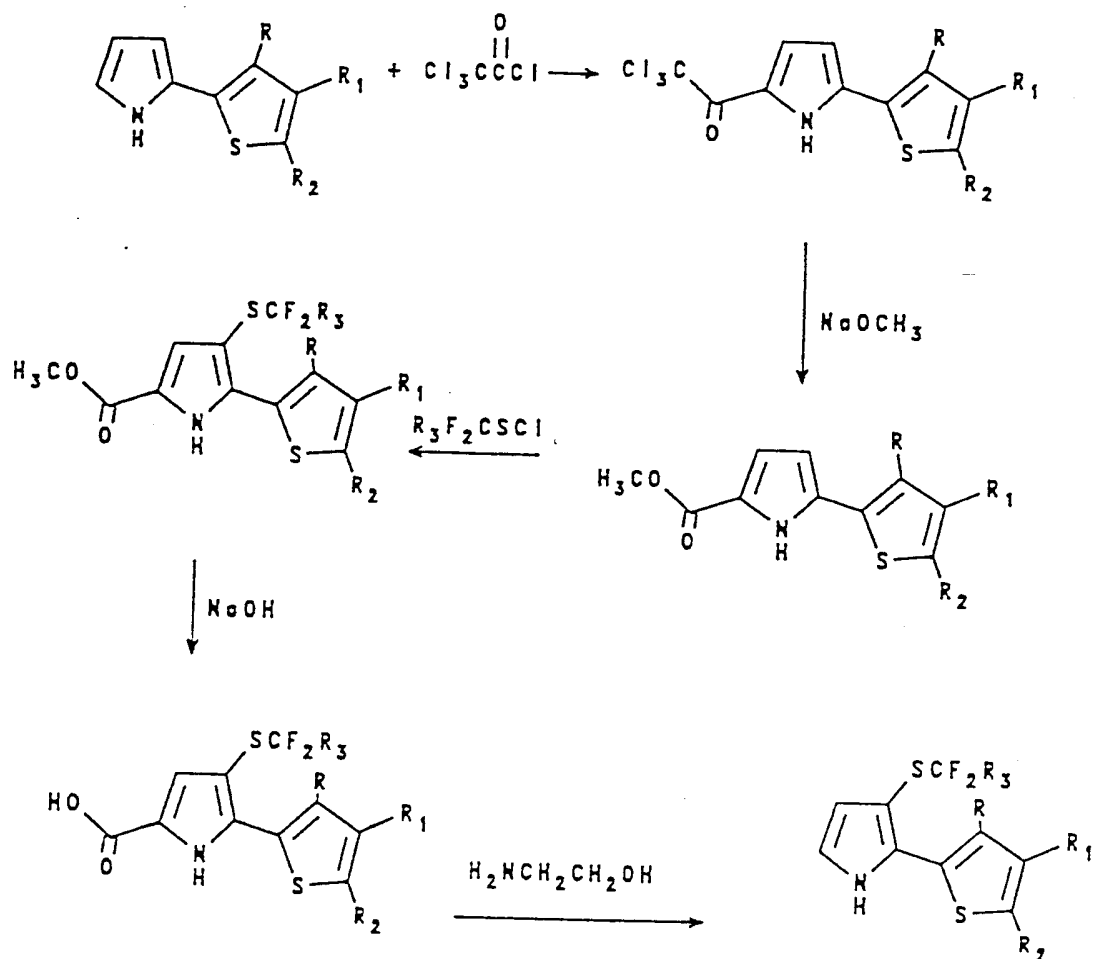
Diagram XLIV



kde A a R_3 mají význam uvedený u obecného vzorce I, R, R_1 a R_2 mají význam uvedený u diagramu XII.

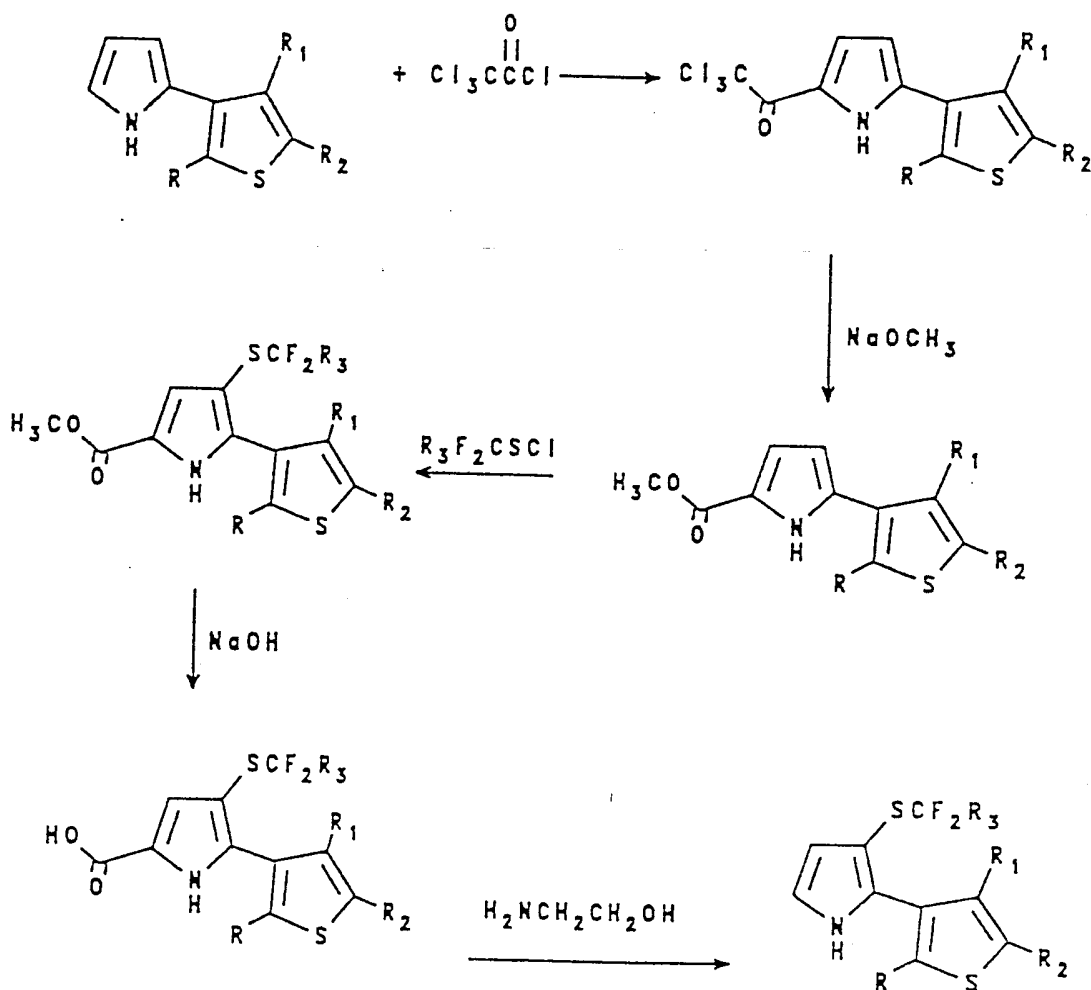
Způsoby výroby 2-(2-thienyl)-3-(halogenalkylthio)-pyrrolových sloučenin a 2-(3-thienyl)-3-(halogenalkylthio)-pyrrolových sloučenin jsou znázorněny v diagramech XLV a XLVI.

Diagram XLV



kde R , R_1 a R_2 mají význam uvedený u diagramu XI.

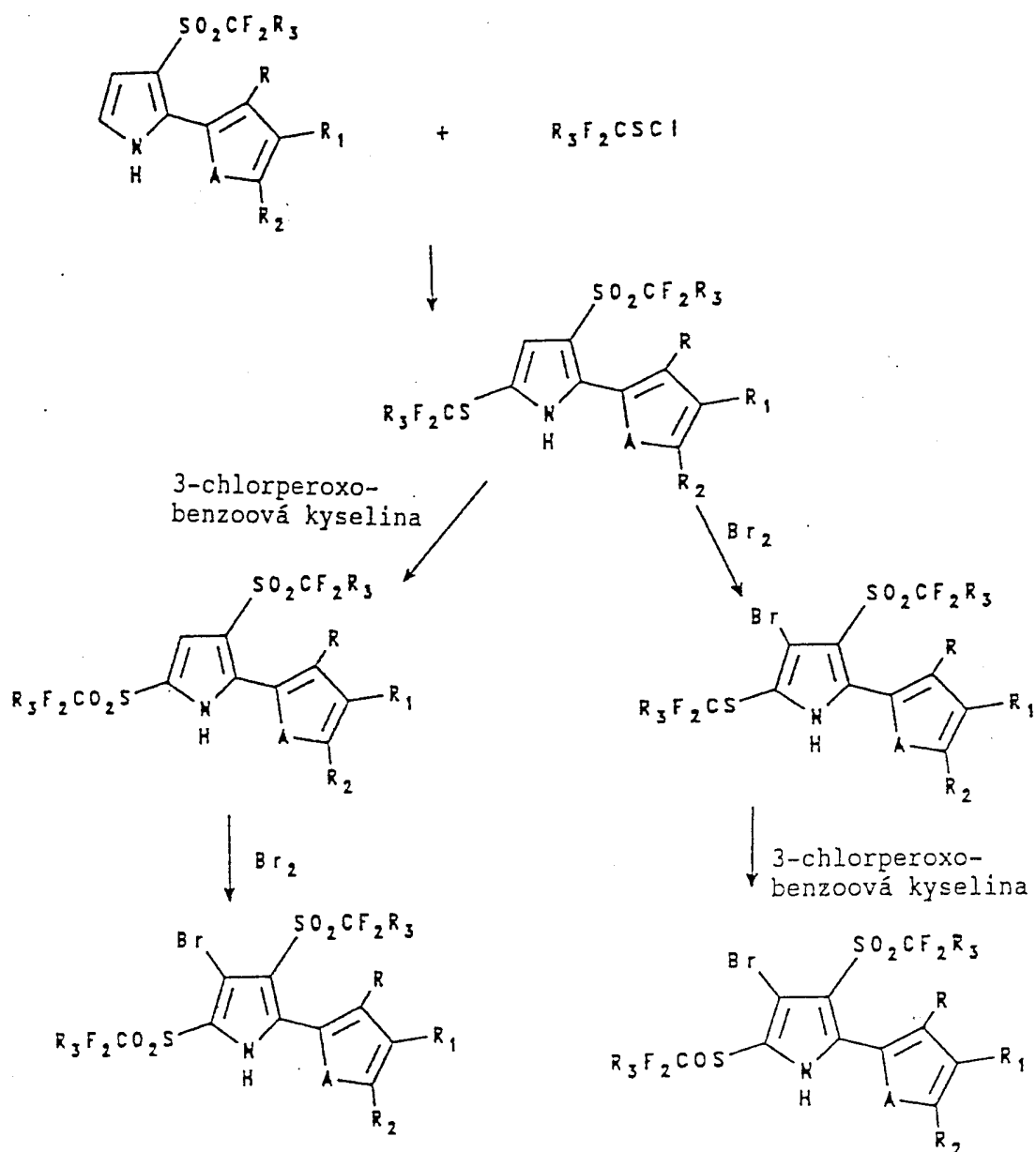
Diagram XLVI



kde R , R_1 a R_2 mají význam uvedený u diagramu XII.

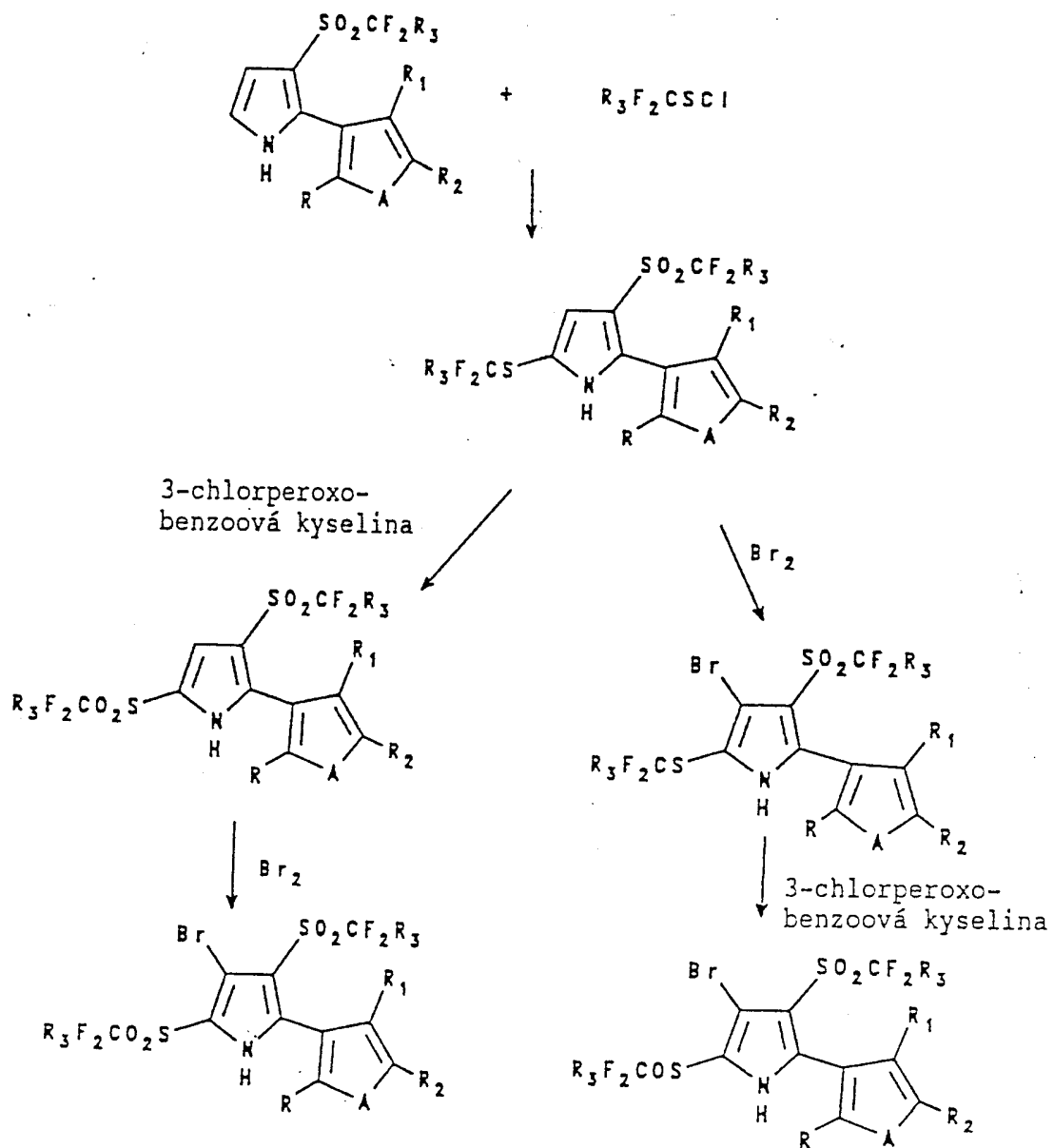
3-brom-5-(thienyl nebo furyl)-2-(halogenalkyl-sulfinyl a -sulfonyl)-4-(halogenalkylsulfonyl)pyrrolové sloučeniny je možno připravit způsobem znázorněným v diagramech XLVII a XLVIII.

Diagram XLVII



kde A a R_3 mají význam uvedený u obecného vzorce I a R , R_1 a R_2 mají stejný význam jako v diagramu XI.

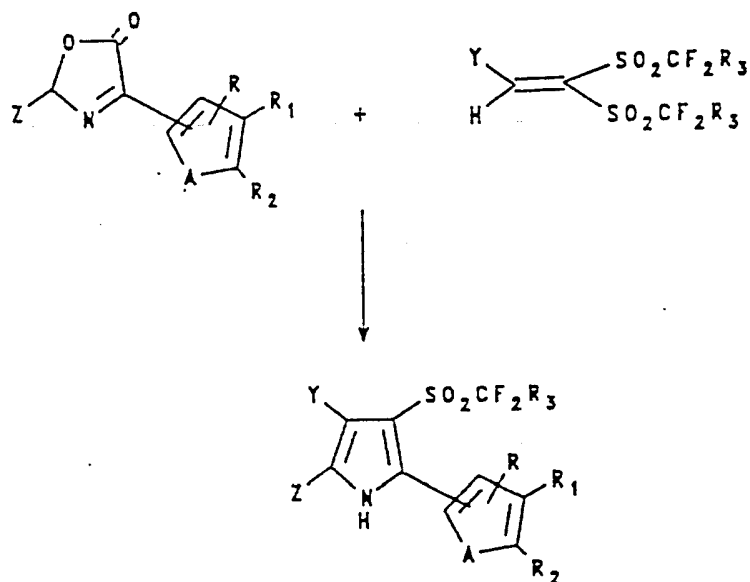
Diagram XLVIII



kde A a R_3 mají význam uvedený u obecného vzorce I a R , R_1 a R_2 mají stejný význam jako v diagramu XII.

2-(thienyl a furyl)-4-aryl-5-halogenalkyl-3-(halogenalkylsulfonyl)pyrrolové sloučeniny je možno připravit způsobem znázorněným v diagramu XLIX.

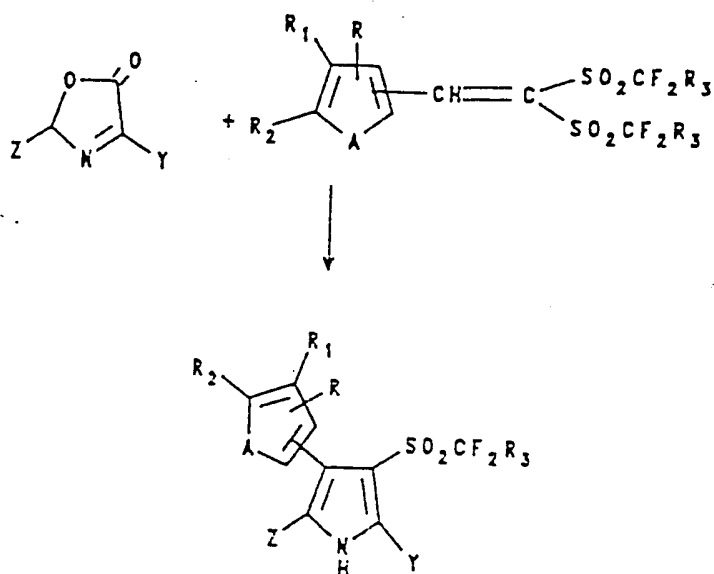
D i a g r a m X L I X



kde A, R, R_1 , R_2 , Y a Z mají význam uvedený u diagramu XXI a R_3 má význam uvedený výše u obecného vzorce I.

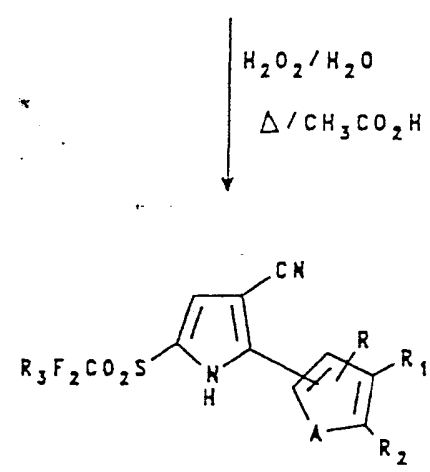
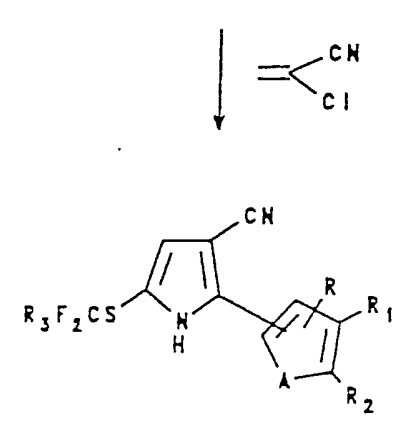
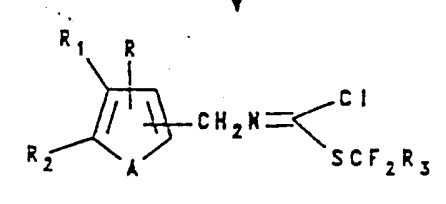
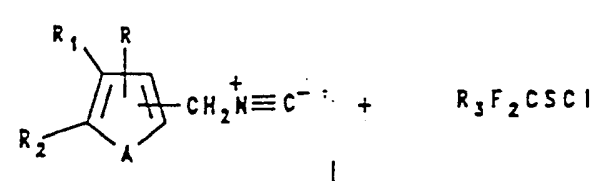
Podobně je možno připravit 2-aryl-4-(thienyl a furyl)-5-halogenalkyl-3-(halogenalkylsulfonyl)pyrrolové sloučeniny způsobem znázorněným v diagramu L.

Diagram L



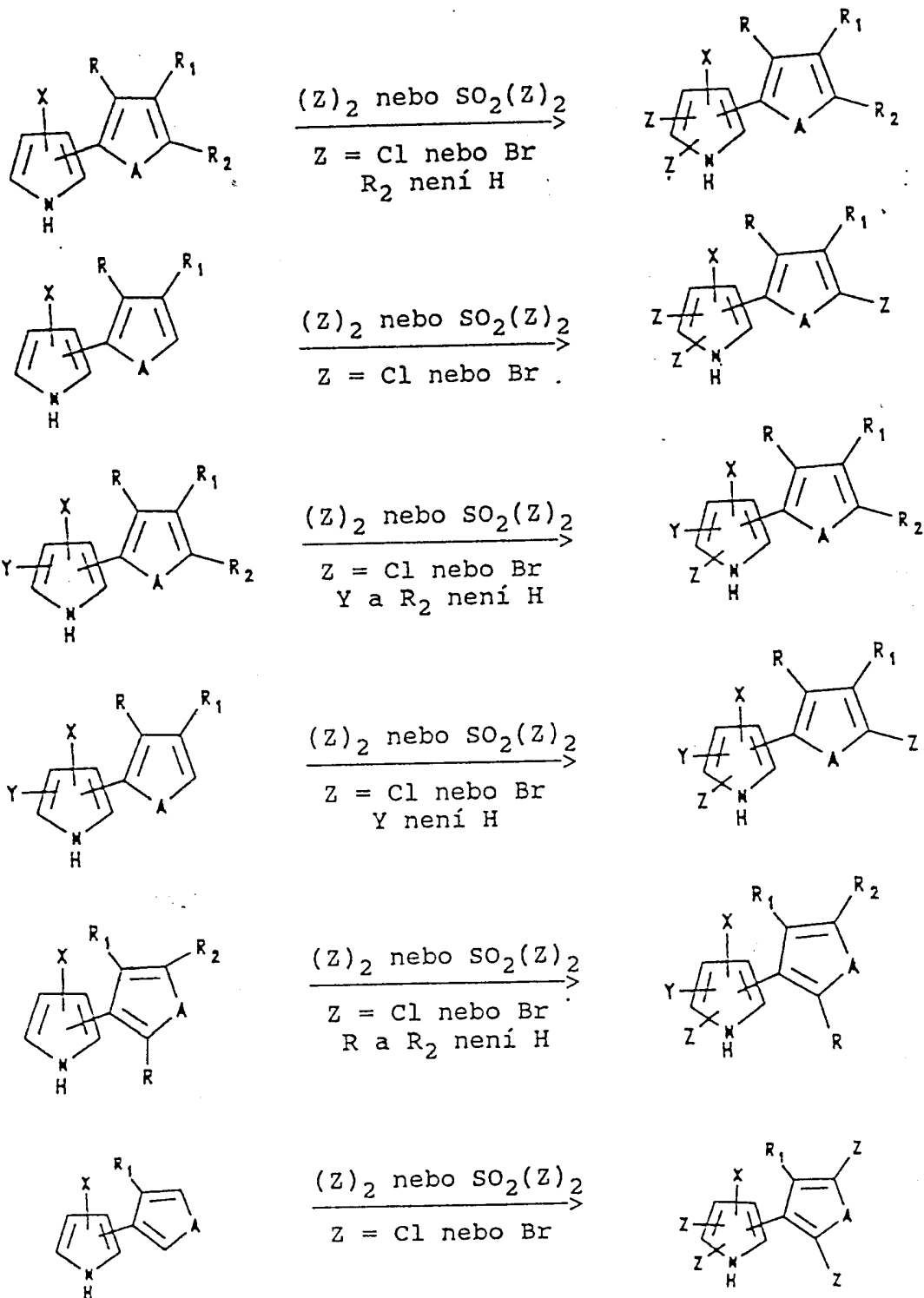
kde A, R, R₁, R₂, Y a Z mají význam uvedený u diagramu XXI a R₃ má význam uvedený výše u obecného vzorce I.

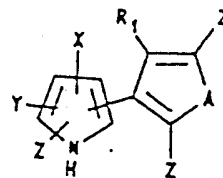
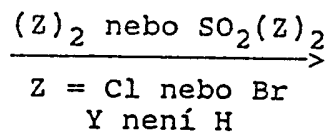
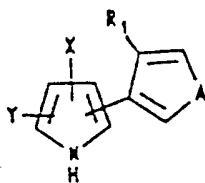
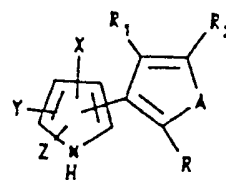
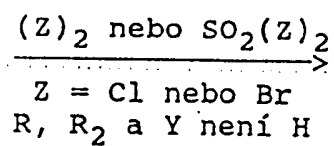
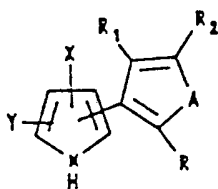
2-(thienyl a furyl)-5-(halogenalkylsulfonyl)pyrrol-3-karbonitrilové sloučeniny je možno připravit způsobem znázorněným v diagramu LI.



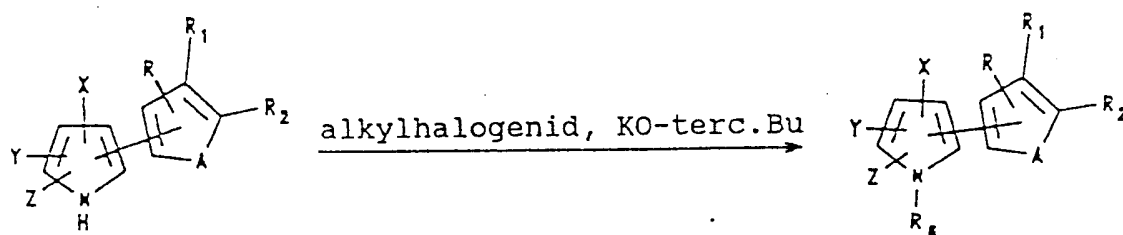
Konverze sloučenin obecného vzorce I, kde Y a/nebo Z představuje atom vodíku; na odpovídající sloučeniny obecného vzorce I, kde Y a/nebo Z představuje atom halogenu, se snadno provádí reakcí vodíkem substituovaného pyrrolu obecného vzorce I s přinejmenším asi jedním nebo dvěma ekvivalenty halogenačního činidla, jako je sulfuryl-halogenid, brom nebo chlor, za přítomnosti rozpouštědla, jako je dioxan, tetrahydrofuran, kyselina octová nebo chlorované uhlovodíkové rozpouštědlo. Kromě toho, sloučeniny obecného vzorce I, v nichž R, R₁ a/nebo R₂ představují atom vodíku, je možno převádět na odpovídající sloučeniny obecného vzorce I, v nichž R, R₁ a/nebo R₂ představuje atom halogenu, reakcí sloučeniny obecného vzorce I, kde R, R₁ a/nebo R₂ představuje atom vodíku, s halogenačním činidlem za přítomnosti rozpouštědla. Jako halogenačního činidla se přitom může použít bromu, sulfurylchloridu, sulfurylbromidu, chlornanu sodného, terc.butylhypochloritu, N-bromsukcinimidu, N-jodsukcinimidu apod. Několik halogenačních reakčních schemat je znázorněno v diagramu LII.

Diagram LII





Příprava 1-substituovaných sloučenin obecného vzorce I se může provádět tak, že se příslušně substituovaná sloučenina obecného vzorce I obsahující ve významu symbolu B vodík nechá reagovat s alkylačním nebo acylačním činidlem za přítomnosti alkoxidu nebo hydridu alkalického kovu. Tak například se může sloučenina obecného vzorce I, v níž B představuje atom vodíku a R , R_1 , R_2 , A , X , Y a Z mají význam uvedený výše u obecného vzorce I, nechat reagovat s příslušným alkylačním činidlem, jako je alkylhalogenid s 1 až 6 atomy uhlíku, v němž má alkylová skupina přímý nebo rozvětvený řetězec a je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou alkoxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkylthioskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou fenylskupinou, která popřípadě nese jako substituenty 1 až 3 atomy halogenu, nebo jednou benzyloxyskupinou, která popřípadě nese jako substituenty 1 až 3 atomy halogenu, a alkoxidem alkalického kovu, jako je terc.butoxid sodný nebo draselný. Touto reakcí se získá thienyl- nebo furylpyrrol obsahující stejné substituenty, jako výchozí látka, který je však kromě toho substituován na atomu dusíku alkylskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou výše uvedeným způsobem. Tuto reakci je možno ilustrovat následujícím reakčním schématem.

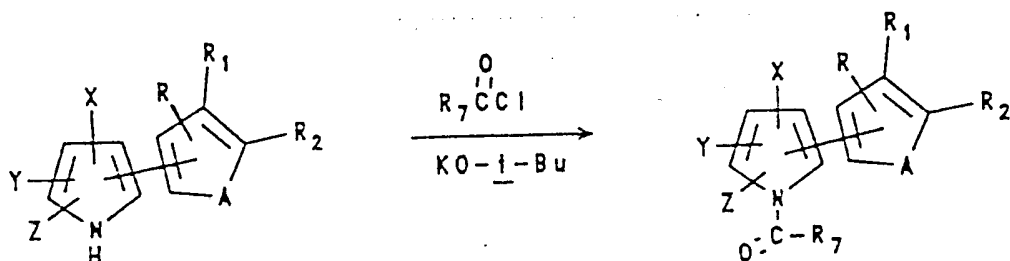


kde R , R_1 , R_2 , A , X , Y a Z mají význam uvedený výše u obecného vzorce I a R_6 představuje alkylskupinu s 1 až 6

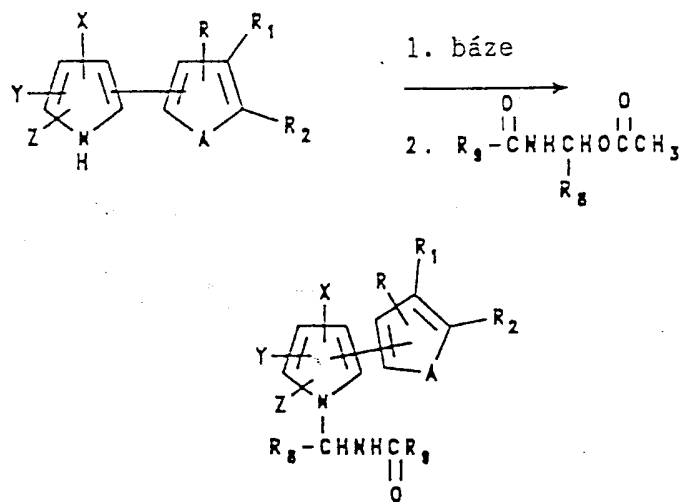
atomy uhlíku, která je popřípadě substituována výše uvedeným způsobem. Při podobné reakci je možno místo alkylhalogenidu použít kyanogenbromidu a získá se přitom thienyl- nebo furylpyrrol obecného vzorce I, obsahující v 1- poloze místo alkylskupiny karbonitrilovou skupinu.

Výše popsaný alkylační postup je také s výhodou možno aplikovat na přípravu thienyl- a furylpyrrolů obecného vzorce I, obsahujících N-alkenylový nebo N-alkinylový substituent, obsahující vždy 3 až 6 atomů uhlíku. Této substituce je možno dosáhnout jednoduše tak, že se při výše uvedené reakci použije místo alkylhalogenidu s 1 až 6 atomy uhlíku alkenylhalogenidu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo alkinylhalogenidu se 3 až 6 atomy uhlíku.

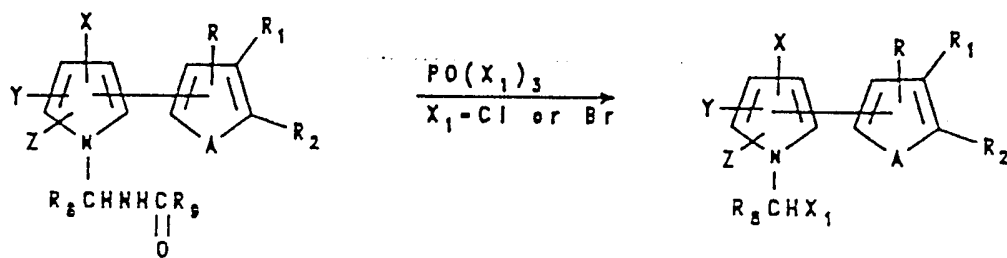
Podobným způsobem je možno připravit 1-acylované thienyl- a furylpyrroly reakcí vhodně substituovaného thienyl- nebo furylpyrrolu obecného vzorce I, kde B představuje atom vodíku, s acylačním činidlem za přítomnosti alkoxidu alkalického kovu. Jako acylačních činidel se přitom může použít takových látek, jako jsou chloridy alkanových kyselin s 1 až 6 atomy uhlíku nebo chloridy alkenových kyselin se 2 až 6 atomy uhlíku, chloridy substituovaných alkanových kyselin s 1 až 6 atomy uhlíku nebo chloridy substituovaných alkenových kyselin se 2 až 6 atomy uhlíku, benzoylchlorid, substituované benzoylchloridy, fenylchlorformiát, substituované fenylchlorformiáty, alkylchlorformiáty s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylovém zbytku nebo alkenylchlorformiáty se 2 až 6 atomy uhlíku v alkenylovém zbytku, substituované alkylchlorformiáty s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylovém zbytku nebo substituované alkenylchlorformiáty se 2 až 6 atomy uhlíku v alkenylovém zbytku, N-substituované karbamoylchloridy apod. Tuto reakci je možno ilustrovat následujícím reakčním schematem.



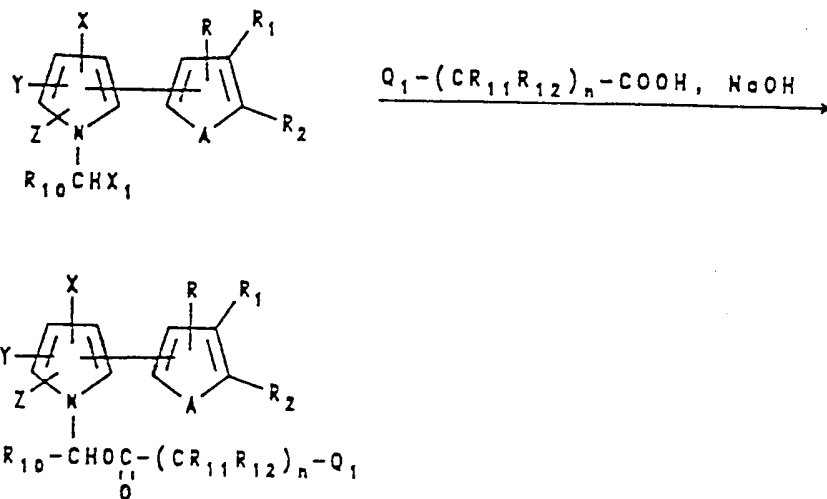
Thienyl- a fúrylpyrroly obecného vzorce I, v nichž R_6 představuje skupinu obecného vzorce CH_2SQ , je možno připravovat reakcí vhodně substituovaného thienyl- nebo fúrylpyrrolu obecného vzorce I obsahujícího ve významu symbolu R_6 chlormethylskupinu se solí alkalického kovu sloučeniny obecného vzorce SQ, za přítomnosti báze. Konečně, thienyl- a fúrylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I, kde R_6 představuje skupinu obecného vzorce $\text{CHR}_8\text{NHC(O)R}_9$, je možno připravovat způsobem znázorněným v následujícím reakčním schematu.



1-halogenmethylthienyl- a fúrylpyrroly je s výhodou možno připravovat způsobem znázorněným v následujícím reakčním schematu.

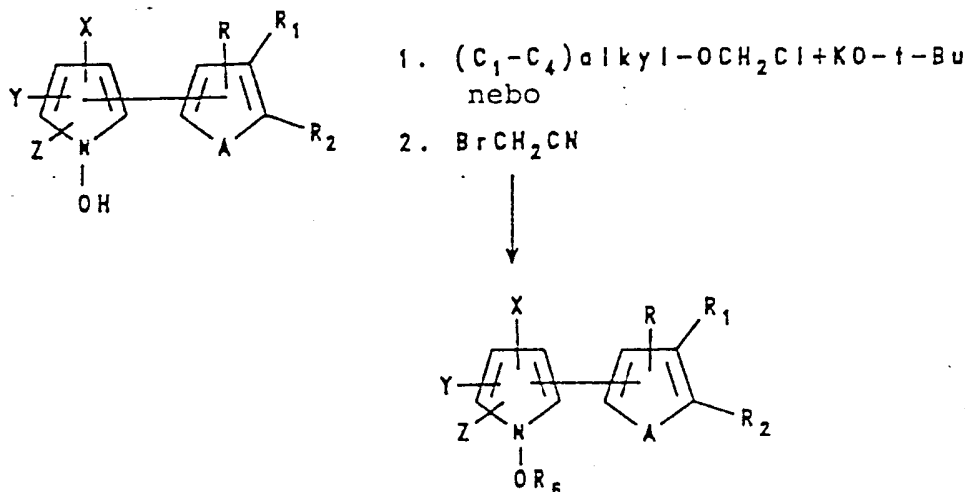


Sloučeniny obecného vzorce I, v nichž R_6 představuje skupinu obecného vzorce $R_{10}\text{CHOC(O)}(\text{CR}_{11}\text{R}_{12})_n\text{Q}_1$, je možno připravovat způsobem znázorněným v následujícím reakčním schematu.



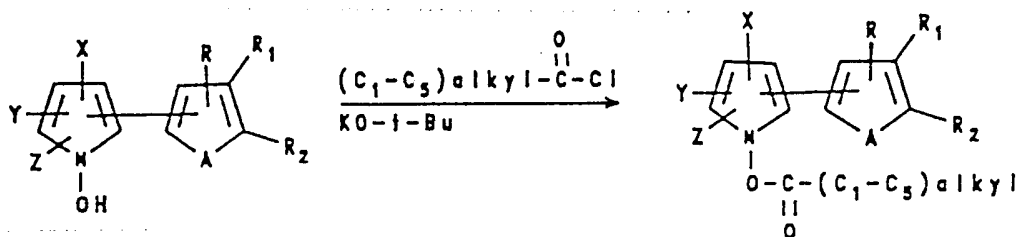
Sloučeniny obecného vzorce I, kde B představuje skupinu obecného vzorce OR_6 , je možno připravovat reakcí vhodně substituované thienyl- nebo furylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I, kde B představuje hydroxyskupinu a R, R_1, R_2, A, X, Y a Z mají význam uvedený výše u obecného vzorce I, s vhodným alkylačním činidlem a vhodnou bází, například chlormethylalkyletherem s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku a terc.butoxidem draselným. Touto reakcí se získá thienyl- nebo furylpyrrol obsahující stejné substituenty, jako výchozí látka, který je však kromě toho substituován na atomu kyslíku alkoxyethylskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylovém zbytku. Při podobné reakci, při níž se místo chlormethylalkyletheru s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém

zbytku použije bromacetonitrilu, se získá thienyl- nebo furylpyrrol, který na kyslíku obsahuje acetonitrilový substituent. Výše uvedené reakce je možno popsat následujícím reakčním schematem.



kde R, R₁, R₂, A, X, Y a Z mají význam uvedený výše u obecného vzorce I a R₆ představuje 1. alkoxymethylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylovém zbytku nebo 2. skupinu vzorce CH₂CN.

Podobně je možno sloučeniny obecného vzorce I, v nichž B představuje skupinu obecného vzorce C(O)R₇, připravovat reakcí vhodným způsobem substituované thienyl- nebo furylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I, kde B představuje hydroxyskupinu a R, R₁, R₂, A, X, Y a Z mají význam uvedený výše u obecného vzorce I, s vhodným acylačním činidlem a vhodnou bází, například chloridem kyseliny s 1 až 6 atomy uhlíku a terc.butoxidem draselným. Touto reakcí se získá thienyl- nebo furylpyrrol obsahující stejné substituenty, jako výchozí látka, který je však kromě toho substituován na atomu kyslíku alkanoylskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku. Tuto reakci je možno ilustrovat následujícím reakčním schematem.



Thienyl- a furylpyrrolové sloučeniny podle vynálezu jsou účinné při hubení hmyzu a roztočů. Tyto sloučeniny jsou také účinné při ochraně rostoucích nebo sklizených plodin před napadením hmyzem a roztoči.

Hmyz, který lze hubit pomocí sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu zahrnuje hmyz řádu Lepidoptera, jako je *Heliothis virescens*, bělásek zelný, *Spodoptera eridania*, předitvka polní atd; řádu Homoptera, jako jsou mšice, pidi-křísek a mouchy rodu *Aleyrodidae*; řádu Thysanoptera, jako je třásněnka; řádu Coleoptera, jako je *Diabrotica undecim-punctuata* Howardi; řádu Orthoptera, jako jsou sarančata, cvrčci, kobylkovití a švábi. Z roztočů, které lze hubit pomocí sloučenin podle vynálezu je možno uvést svilušku snovací, svilušku chmelovou aj. Sloučeniny podle vynálezu jsou účinné zejména proti *Heliothis virescens* a *Spodoptera eridania*.

Pro ochranu plodin před napadením hmyzem a roztoči v praxi obvykle stačí, když se na rostliny, plodiny nebo půdu, v níž plodiny rostou, aplikuje asi 10 až asi 10 000 ppm a přednostně asi 100 až asi 5 000 ppm thienyl- nebo furylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I ve formě disperze ve vodě nebo jiném kapalném nosiči.

Thienyl- a furylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu jsou také účinné při hubení hmyzu

a roztočů při aplikaci na listy rostlin a/nebo do půdy nebo vody, v níž rostliny rostou, v množství odpovídajícím poměru přibližně 0,100 až 4,0 kg/ha, vztaženo na účinnou složku.

Sloučeniny podle vynálezu jsou sice účinné pro potlačování hmyzu a roztočů, když se jich používá samotných, může se jich však také používat v kombinaci s jinými biologickými chemikáliemi, jako jsou jiné insekticidy a akaricidy. Tak například je možno sloučeniny podle vynálezu účinně používat ve spojení nebo v kombinaci s pyrethroidy, fosfáty, karbamáty, cyklodieny, endotoxinem bacillus thuringiensis (Bt), fenolovými sloučeninami cínu, formamidiny, chlorovanými uhlovodíky, benzoylfenylmočoviny apod.

Sloučeniny podle vynálezu je možno zpracovávat na emulgovatelné koncentráty, tekuté suspensní koncentráty nebo smáčitelné prášky, které se ředí vodou nebo jiným vhodným polárním rozpouštědlem, obvykle in situ, a potom aplikují ve formě zředěného postřiku. Sloučeniny podle vynálezu je také možno zpracovávat na suché kompaktní granule, granulární prostředky, popraše, poprašové koncentráty, koncentrované suspenze, mikroemulze apod. Všechny tyto prostředky je možno aplikovat na osivo, půdu, vodu a/nebo listy za účelem dosažení požadované ochrany rostlin. Tyto prostředky obsahují směs sloučenin podle vynálezu s inertními pevnými nebo kapalnými ředidly.

Tak například smáčitelné prášky, popraše a poprašové koncentráty je možno vyrábět tak, že se spolu mele a mísí asi 25 až asi 85 % hmotnostních sloučenin obecného vzorce I, asi 73 až asi 13 % hmotnostních pevného ředidla, jako je bentonit, křemelina, kaolin, attapulgit apod., asi 1 až asi 5 % hmotnostních dispergačního činidla, jako je lignosulfonát sodný a asi 1 až 5 % hmotnostních neiontového

povrchově aktivního činidla, jako je oktylfenoxypolyethoxyethanol, nonylfenoxypolyethoxyethanol apod.

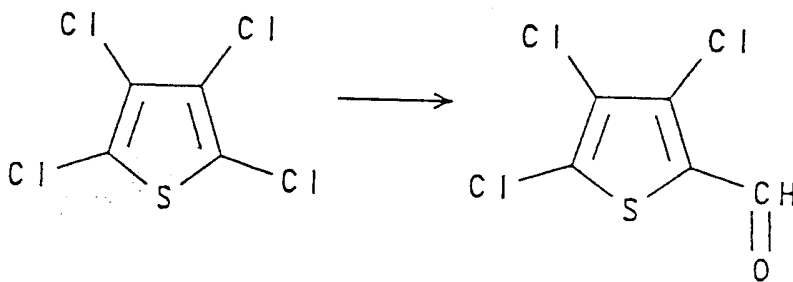
Typický emulgovatelný koncentrát je možno získat rozpuštěním asi 15 až asi 70 % hmotnostních sloučeniny obecného vzorce I. v asi 84 až asi 29 % hmotnostních rozpouštědla, jako je isoforon, toluen, butylcellosolv, methylacetát, propylenglykolmonomethylether apod., načež se ve vzniklém roztoku disperguje asi 1 až asi 5 % hmotnostních neiontového povrchově aktivního činidla, jako je alkylfenoxypolyethoxyalkohol.

Vynález je blíže popsán v následujících příkladech provedení. Tyto příklady, které ilustrují konkrétní podrobnosti vynálezu, mají výhradně ilustrativní charakter a v žádném ohledu neomezují vynález, který je definován pouze připojenými nároky. V příkladech se obecně postupuje podle výše uvedených reakčních schemat a jsou zde také uvedeny další prostředky pro výrobu ještě dalších sloučenin podle tohoto vynálezu, které nejsou specificky popsány výše.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

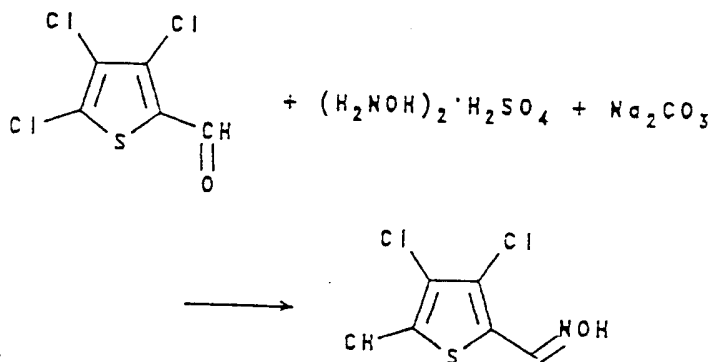
Výroba 3,4,5-trichlor-2-thiofenkarboxaldehydu



Butyllithium (2,5M roztok v tetrahydrofuranu, 3,96 ml, 9,9 mmol) se přidá k roztoku tetrachlorthiofenu (2,00 g, 9,01 mmol) v tetrahydrofuranu při teplotě 0 °C. Reakční směs se 30 minut míchá při 0 °C, potom se v průběhu 45 minut zahřívá na teplotu místnosti, přidá se k ní N,N-dimethylformamid (0,79 g, 10,8 mmol) míchá se 3 hodiny a nalije se do 1M roztoku kyseliny chlorovodíkové o teplotě 4 °C. Vzniklá směs se extrahuje etherem a spojené organické extrakty se postupně promyjí vodou a roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentrují za sníženého tlaku. Výsledná hnědá pevná látka se podrobí mžikové chromatografii na silikagelu za použití 5% roztoku ethylacetátu v hexanu. Získaná béžová pevná látka se překrystaluje z ethylacetátu a hexanu a tak se získá sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě béžových jehliček (1,63 g, 84 %, teplota tání 81 až 82 °C).

P ř í k l a d 2

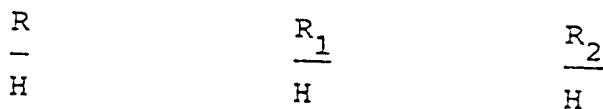
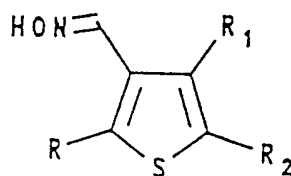
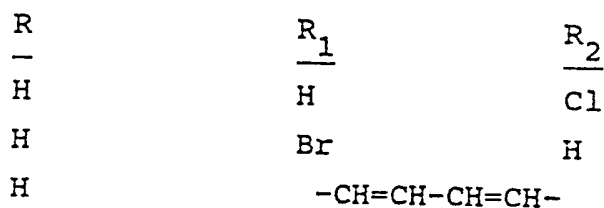
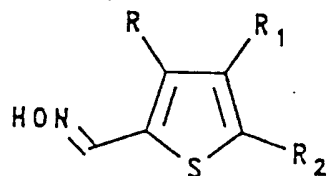
Výroba oximu 3,4,5-trichlor-2-thiofenkarboxaldehydu



Roztok uhličitanu sodného (10,91 g, 99,2 mmol) ve vodě se přidá k suspenzi 3,4,5-trichlor-2-thiofenkarboxaldehydu (10,69 g, 49,6 mmol) a sulfátu hydroxylaminu (8,14 g, 49,6 mmol) ve vodě. Směs se 18 hodin míchá při

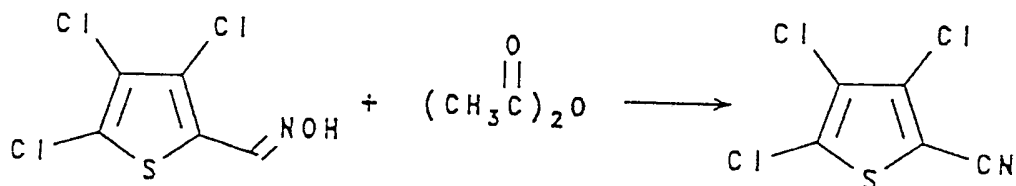
teplotě místnosti, potom se pevná látka odfiltruje z reakční směsi a vysuší za vysokého vakua přes noc. Získá se titulní sloučenina ve formě bílé pevné látky (10,24 g, 92 %).

Postupuje se v podstatě stejným způsobem, s tím rozdílem, že se použije jiných vhodně substituovaných thiofenkarboxaldehydů. Získají se následující sloučeniny:



P ř í k l a d 3

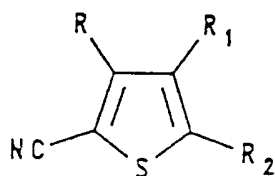
Výroba 3,4,5-trichlor-2-thiofenkarbonitrilu



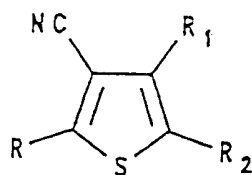
Roztok oximu 3,4,5-trichlor-2-thiofenkarboxaldehydu (10,075 g, 43,7 mmol) v acetanhydridu se 2 hodiny vaří pod

zpětným chladičem a potom za vakua zkoncentruje na hnědý olej. Tento olej se zředí etherem a vzniklý orgnický roztok se postupně promyje vodou a roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentruje za sníženého tlaku na hnědý olej. Mžikovou chromatografií tohoto oleje na silikagelu za použití 5% roztoku ethylacetátu v hexanu jako elučního činidla se získá béžová pevná látka, která se překrystaluje z ethylacetátu a hexanu. Získá se sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě hnědých jehlic (8,23 g, 89 %, teplota tání 63 až 64 °C).

Postupuje se v podstatě stejným způsobem, s tím rozdílem, že se použije jiného vhodně substituovaného oximu. Získají se následující sloučeniny.



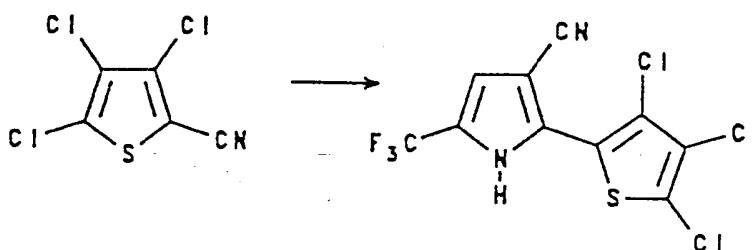
R	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>
H	H	Cl
H	Br	H
H	-CH=CH-CH=CH-	



R	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>
H	H	H

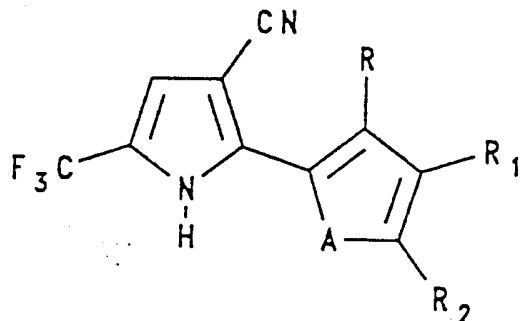
P ř í k l a d 4

Výroba 2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)-pyrrol-3-karbonitrilu

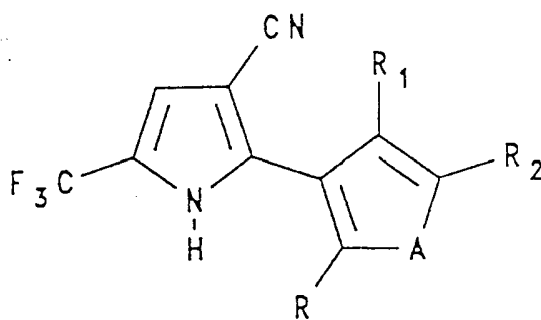


K roztoku lithiumdiisopropylamidu (2M roztok v uhlovodíkové směsi, 10,9 ml, 21,8 mmol) v tetrahydrofuranu se při - 78 °C přikape acetonitril (0,97 g, 23,7 mmol). Reakční směs se 30 minut míchá při - 78 °C, přidá se k ní roztok 3,4,5-trichlor-2-thiofenkarbonitrilu (3,87 g, 18,2 mmol) v tetrahydrofuranu, vzniklá směs se 30 minut míchá při - 78 °C, potom se v průběhu 45 minut ohřeje na teplotu místnosti, rozloží nasyceným roztokem chloridu amonného a extrahuje etherem. Spojené organické extrakty se postupně promyjí vodou a roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentrují za sníženého tlaku. Jako zbytek se získá červená pevná látka. Směs této červené pevné látky a 1-brom-3,3,3-trifluoracetonu (1,95 ml, 18,7 mmol) v kyseliny octové se 3,5 hodiny vaří pod zpětným chladičem a potom se zředí vodou a extrahuje etherem. Spojené organické extrakty se postupně promyjí vodou a roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentrují za sníženého tlaku. Jako zbytek se získá červená pevná látka. Tato pevná látka se podrobí mžikové chromatografii na silikagelu za použití 15% roztoku ethylacetátu v hexanu jako elučního činidla. Titulní sloučenina se získá v podobě bílé pevné látky (0,49 g, 7,8 %, teplota tání 220 až 221 °C).

Postupuje se v podstatě stejným způsobem, jaký byl popsán výše, přičemž se použije vhodně substituovaného kyanofuranu nebo kyanothiofenu. Získají se následující sloučeniny:



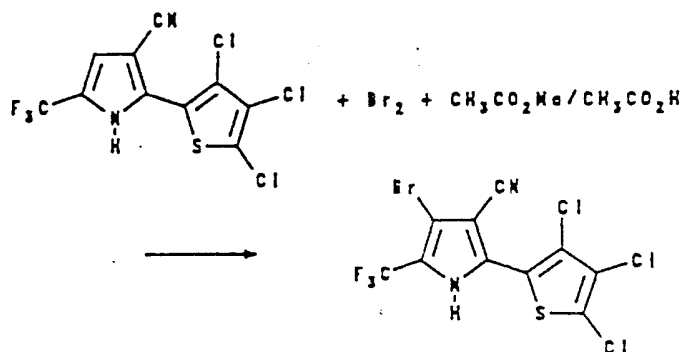
<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>(teplota tání)</u>
S	H	H	H	210
S	H	H	Br	230 - 231
S	H	H	Cl	232 - 233
S	H	Br	H	>230
O	H	H	H	196 - 197
S	H	-CH=CH-CH=CH-		>230
S	Cl	-CH=CH-CH=CH-		193 - 195



<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>(teplota tání)</u>
S	H	H	H	229 - 231

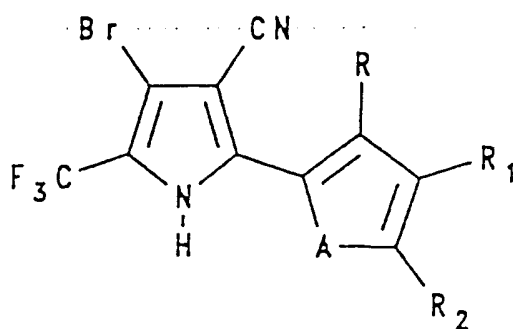
P ř í k l a d 5

Výroba 4-brom-2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu

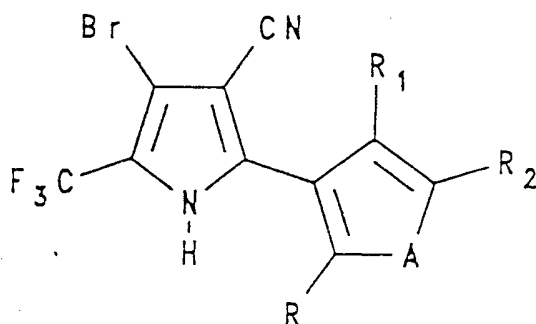


Brom (0,208 g, 1,31 mmol) se přidá k roztoku 2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu (0,38 g, 1,09 mmol) a octanu sodného (0,11 g, 1,31 mmol) v kyselině octové při teplotě 50 °C. Směs se 30 minut míchá při stejné teplotě a potom se k reakční směsi přidá další octan sodný (0,11 g, 1,31 mmol) a brom (0,208 g, 1,31 mmol). Dále se reakční směs 15 minut míchá, ochladí se na teplotu místnosti a nalije do 1% roztoku hydrogen-siřičitanu sodného. Z vodné směsi se odfiltruje pevná látka a vysuší za vysokého vakua přes noc. Získá se bílá pevná látka. Tato pevná látka se překrystaluje z ethylacetátu a hexanu a tak se získá sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě bílých krystalů (0,45 g, 96 %, teplota tání 221 až 224 °C).

Postupuje se v podstatě výše uvedeným způsobem, s tím rozdílem, že se použije vhodně substituovaných 2-(thienyl nebo furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilů. Získají se následující sloučeniny:



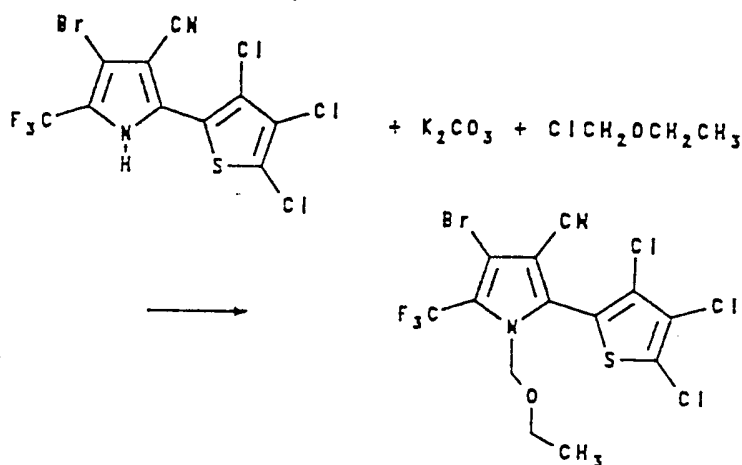
<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	(teplota tání)
S	H	H	Br	254 (rozklad)
S	H	H	Cl	>230
S	H	Br	Br	>230
O	H	H	Br	>230
S	Br	-CH=CH-CH=CH-		201 - 203
S	Cl	-CH=CH-CH=CH-		205 - 206



<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	(teplota tání)
S	Br	H	H	183 - 185

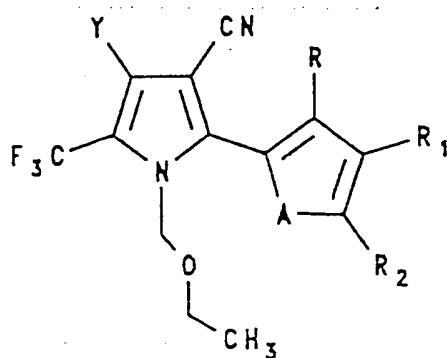
P ř í k l a d 6

Výroba 4-brom-(1-ethoxymethyl)-2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu

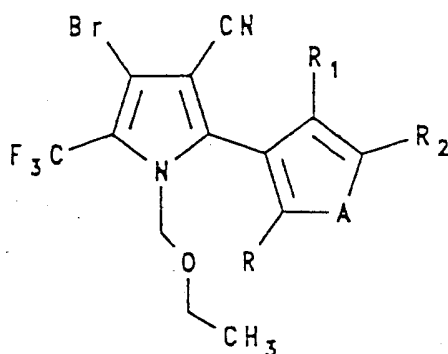


Ke směsi 4-brom-2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu (0,30 g, 0,71 mmol) a uhličitanu draselného (0,29 g, 2,13 mmol) v N,N-dimethylformamidu se přidá chlormethylethylether (0,20 g, 2,13 mmol). Reakční směs se 30 minut míchá při teplotě místnosti, potom se zředí vodou a extrahuje etherem. Spojené organické extrakty se postupně promyjí vodou a roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentrují za sníženého tlaku na čistý olej. Mžikovou chromatografií tohoto oleje na silikagelu za použití 15% roztoku ethylacetátu v hexanu jako elučního činidla se získá sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě bílých krystalů (0,24 g, 71 %, teplota tání 85 až 87 °C).

Postupuje se v podstatě výše popsáným způsobem, přičemž se však použije vhodně substituovaných 4-halogen-2-(thienyl nebo furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilů. Získají se následující sloučeniny:



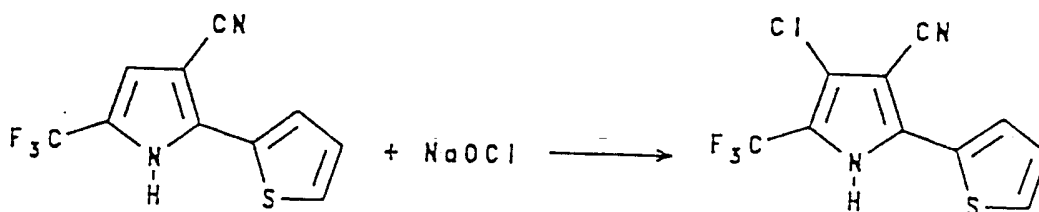
<u>Y</u>	<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>(teplota tání)</u>
Cl	S	H	H	H	82 - 83
Br	S	H	H	Br	81 - 83
Br	S	H	H	Cl	81 - 83
Br	O	H	H	Br	80 - 81
Br	S	Br	-CH=CH-CH=CH-		111 - 113
Br	S	Cl	-CH=CH-CH=CH-		113 - 115



<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>(teplota tání)</u>
S	Br	H	H	109 - 110

P ř í k l a d 7

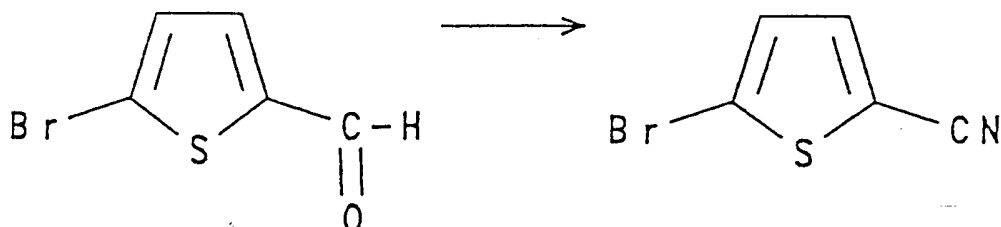
Výroba 4-chlor-2-(2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu



Roztok chlornanu sodného (12 ml, 5,25% roztoku, 17 mmol) se pomalu přikape k roztoku 2-(2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu (2,00 g, 8,26 mmol) v tetrahydrofuranu. Reakční směs se 2,25 hodiny míchá, rozloží se přidavkem 1% roztoku hydrogensířičitanu sodného a zředí etherem. Oddělí se vrstvy a organická vrstva se postupně promyje vodou a roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentruje za sníženého tlaku na žlutou pevnou látku. Mžikovou chromatografií této pevné látky na silikagelu za použití 15% roztoku ethylacetátu v hexanu jako elučního činidla se získá pevná látka, která se překrystaluje z ethylacetátu a hexanu. Získá se sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě žluté pevné látky (0,35 g, 15 %, teplota tání 221 až 223 °C).

P ř í k l a d 8

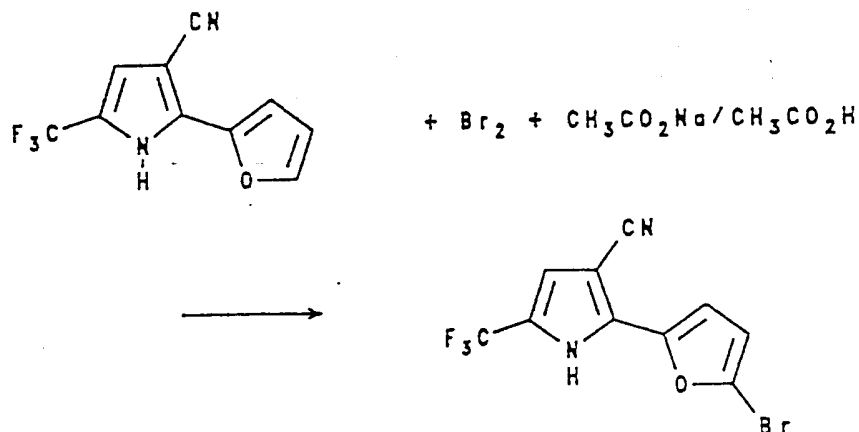
Výroba 5-brom-2-thiofenkarbonitrilu



Roztok hydroxylamin-O-sulfonové kyseliny (17,58 g, 157 mmol) se přidá k roztoku 5-brom-2-thiofenkarboxaldehydu (15,0 g, 78,5 mmol) ve vodě a acetonitrilu. Reakční směs se 17 hodin míchá, nalije se do vody a extrahuje etherem a ethylacetátem. Spojené organické extrakty se postupně promyjí vodou a roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentrují za sníženého tlaku na hnědou olejovitou pevnou látku. Roztok této olejovité pevné látky acetanhydridu se 5 hodin vaří pod zpětným chladičem, potom se zkoncentruje za sníženého tlaku, nalije do vody a extrahuje etherem. Spojené organické extrakty se postupně promyjí vodou, a zpola nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného, dále roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentrují za sníženého tlaku na hnědý olej. Mžikovou chromatografií tohoto oleje na silikagelu za použití 15% roztoku ethylacetátu v hexanu jako elučního činidla se získá sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě žlutého oleje (3,6 g, 24 %).

P ř í k l a d 9

Výroba 2-(5-brom-2-furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu

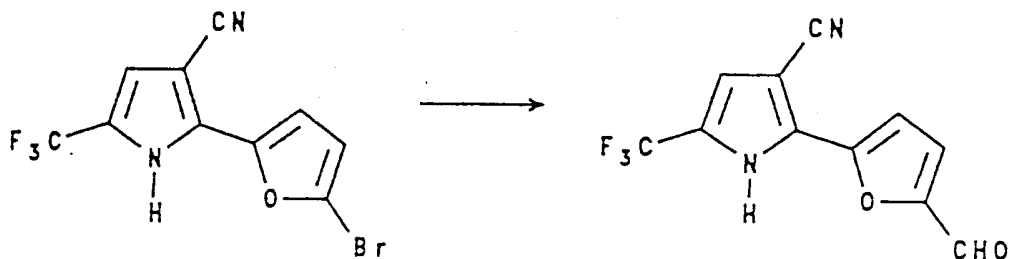


K roztoku 2-(2-furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu (1,00 g, 4,42 mmol) a octanu sodného (0,36 g, 4,42 mmol) v kyselině octové se přidá brom (0,71 g, 4,42 mmol). Reakční směs se 15 minut míchá a potom nalije do 1% roztoku hydrogensířičitanu sodného. Pevná látka se odfiltruje z vodné směsi, vysuší přes noc za vysokého vakua a překrystaluje z ethylacetátu a hexanu. Získá se sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě červených krystalů (1,21 g, 90 %, teplota tání 224 až 226 °C).

Postupuje se v podstatě výše. uvedeným způsobem, přičemž se však použije 2-(2-thienyl)-5-(trifluormethyl)-pyrrol-3-karbonitrilu místo 2-(2-furyl)-5-(trifluormethyl)-pyrrol-3-karbonitrilu. Získá se 2-(2-brom-3-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril ve formě pevné látky o teplotě tání 170 °C.

P ř í k l a d 1 0

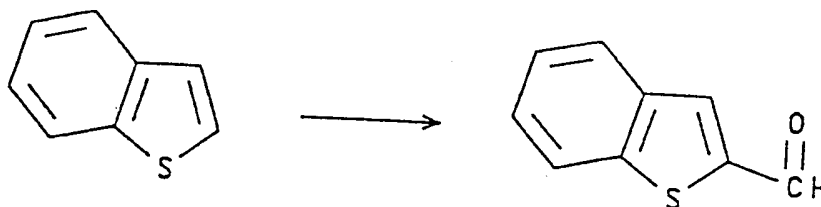
Výroba 2-(5-formyl-2-furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu



Butyllithium (3,45 ml roztoku, 7,78 mmol) se přikape k roztoku 2-(5-brom-2-furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu (1,13 g, 3,70 mmol) v tetrahydrofuranu při teplotě - 78 °C. Reakční směs se 30 minut míchá při - 78 °C, potom se zahřeje na teplotu místnosti, přidá se k ní N,N-dimethylformamid (1,35 g, 18,5 mmol) a nalije se do 1M roztoku kyseliny chlorovodíkové. Vzniklá směs se extrahuje etherem a ethylacetátem a spojené organické extrakty se postupně promyjí vodou a roztokem chloridu sodného, vysuší síranem sodným a zkoncentrují za sníženého tlaku. Výsledná oranžová pevná látka se podrobí mžikové chromatografii na silikagelu za použití 20 až 50% roztoku ethylacetátu v hexanu. Získaná oranžová pevná látka se překrystaluje z ethylacetátu a tak se získá sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě oranžových krystalů (0,66 g, 70 %, teplota tání 224 až 225 °C).

P ř í k l a d 1.1

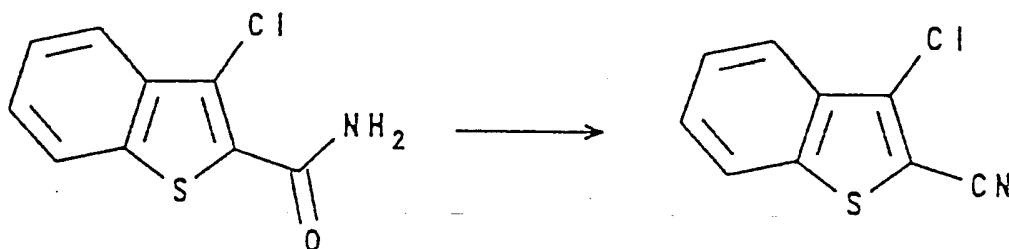
Výroba benzo[b]thiofen-2-karboxaldehydu



Butyllithium (54 ml roztoku, 134 mmol) se přikape k roztoku N,N,N',N'-tetramethylethyldiaminu (15,57 g, 134 mmol) v tetrahydrofuranu při teplotě 0 °C pod atmosférou dusíku. K reakční směsi se přikape roztok benzothiofenu (15,00 g, 112 mmol) v tetrahydrofuranu, směs se zahřeje na teplotu místnosti, přidá se další N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin (15,57 g, 134 mmol) a butyllithium (54 ml, 134 mmol), vzniklá směs se 13 hodin míchá při teplotě místnosti, ochladí se na 0 °C a přidá se k ní N,N-dimethylformamid (24,43 g, 336 mmol). Potom se vzniklá směs zahřeje na teplotu místnosti, 5 hodin se míchá a nalije se do 1M roztoku kyseliny chlorovodíkové. Vzniklá směs se extrahuje etherem a spojené organické extrakty se postupně promyjí vodou a roztokem chloridu sodného, vysuší síranem sodným a zkoncentrují za sníženého tlaku. Výsledný oranžový olej se podrobí mžikové chromatografii na silikagelu za použití 15% roztoku ethylacetátu v hexanu. Získá se sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě oranžového oleje (12,51 g, 69 %).

P ř í k l a d 1 2

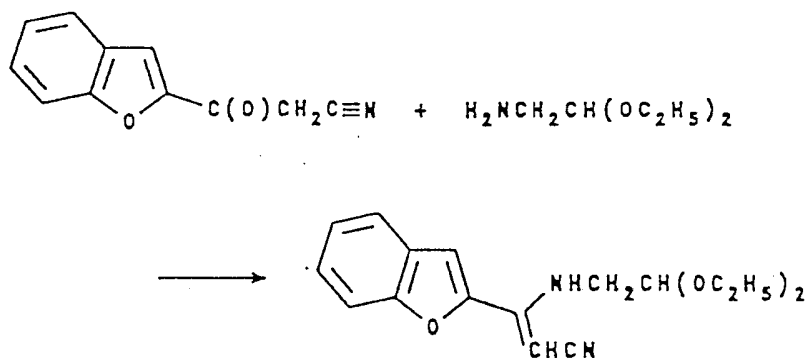
Výroba 3-chlorbenzo[b]thiofen-2-karbonitrilu



Anhydrid trifluoroctové kyseliny (11,90 g, 56,6 mmol) se přikape ke směsi pyridinu (5,23 g, 66,1 mmol) a 3-chlorbenzo[b]thiofen-2-karboxamidu (10,0 g, 47,2 mmol) v methylenchloridu při 0 °C. Reakční směs se v průběhu 1 hodiny zahřeje na teplotu místnosti, zředí se vodou a extrahuje etherem. Spojené organické extrakty se postupně promyjí vodou, 1M roztokem kyseliny chlorovodíkové a roztokem chloridu sodného, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentrují za sníženého tlaku. Získaná žlutá pevná látka se překrystaluje z ethylacetátu a hexanu. Získá se sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě špinavě bílých jehlic (8,80 g, 96 %).

P ř í k l a d 1 3

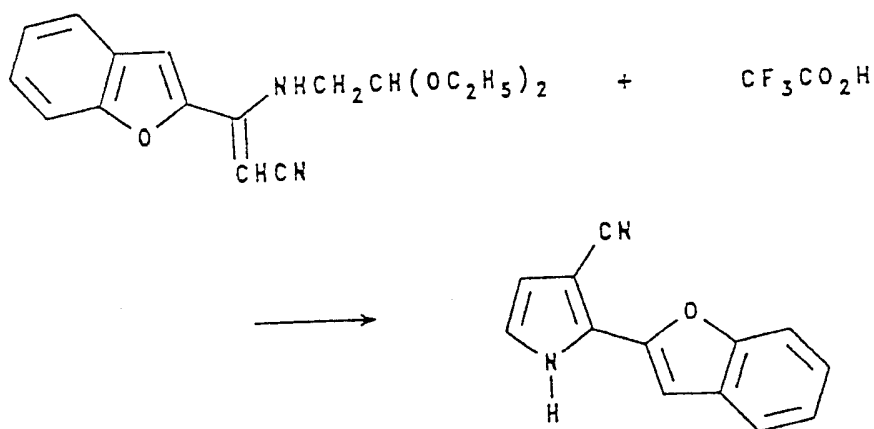
Výroba diethylacetalu β-[(formylmethyl)amino]-2-benzofuranakrylonitrilu



Směs 2-omega-kyanoacetobenzofuranu (18,52 g, 100,0 mol) a diethylacetalu aminoacetaldehydu (14,50 ml, 13,28 g, 99,7 mmol) v toluenu se vaří přes noc pod zpětným chladičem, přičemž voda se z reakční směsi odděluje pomocí Dean-Starkova oddělovače. Potom se reakční směs zkoncentruje za sníženého tlaku na černý olej. Chromatografií vzniklého oleje na suchém sloupci silikagelu za použití methylenchloridu se získá načervenalý černý olej. Tento olej se smíchá s roztokem methylenchloridu v hexanu. Směs se přefiltruje a filtrát se zkoncentruje za sníženého tlaku. Získá se sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě načervenalého černého oleje (výtěžek je 10,20 g).

P ř í k l a d 1 4

Výroba 2-(2-benzofuranyl)pyrrol-3-karbonitrilu

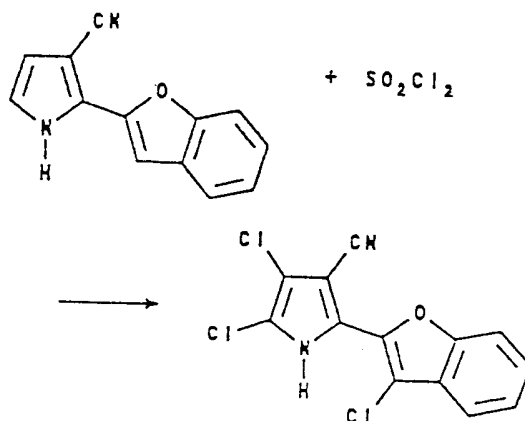


β -[(formylmethyl)amino]-2-benzofuranakrylonitril (1,00 g, 3,33 mmol) se přikape ke kyselině trifluoroctové (5 ml). Reakční směs se 1 hodinu míchá při teplotě místnosti, zředí se vodou a extrahuje ethylacetátem. Organický extrakt se postupně promyje nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a roztokem chloridu sodného,

vysuší síranem hořečnatým, odbarví aktivním uhlím a zkoncentruje za sníženého tlaku. Získá se oranžová pevná látka. Tato pevná látka se chromatografuje na suchém sloupci silikagelu za použití methylenchloridu jako elučního činidla. Získá se titulní sloučenina ve formě hnědobílé pevné látky (0,32 g, 46 %, teplota tání 157 až 160,5 °C).

P ř í k l a d 1.5

Výroba 4,5-dichlor-2-(3-chlor-2-benzofuranyl)pyrrol-3-karbonitrilu

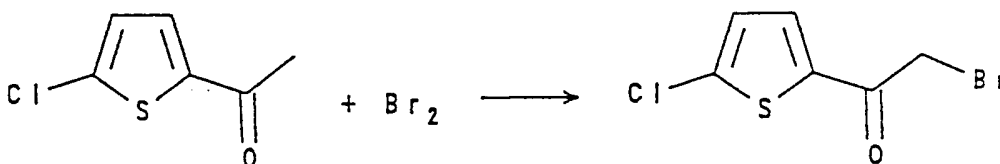


Sulfurylchlorid (1,20 ml, 2,02 g, 14,9 mmol) se přikape k roztoku 2-(2-benzofuranyl)pyrrol-3-karbonitrilu (1,00 g, 4,8 mmol) v kyselině octové. Vzniklá reakční směs se 45 minut míchá při teplotě místnosti a potom se pevná látka oddělí filtrací. Tato pevná látka se promyje chladnou kyselinou octovou a vysuší přes noc na šedý prášek. Roztok tohoto šedého prášku v tetrahydrofuranu se vysuší síranem hořečnatým, odbarví aktivním uhlím a zkoncentruje za sníženého tlaku na žlutobílou pevnou látku. Tato žlutobílá pevná látka se suspenduje v methylenchloridu, suspenze se 90 minut míchá a potom se odfiltruje sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě špinavě bílé pevné látky (0,74 g, teplota tání 258 až 260,5 °C).

Postupuje se výše popsaným způsobem, s tím rozdílem, že se použije dvou ekvivalentů sulfurylchloridu. Získá se 5-chlor-2-(3-chlor-2-benzofuranyl)pyrrol-3-karbonitril ve formě bílé pevné látky o teplotě tání 223,5 až 225,5 °C.

P ř í k l a d 1 6

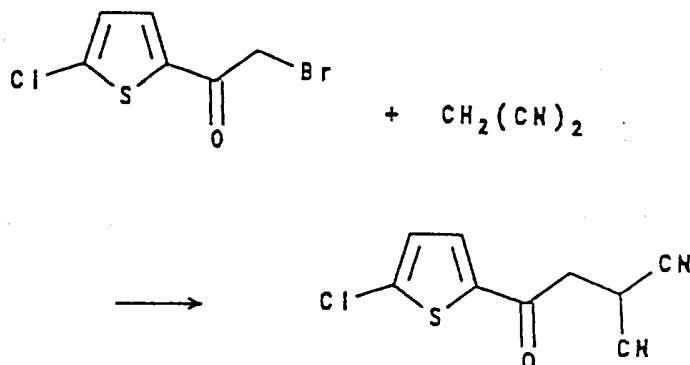
Výroba 2-brom-1-(5-chlor-2-thienyl)ethanonu



Roztok bromu (18,90 g, 118 mmol) v chloroformu se přidá k roztoku 2-acetyl-5-chlorthiofenu (19,00 g, 118 mmol) v chloroformu při 40 až 45 °C. Reakční směs se 2 hodiny míchá při teplotě místnosti a potom se zředí vodou. Organická vrstva se oddělí, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentruje za sníženého tlaku. Jako zbytek získaná pevná látka se suspenduje v roztoku etheru v hexanu, suspenze se přefiltruje a pevná látka se vysuší. Získá se sloučenina jmenovaná v nadpisu (12,20 g, teplota tání 68 až 70 °C).

P ř í k l a d 1 7

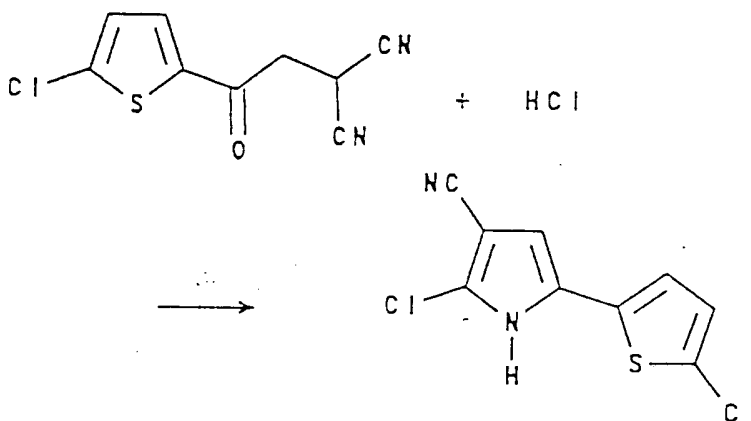
Výroba [(5-chlor-2-thienyl)methyl]malononitrilu



Roztok 2-brom-1-(5-chlor-2-thienyl)ethanonu (11,50 g, 48 mmol) v tetrahydrofuranu se přidá k roztoku malononitrilu (3,17 g, 48 mmol) a terč.butoxidu draselného (5,70 g, 51 mmol) v tetrahydrofuranu při teplotě 0 °C. Reakční směs se několik minut míchá, zkoncentruje se za sníženého tlaku, zředí vodou a pevná látka se odfiltruje. Tato pevná látka se chromatografuje (mžiková chromatografie) na silikagelu za použití směsi hexanu a ethylacetátu v poměru 4:1 jako elučního činidla. Získá se sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě žluté pevné látky o teplotě tání 155 až 158 °C.

P ř í k l a d 1 8

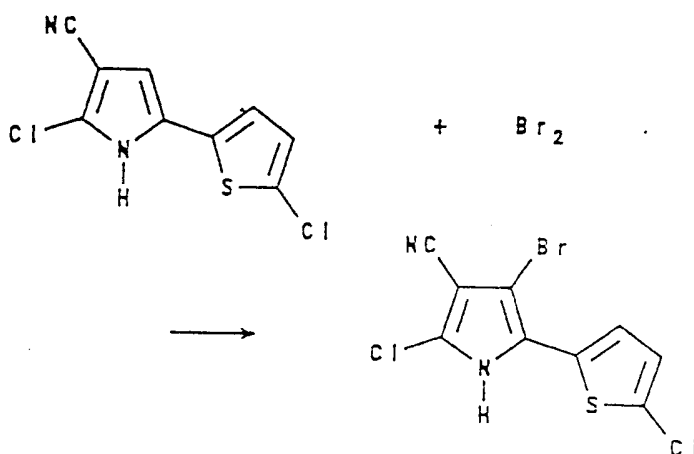
Výroba 2-chlor-5-(5-chlor-2-thienyl)pyrrol-3-karbonitrilu



Směsí [(5-chlor-2-thienyl)methyl]malononitrilu (4,60 g, 20,5 mmol), etheru a chloroformu se po dobu 20 minut probublává malou rychlostí chlorovodík. Reakční směs se nalije do směsi ledu a vody a extrahuje etherem. Spojené organické extrakty se vysuší síranem hořečnatým a zkoncentrují za sníženého tlaku na hnědou pevnou látku. Tato pevná látka se smíchá s roztokem hexanu v etheru a odfiltruje. Titulní sloučenina se získá v podobě hnědé pevné látky, jejíž teplota tání je vyšší než 200 °C.

P ř í k l a d 1 9

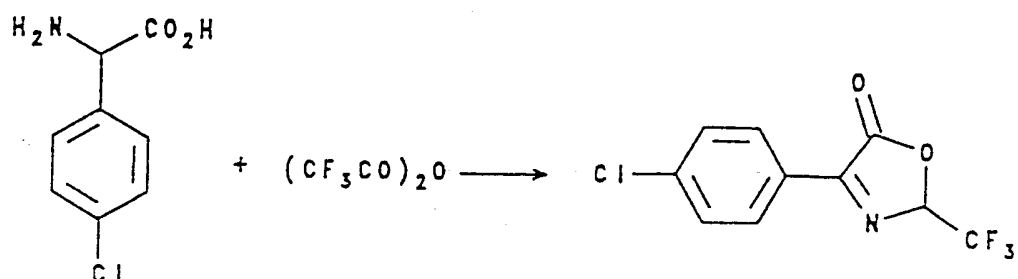
Výroba 4-brom-2-chlor-5-(5-chlor-2-thienyl)pyrrol-3-karbonitrilu



Roztok bromu (0,70 g, 4,3 mmol) v p-dioxanu se přikape k roztoku 2-chlor-5-(5-chlor-2-thienyl)pyrrol-3-karbonitrilu (1,0 g, 4,1 mmol) v p-dioxanu. Reakční směs se míchá přes noc při teplotě místnosti a potom se zkoncentruje za sníženého tlaku. Získaný zbytek se podrobí mžikové chromatografii na silikagelu za použití roztoku hexanu a ethylacetátu v poměru 6:1 jako elučního činidla. Sloučenina jmenovaná v nadpisu se získá ve formě žluté pevné látky, jejíž teplota tání je vyšší než 200 °C.

P ř í k l a d 2 0

Výroba 4-(p-chlorfenyl)-2-(trifluormethyl)- 3-oxazolin-5-onu

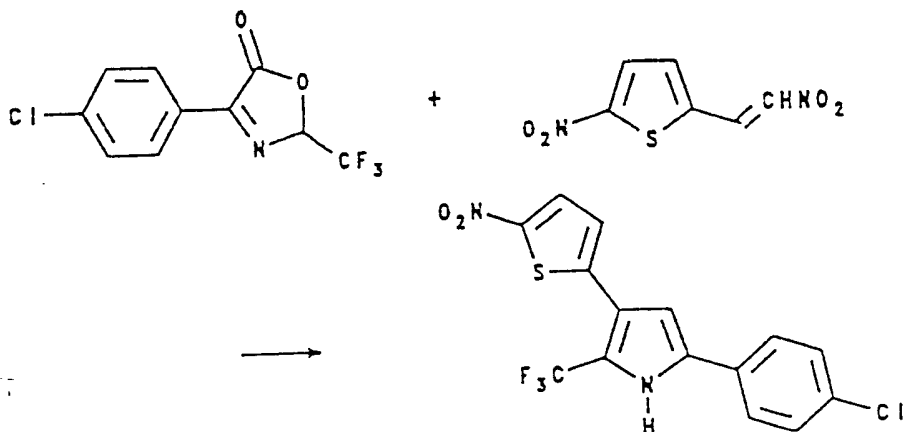


Roztok (p-chlorfenyl)glycinu (5,05 g, 27,3 mmol) a anhydridu kyseliny trifluoroctové (22,90 g, 109,2 mmol) v toluenu se 5 minut vaří pod zpětným chladičem a potom zkoncentruje za sníženého tlaku. Získá se sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě čirého oranžového oleje. Identifikace se provede analytickou vysoce účinnou kapalinovou chromatografií.

Postupuje se v podstatě výše uvedeným způsobem, s tím rozdílem, že se použije α -amino-2-thiofenoctové kyseliny místo (p-chlorfenyl)glycinu. Získá se 4-(2-thienyl)-2-(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-on ve formě hnědého oleje.

P ř í k l a d 2 1

Výroba 5-(p-chlorfenyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)-2-(trifluormethyl)pyrrolu



Triethylamin (1,16 g, 11,3 mmol) se přidá k roztoku 4-(p-chlorfenyl)-2-(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-onu (2,97 g, 11,3 mmol) a 2-nitro-5-(2-nitrovinyl)thiofenu (2,26 g, 11,3 mmol) v acetonitrilu při teplotě blízké teplotě zpětného toku. Reakční směs se 1 hodinu vaří pod zpětným chladičem, míchá se přes noc při teplotě místnosti a potom se zkoncentruje za sníženého tlaku na červený olej. Chromatografií tohoto oleje se získá sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě světle hnědé pevné látky o teplotě tání 166 až 169 °C.

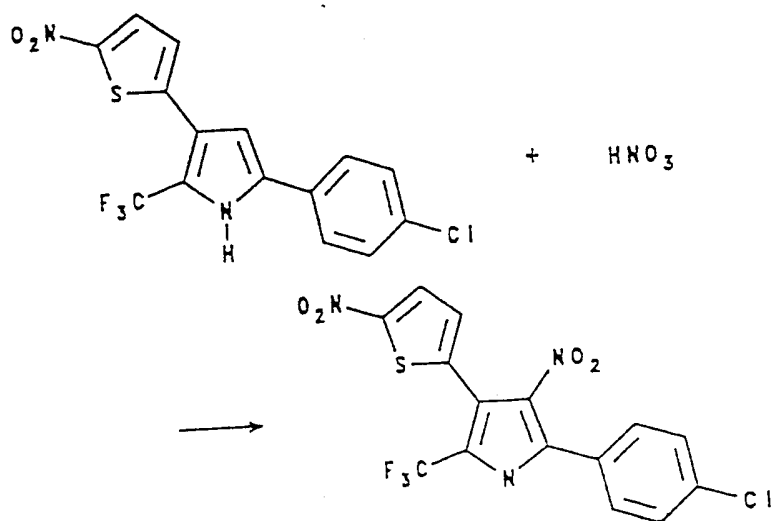
Postupuje se v podstatě výše uvedeným způsobem, pouze s tím rozdílem, že se použije 2-(2-nitrovinyl)furanu místo 2-nitro-5-(2-nitrovinyl)thiofenu. Získá se 5-(p-chlorfenyl)-3-(2-furyl)-2-(trifluormethyl)pyrrol ve formě světle hnědé pevné látky o teplotě tání 65 až 66 °C.

Postupuje se v podstatě výše uvedeným způsobem, pouze s tím rozdílem, že se použije 4-(2-thienyl)-2-(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-onu místo 4-(p-chlorfenyl)-2-(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-onu a 2-chlorakrylonitrilu

místo 2-nitro-5-(2-nitrovinyl)thiofenu. Získá se 2-(2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril ve formě světle hnědé pevné látky o teplotě tání 210 °C.

P ř í k l a d 2 2

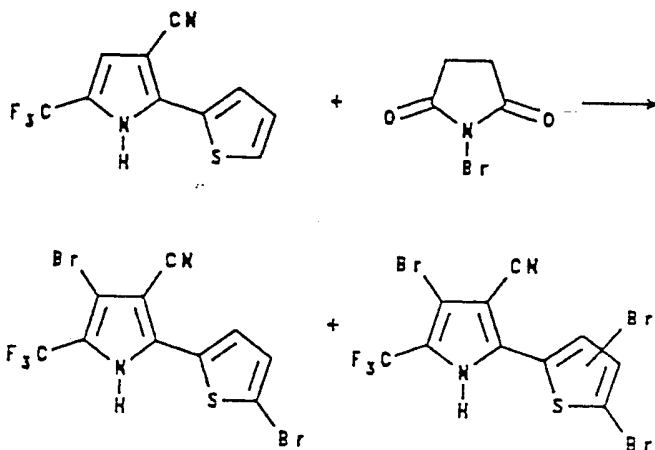
Výroba 2-(p-chlorfenyl)-3-nitro-4-(5-nitro-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrolu



90% roztok kyseliny dusičné (0,02 g, 0,28 mmol) se přidá k roztoku 5-(p-chlorfenyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)-2-(trifluormethyl)pyrrolu (0,13 g, 0,34 mmol) v acetanhydridu. Vzniklá reakční směs se 10 minut míchá při teplotě místnosti, potom se k ní přidá další 90% roztok kyseliny dusičné (0,02 g, 0,28 mmol) a v míchání při teplotě místnosti se 15 minut pokračuje. Vzniklá směs se nalije do vody, míchá se přes noc při teplotě místnosti a extrahuje se etherem. Spojené organické extrakty se vysuší síranem hořečnatým a zkoncentrují za sníženého tlaku. Získá se sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě světle hnědé pevné látky, která se identifikuje ¹HNMR-spektrální analýzou.

P ř í k l a d 2 3

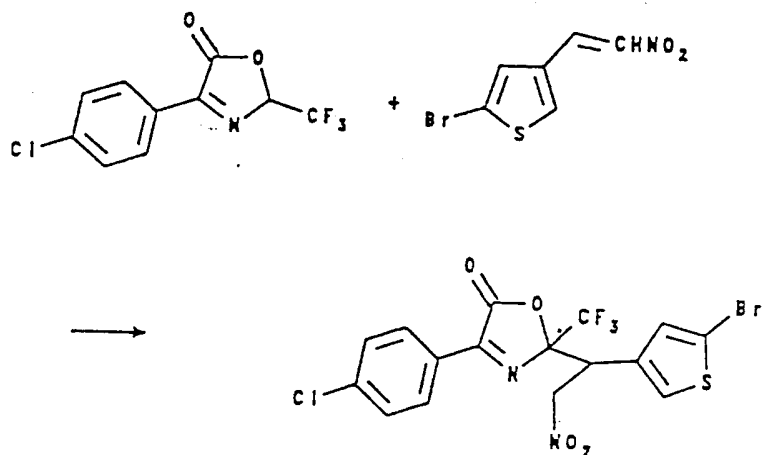
Výroba 4-brom-2-(5-brom-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)-pyrrol-3-karbonitrilu a 4-brom-2-[3(nebo 4),5-dibrom-2-thienyl]-5-(trifluormethyl)-pyrrol-3-karbonitrilu



Roztok N-bromsukcinimidu (0,84 g, 4,63 mmol) a 2-(2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitrilu (1,02 g, 4,21 mmol) v tetrahydrofuranu se 20 minut míchá při teplotě místnosti, potom se k němu přidá další N-bromsukcinimid (0,84 g, 4,63 mmol) a v míchání při teplotě místnosti se pokračuje 20 minut. Dále se směs 2 hodiny míchá za varu pod zpětným chladičem a nalije se do vody. Vodná směs se přefiltruje, čímž se získá pevná látka a filtrát. Směs pevné látky s toluenem se zahřeje, přefiltruje a pevná látka se vysuší, čímž se získá 4-brom-2-(5-brom-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril ve formě pevné látky o teplotě tání 254 °C (za rozkladu). Filtrát získaný z vodné směsi se zkoncentruje za sníženého tlaku a zbytek se chromatografuje na silikagelu za použití roztoku hexanu a ethylacetátu v poměru 4:1 jako elučního činidla. Získá se a 4-brom-2-[3(nebo 4),5-dibrom-2-thienyl]-5-(trifluormethyl)-pyrrol-3-karbonitril ve formě pevné látky o teplotě tání 203 °C.

P ř í k l a d 2 4

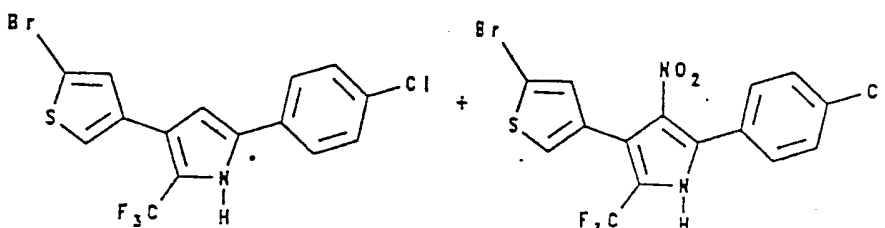
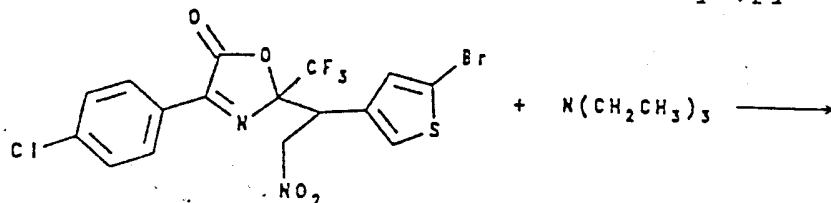
Výroba 2-[1-(5-brom-3-thienyl)-2-nitroethyl]-
4-(p-chlorfenyl)-2-(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-onu



Roztok triethylaminu (0,30 g, 3 mmol) v toluenu se přidá k roztoku 4-(p-chlorfenyl)-2-(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-onu (10,00 g, 38 mmol) a 2-brom-4-(2-nitrovinyl)-thiofenu (8,98 g, 32 mmol) v toluenu při 0 °C. Reakční směs se zahřeje na teplotu místnosti a zředí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a etherem. Organická vrstva se oddělí, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentruje za sníženého tlaku. Zbytek se zředí hexanem, směs se vaří pod zpětným chladičem a potom ochladí na teplotu místnosti. Dekantuje se čirý roztok, který se poté zkoncentruje za sníženého tlaku. Chromatografováním zbytku se získá sloučenina jmenovaná v nadpisu.

P ř í k l a d 2 5

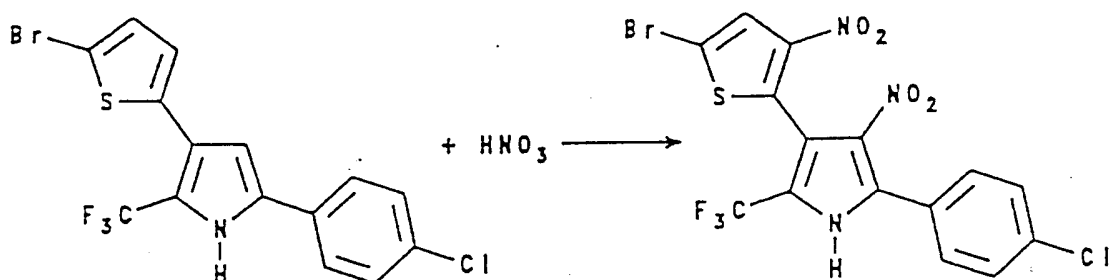
Výroba 3-(5-brom-3-thienyl)-5-(p-chlorfenyl)-2-(trifluormethyl)pyrrolu a 3-(5-brom-3-thienyl)-5-(p-chlorfenyl)-4-nitro-2-(trifluormethyl)pyrrolu



Roztok triethylaminu (3,24 g, 32,1 mmol) v acetonitrilu se pomalu přidá k roztoku 2-[1-(5-brom-3-thienyl)-2-nitroethyl]-4-(p-chlorfenyl)-2-(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-onu (13,30 g, 26,8 mmol) v acetonitrilu. Reakční směs se několik minut míchá při teplotě místnosti a potom se zředí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Organická vrstva se oddělí, vysuší síranem hořečnatým a zkoncentruje za sníženého tlaku. Černý zbytek, který se přitom získá se podrobí sloupcové chromatografii na silikagelu za použití směsi hexanu a ethylacetátu v poměru 9:1 jako elučního činidla. Získá se několik pevných látek. Jedna z těchto pevných látek se rozmíchá v chladném 1,2-dichlorethanu, směs se přefiltruje a pevná látka se vysuší. Získá se 3-(5-brom-3-thienyl)-5-(p-chlorfenyl)-2-(trifluormethyl)pyrrol ve formě světle hnědé pevné látky o teplotě tání 112 až 115 °C. Další pevná látka se zředí hexanem, směs se vaří pod zpětným chladičem a potom ochladí na teplotu místnosti. Filtrací se oddělí a 3-(5-brom-3-thienyl)-5-(p-chlorfenyl)-4-nitro-2-(trifluormethyl)pyrrol ve formě žluté pevné látky o teplotě tání 174 až 176 °C.

P ř í k l a d 2 6

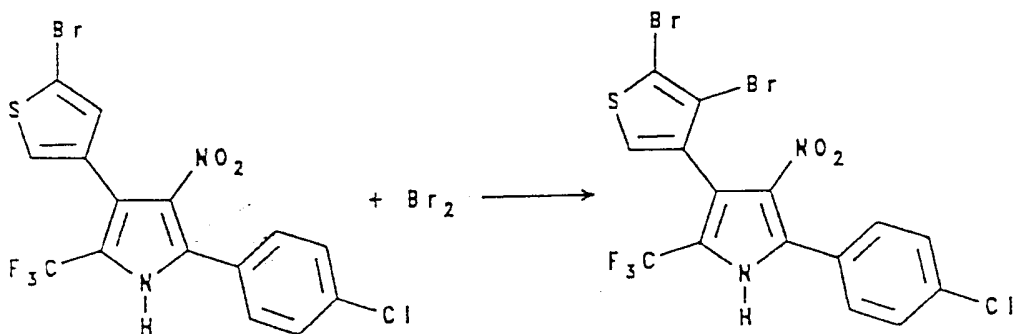
Výroba 3-(5-brom-4-nitro-3-thienyl)-5-(p-chlorfenyl)-
4-nitro-2-(trifluormethyl)pyrrolu



Roztok 3-(5-brom-3-thienyl)-5-(p-chlorfenyl)-
2-(trifluormethyl)pyrrolu (0,70 g, 1,7 mmol) a 90% kyseliny
dusičné (0,145 g, 0,1 ml, 2,1 mmol) v acetanhydridu se 20
minut míchá při teplotě místnosti. Potom se ke vzniklé směsi
přidá další 90% kyselina dusičná (několik kapek) a směs se
zředí vodou. Pevná látka se odfiltruje a vysuší sušením přes
noc při 60 °C ve vakuové sušárně. Získá se sloučenina
jmenovaná v nadpisu ve formě pevné látky o teplotě tání 186
až 190 °C.

P ř í k l a d 2 7

Výroba 2-(p-chlorfenyl)-4-(4,5-dibrom-3-thienyl)-
3-nitro-5-(trifluormethyl)pyrrolu



Roztok 3-(5-brom-3-thienyl)-5-(p-chlorfenyl)-4-nitro-2-(trifluormethyl)pyrrolu (0,50 g, 1,1 mmol), bromu (0,20 g, 1,3 mmol) a octanu sodného (0,11 g, 1,3 mmol) v kyselině octové (10 ml) se míchá přes noc při 50 °C a potom se nalije do vody. Pevná látka se oddělí a překrystaluje z 1,2-dichlorethanu. Získá se sloučenina jmenovaná v nadpisu ve formě žluté pevné látky o teplotě tání 241 až 242 °C.

P ř í k l a d 2 8

Zkoušky insekticidní a akaricidní účinnosti

Účinnost sloučenin podle vynálezu jako insekticidů a akaricidů je možno demonstrovat následujícími testy. Hodnocení se provádí za použití roztoků nebo disperzí zkoušených sloučenin ve směsích aceton/voda (50:50). Zkoušené sloučeniny ve formě technických produktů se rozpustí nebo dispergují v této vodně-acetonové směsi v takovém množství, aby se dosáhlo koncentrace uvedené v tabulce I uvedené dále.

Všechny uváděné koncentrace se vztahují k účinné přísadě. Zkoušky se provádějí v laboratoři, v níž je udržována teplota asi 27 °C. Používá se následujícího klasifikačního systému:

Klasifikační systém

0 = žádný účinek	5 = 56 až 65% usmrcení
1 = 10 až 25% usmrcení	6 = 66 až 75% "
2 = 26 až 35% "	7 = 76 až 85% "
3 = 36 až 45% "	8 = 86 až 99% "
4 = 46 až 55% "	9 = 100% usmrcení
	- = nezkoušeno

Zkušební druhy hmyzu a roztočů použité při těchto hodnoceních jsou spolu se specifickými podmínkami zkoušek uvedeny dále.

Spodoptera eridania - larvy ve třetím instaru

List fazolu měsíčního vzrostlý do délky 7 až 8 cm se 3 sekundy za míchání máčí ve zkušebním roztoku a potom se umístí do digestoře, kde se nechá povlak zaschnout. Potom se list umístí do Petriho misky o rozměrech 100 x 10 mm obsahující na dně vlhký filtrační papír a 10 housenek ve třetím instaru. Miska se uchovává 5 dnů a potom se sleduje mortalita, snížení ožeru nebo jiná interference s normálním vývojem.

Spodoptera eridania - residuální účinnost po 7 dnech

Rostliny ošetřené při výše uvedené zkoušce se sedm dní udržují ve skleníku osvětlovaném lampami o vysoké intenzitě. Tyto lampy simulují účinky jasného slunečního dne a nechávají se zapnuty každý den po dobu 14 hodin. Po sedmi dnech se odeberou vzorky listů a zkoušejí za podmínek uvedených ve výše popsané zkoušce.

Tetranychus urticae (OP-resistentní kmen) (sviluška)

Vyberou se rostliny fazolu měsíčního a primárními listy o délce 7 až 8 cm a odříznutím se odstraní všechny zbývající rostliny tak, aby v kořenáči byla vždy jen jedna rostlina. Na každý list zkušební rostliny se umístí malý kousek odříznutý z listu s hlavní kolonií. To se učiní asi 2 hodiny před ošetřením, aby se umožnilo roztočům přestěhovat se na zkušební rostlinu a naklást vajíčka. Velikost odříznutého kousku listu je různá tak, aby na list připadalo asi 100 roztočů. V době ošetření se kousek listu použitý pro

přenos roztočů odstraní a zahodí. Rostliny zamořené roztoči se po dobu 3 sekund máčí v míchaném roztoku zkoušené látky a potom se nechá nános zaschnout v digestoři. Rostliny se udržují po dobu 2 dnů a potom se provede odhad mortality dospělců.

Heliothis virescens - larvy ve třetím instaru

Kotyledony bavlníku se máčí ve zkoušeném prostředí a potom se nechají v digestoři zaschnout. Po usušení se každý kotyledon rozřízne na čtvrtiny a 10 částí se jednotlivě umístí do 30ml plastových medicínálních pohárků obsahujících kousek navlhčeného dentálního knotu o délce 5 až 7 mm. Do každého pohárku se vloží jedna larva ve třetím instaru a pohárky se zakryjí lepenkovými víčky. Pohárky se uchovávají 3 dny a potom se zjišťuje mortalita o odhaduje se snížení škod způsobených ožerem.

Diabrotica undecimpunctuata howardi - larvy ve třetím instaru

Do širokohrdlé skleněné nádoby se šroubovacím uzávěrem, jejíž objem je 30 ml, se předloží 1 cm³ jemnozrnného mastku. Na mastek se napipetuje 1 ml příslušného acetonového zkoušeného roztoku v takovém množství, aby na jednu nádobu připadalo 1,25 mg účinné přísady. Nádoby se umístí pod jemný proud vzduchu, dokud se aceton neodpaří. Usušený mastek se rozvolní, přidá se k němu 1 cm³ semen prosa, jako potrava pro hmyz a 25 ml vlhké zeminy. Nádoby se zavičkují a jejich obsah se důkladně promísí v mixéru Vortex. Potom se do každé nádoby přidá 10 larev ve třetím instaru a nádoby se volně zavičkují, aby se umožnila výměna vzduchu pro larvy. Mortalita se zjišťuje po 6 dnech. Předpokládá se, že chybějící larvy jsou usmrcené, poněvadž jejich rozklad je velmi rychlý a nelze je potom již

nalézt. Koncentrace použité při tomto testu odpovídají stupni ošetření přibližně 50 ppm.

Seznam sloučenina použitých při výše uvedených zkouškách insekticidní a akaricidní účinnosti je uveden dále. V tomto seznamu je každé sloučenině identifikované názvem přiděleno určité číslo, kterého se používá pro její označení v následující tabulce I, v níž jsou souhrnně uvedeny výsledky výše popsaných zkoušek..

Sloučeniny zkoušené jako insekticidní a akaricidní činidla

Sloučenina

číslo

- | | |
|---|---|
| 1 | 2-(p-chlorfenyl)-4-(4,5-dibrom-3-thienyl)-3-nitro-5-(trifluormethyl)pyrrol |
| 2 | 3-(5-brom-3-thienyl)-5-(p-chlorfenyl)-4-nitro-2-(trifluormethyl)pyrrol |
| 3 | 5-(p-chlorfenyl)-3-(2-furyl)-2-(trifluormethyl)-pyrrol |
| 4 | 3-(5-brom-3-thienyl)-5-(p-chlorfenyl)-2-(trifluormethyl)pyrrol |
| 5 | 2-(2-benzofuranyl)pyrrol-3-karbonitril |
| 6 | 3-chlor-1-(ethoxymethyl)-2-(2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril |
| 7 | 2-(2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril |

- 8 4-chlor-2-(2-thienyl)-5-(trifluormethyl)-
pyrrol-3-karbonitril
- 9 2-(5-brom-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-
3-karbonitril
- 10 4-brom-2-(5-brom-2-thienyl)-1-ethoxymethyl)-5-
(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 11 2-(5-chlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-
3-karbonitril
- 12 4-brom-2-(5-chlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)-
pyrrol-3-karbonitril
- 13 4-brom-2-(5-chlor-2-thienyl)-1-(ethoxymethyl)-
5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 14 2-(4-brom-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-
3-karbonitril
- 15 2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)-
pyrrol-3-karbonitril
- 16 4-brom-2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-
(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 17 4-brom-1-(ethoxymethyl)-2-(3,4,5-trichlor-
2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 18 2-(2-brom-3-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-
karbonitril
- 19 4-brom-2-(2-brom-3-thienyl)-5-(trifluormethyl)-
pyrrol-3-karbonitril

- 20 2-(2-furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 21 1-(ethoxymethyl)-2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 22 2-(5-formyl-2-furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 23 4-brom-2-(5-brom-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)-pyrrol-3-karbonitril
- 24 2-chlor-5-(5-chlor-2-thienyl)pyrrol-3-karbonitril
- 25 4-brom-2-(5-brom-2-furyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 26 4-brom-2-(5-brom-2-furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 27 2-(5-brom-2-furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 28 4-brom-2-(4,5-dibrom-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)-pyrrol-3-karbonitril
- 29 4,5-dichlor-2-(3-chlor-2-benzofuranyl)pyrrol-3-karbonitril
- 30 5-chlor-2-(3-chlor-2-benzofuranyl)pyrrol-3-karbonitril
- 31 4-brom-2-(3-chlor-2-benzo[b]thienyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril

- 32 4-brom-2-(3-chlor-2-benzo[b]thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 33 2-benzo[b]thien-2-yl-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 34 4-brom-2-(3-brombenzo[b]thien-2-yl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 35 4-brom-2-(3-brombenzo[b]thien-2-yl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 36 2-(p-chlorfenyl)-3-nitro-4-(5-nitro-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol
- 37 4-brom-2-chlor-5-(5-chlor-2-thienyl)pyrrol-3-karbonitril
- 38 2-(3-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 39 4-brom-2-(2-brom-3-thienyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril
- 40 2-(3-chlor-2-benzo[b]thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril

T a b u l k a 1

Zkoušení insekticidní a akaricidní účinnosti

Spodoptera eridania

Sloučenina číslo	Residuální účinnost 7. den				OP resist. Tetranychus urticae		Heliothis verescens		Diabrotica undecimpunctuata Howardi
	(ppm) 1000	(ppm) 300	(ppm) 1000	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 100	(ppm) 50
1	9	-	-	-	0	-	-	9	8
2	9	-	-	-	0	-	-	0	0
3	0	-	-	-	0	-	-	-	0
4	0	-	-	-	0	-	-	-	0
5	8	-	-	-	0	-	-	-	0
6	-	0	-	0	4	0	0	0	9
7	9	-	0	-	0	-	-	-	0
8	9	8	-	9	7	9	9	6	9
9	9	9	-	9	0	9	9	8	6
10	-	0	-	9	9	9	9	8	9

T a b u l k a I (pokračování)
zkoušení insekticidní a akaricidní účinnosti

Spodoptera eridania									
Sloučenina číslo	Residuální účinnost			OP resist.		Heliothis verescens		Diabrotica undecimpunctata Howardi	
	(ppm) 1000	(ppm) 300	7. den (ppm) 1000	(ppm) 300	Tetranychus urticae (ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 100	(ppm) 50	
11	9	9	-	9	0	9	9	7	
12	9	9	-	9	0	9	7	9	
13	9	9	-	9	9	3	-	9	
14	-	-	-	9	0	9	8	8	
15	9	-	-	9	8	9	9	8	
16	9	9	-	9	9	9	9	9	
17	9	9	-	9	9	9	9	9	
18	2	-	-	-	0	-	-	0	
19	9	9	-	9	8	9	6	9	
20	-	0	-	0	0	0	0	9	

T a b u l k a I (pokračování)
zkoušení insekticidní a akaricidní účinnosti

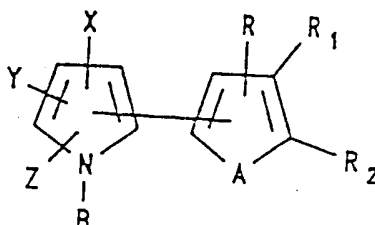
Spodoptera eridania									
Sloučenina číslo	Residuální účinnost			OP resist.			Heliothis		
	7. den			Tetranychus			verescens		
	(ppm) 1000	(ppm) 300	(ppm) 100	(ppm) 1000	(ppm) 300	(ppm) 100	(ppm) 300	(ppm) 100	Diabrotica undecimpunctata Howardi (ppm) 50
21	9	-	-	-	9	9	9	9	9
22	0	-	-	-	0	-	-	-	0
23	9	-	9	9	0	0	-	0	9
24	9	-	9	9	0	0	-	0	0
25	-	0	-	-	9	9	9	9	9
26	9	9	-	-	9	0	9	9	9
27	9	9	-	-	9	4	4	0	8
28	-	9	-	-	9	7	9	9	9
29	9	-	9	9	0	0	-	-	7
30	9	-	-	-	0	0	-	-	0

T a b u l k a I (pokračování)
zkoušení insekticidní a akaricidní účinnosti

1

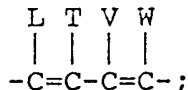
Spodoptera eridania									
Sloučenina číslo	Residuální účinnost			OP resist.			Diabrotica undecimpunctata Howardi		
	(ppm) 1000	(ppm) 300	7. den (ppm) 1000	(ppm) 300	Tetranychus urticae (ppm) 300	Heliothis verescens (ppm) 300	(ppm) 100	(ppm) 50	
31	-	-	9	-	0	-	-	9	
32	-	-	9	-	0	-	-	9	
33	-	-	7	0	0	-	-	0	
34	-	-	9	8	0	9	8	6	
35	-	-	9	9	0	5	0	8	
36	9	-	0	-	-	-	9	9	
37	9	-	9	-	0	-	9	0	
38	0	-	-	-	0	-	-	0	
39	9	2	-	3	0	2	0	9	
40	-	-	9	-	0	-	-	7	

1. Thienyl- nebo furylpyrrolové sloučeniny
obecného vzorce I



kde

R, R₁ a R₂ nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, nitroskupinu nebo aldehydickou skupinu nebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R₁R₂ představuje strukturu obecného vzorce



L, T, V a W nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu;

A představuje atom kyslíku nebo atom síry;

X představuje kyanoskupinu, nitroskupinu, halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, skupinu vzorce S(O)_mCF₂R₃ nebo C(S)NR₄R₅;

R₃ představuje atom vodíku, fluoru, chloru nebo bromu, difluormethylskupinu, dichlormethylskupinu, fluorchlormethylskupinu, trifluormethylskupinu nebo trichlormethylskupinu;

- m představuje celé číslo s hodnotou 0, 1 nebo 2;
- R_4 a R_5 nezávisle představuje vždy atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;
- Y představuje atom vodíku, atom halogenu, halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, skupinu vzorce $S(O)_mCF_2R_3$, kyanoskupinu nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;
- Z představuje atom vodíku, atom halogenu nebo halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;
- B představuje zbytek R_6 , OR_6 nebo kyanoskupinu;
- R_6 představuje atom vodíku, zbytek vzorce $C(O)R_7$, $CHR_8NHC(O)R_9$, CH_2SQ nebo $CHR_{10}OC(O)(CR_{11}R_{12})_nQ_1$, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu, jednou trialkylsilylskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku

v každém z alkylových zbytků, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou nebo dvěma alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují 1 až 3 atomy halogenu, jednou alkylthioskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou fenylskupinou, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou fenoxyskupinou, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou benzyloxyskupinou, která jako substituenty fenylového kruhu popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, jednou alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atomy uhlíku v alkenylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, jednou fenylkarbonyloxyskupinou, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo jednou benzylkarbonyloxyskupinou, která jako substituenty fenylového kruhu popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku,

dále R_6 představuje alkenylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu nebo jednou fenylskupinou nebo alkynylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu nebo jednou fenylskupinou;

R_7 představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, z nichž každá je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou nebo dvěma alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují 1 až 3 atomy halogenu, jednou alkylthioskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou fenylskupinou, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou fenoxyskupinou, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou benzyloxyskupinou, která jako substituenty fenylového kruhu popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, jednou alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atomy uhlíku v alkenylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, jednou fenylkarbonyloxyskupinou, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo 1 až 3

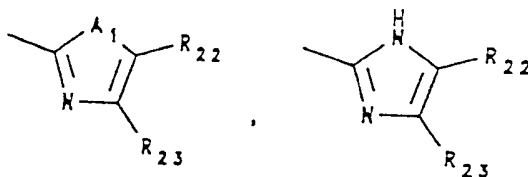
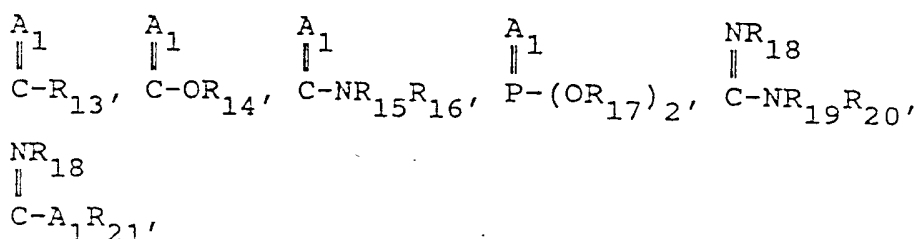
alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylovém zbytku, která jako substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo jednou benzyloxykarbonylskupinou, která jako substituenty fenylového kruhu popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy halogenu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, dále R_7 představuje alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu nebo jednou fenylskupinou nebo alkynylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy halogenu nebo jednou fenylskupinou, fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, fenoxyskupinami, alkylthioskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylových zbytků, alkylsulfinylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfonylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinami, nitroskupinami nebo trifluormethylskupinami, fenoxyskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylových zbytků, alkylsulfinylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylsulfonylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinami, nitroskupinami nebo trifluormethylskupinami, 1- nebo 2-naftylskupinu, 2-, 3- nebo 4-pyridylskupinu, která je popřípadě

substituována 1 až 3 atomy halogenu, alkoxy-
skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která jako
substituenty popřípadě obsahuje 1 až 3 atomy
halogenu nebo alkenyloxyskupinu se 2 až 6 atomy
uhlíku, která jako substituenty popřípadě obsahuje
1 až 3 atomy halogenu;

R₈ představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4
atomy uhlíku;

R₉ představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,
která je popřípadě substituována 1 až 3 atomy
halogenu, fenylskupinu, která je popřípadě
substituována 1 až 3 atomy halogenu, kyano-
skupinami, nitroskupinami, alkylskupinami s 1 až
4 atomy uhlíku, alkoxykupinami s 1 až 4 atomy
uhlíku nebo trifluormethylskupinami, 2- nebo
3-thienylskupinu nebo 2- nebo 3-furylskupinu;

Q představuje skupinu vzorce



kyanoskupinu, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,
která je popřípadě substituována jedním nebo více
atomy halogenu, kyanoskupinami nebo fenylskupinami
nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována

jedním nebo více atomy halogenu, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinami, nitroskupinami, trifluor-methylskupinami nebo skupinami vzorce $NR_{24}R_{25}$;

A_1 představuje atom kyslíku nebo atom síry;

R_{13} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu;

R_{14} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku;

R_{15} a R_{16} nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo oba dohromady, spolu s atomem uhlíku, k němuž jsou připojeny, představují pěti až sedmičlenný kruh;

R_{17} představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_{18} představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo R_{18} , společně buď s R_{19} nebo R_{21} a atomy, k nimž jsou tyto zbytky připojeny, představuje pěti až sedmičlenný kruh, který je popřípadě substituován jednou nebo dvěma alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_{19} a R_{20} nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_{21} představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo společně s R_{18} a atomy, k nimž jsou tyto zbytky připojeny, představuje pěti až sedmičlenný kruh, který je popřípadě substituován jednou nebo dvěma alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku;

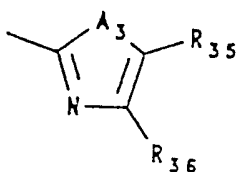
R_{22} a R_{23} nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo oba dohromady vytvářejí kruh, v němž $R_{22}R_{23}$ představuje zbytek vzorce $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$;

R_{24} a R_{25} nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_{10} představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_{11} a R_{12} nezávisle představuje vždy atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkylthioskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo R_{11} a R_{12} dohromady, spolu s atomem, k němuž jsou připojeny, představují cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jednou až třemi alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylskupinami se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinami, nebo R_{11} nebo R_{12} , spolu se zbytkem R_{26} a atomy, k nimž jsou tyto zbytky připojeny, představují čtyř až sedmičlenný heterocyklický kruh;

- n představuje celé číslo s hodnotou 0, 1, 2, 3 nebo 4;
- Q_1 představuje zbytek vzorce A_2R_{26} , $O=P-(OR_{27})_2$, $NR_{28}R_{29}$, $CR_{30}R_{31}C(O)R_{32}$ nebo cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jednou nebo více alkylskupinami s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinami se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinami, přičemž tyto fenylskupiny jsou popřípadě substituovány jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou jeden nebo více atomů halogenu;
- A_2 představuje atom kyslíku nebo zbytek vzorce $S(O)_p$;
- p představuje celé číslo s hodnotou 0, 1 nebo 2;
- R_{26} představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkinylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou jeden nebo více atomů halogenu, skupinu vzorce $C(O)R_{33}$, za předpokladu, že p je číslo 0, skupinu vzorce $C(O)R_{34}$, za předpokladu že p je číslo 0, skupinu vzorce $(CH_2CH_2O)_qR_{33}$ nebo



nebo R_{26} společně buď s R_{11} nebo R_{12} a atomy, k nimž jsou tyto zbytky připojeny, představují čtyř až sedmičlenný heterocyklický kruh;

- A_3 představuje atom kyslíku nebo atom síry;
- R_{33} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkinylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu;
- q představuje celé číslo s hodnotou 1, 2 nebo 3;
- R_{34} představuje zbytek vzorce OR_{37} nebo $NR_{38}R_{39}$;
- R_{37} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu;

- R₃₈ a R₃₉ nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;
- R₃₅ a R₃₆ nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo oba dohromady mohou vytvářet kruh, v němž R₃₅R₃₆ představuje zbytek vzorce $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$;
- R₂₇ představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;
- R₂₈ představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkynylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylyskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo R₂₈, spolu buď s R₁₁ nebo R₁₂ a atomy, k nimž jsou tyto zbytky připojeny, představuje čtyř až sedmičlenný heterocyklický kruh;
- R₂₉ představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkynylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, fenylyskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu, skupinu vzorce

$C(A_4)R_{40}$, kyanoskupinu, skupinu vzorce SO_2R_{41} nebo $C(O)CHR_{42}NHR_{43}$;

A_4 představuje atom kyslíku nebo atom síry;

R_{40} představuje zbytek vzorce OR_{44} , CO_2R_{44} nebo $NR_{45}R_{46}$, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním až třemi atomy halogenu, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkynylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu;

R_{44} představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jednou fenylskupinou nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxyskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu;

R_{45} a R_{46} nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_{41} představuje skupinu vzorce $NR_{47}R_{48}$, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkynylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována

jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu;

R₄₇ a R₄₈ nezávisle představuje vždy atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R₄₂ představuje atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jednou hydroxyskupinou, jednou skupinou SR₄₉, jednou skupinou C(O)NH₂, jednou aminoskupinou, jednou skupinou NHC(=NH)NH₂, jednou karboxyskupinou, jednou fenylskupinou, která jako případný substituent nese jednu hydroxyskupinu, jednou 3-indolylskupinou nebo jednou 4-imidazolylskupinou;

R₄₉ představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R₄₃ představuje zbytek vzorce C(A₄)R₅₀;

R₅₀ představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkoxyalkylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkylthioskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty nesou 1 nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako případné substituenty

nesou 1 nebo více atomů halogenu, skupinu vzorce OR_{44} , CO_2R_{44} nebo $NR_{45}R_{46}$;

R_{30} a R_{31} nezávisle představuje vždy atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, alkylthioskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo R_{30} a R_{31} dohromady, spolu s atomem, k němuž jsou připojeny, představují cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jednou až třemi alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylskupinami se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylskupinami;

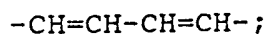
R_{32} představuje zbytek vzorce OR_{51} , $NR_{47}R_{48}$, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu; a

R₅₁ představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu, nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;

příčemž, když A představuje atom síry, X představuje skupinu vzorce $S(O)_mCF_2R_3$ a Z představuje atom vodíku, potom Y představuje atom vodíku, atom halogenu, halogenalkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, skupinu vzorce $S(O)_mCF_2R_3$ nebo kyanoskupinu a příčemž dále, když je pyrrolový kruh substituován vodíkem na každém z pyrrolových atomů uhlíku přiléhajících ke kruhovému atomu dusíku, potom X nepředstavuje kyanoskupinu nebo nitroskupinu.

2.Thienyl- nebo furylpyrrolové sloučeniny podle nároku 1, v nichž

R, R₁ a R₂ nezávisle představuje vždy atom vodíku, atom halogenu nebo nitroskupinu nebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atomy uhlíku, k nimž jsou připojeny, tvoří kruh, v němž R₁R₂ představuje strukturu obecného vzorce

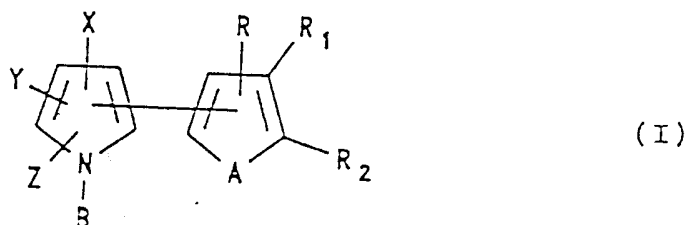


A představuje atom kyslíku nebo atom síry;

X představuje kyanoskupinu nebo nitroskupinu;

- Y představuje atom halogenu, trifluormethylskupinu, nebo fenylskupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, které jako substituenty popřípadě obsahují jeden nebo více atomů halogenu;
- Z představuje atom vodíku, atom halogenu nebo trifluormethylskupinu; a
- B představuje atom vodíku nebo alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je substituována jednou alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

3. Způsob hubení hmyzu a roztočů, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že se tento hmyz a roztočí, místo, v němž se vyskytují, jejich zdroj potravy nebo habitat uvede do styku s insekticidně nebo akaricidně účinným množstvím sloučeniny obecného vzorce I



kde R, R₁, R₂, A, X, Y, Z a B mají význam uvedený v nároku 1.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako thienyl- nebo furylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I použije sloučeniny zvolené ze souboru zahrnujícího

4-brom-1-(ethoxymethyl)-2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

4-brom-2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

4-brom-2-(5-brom-2-furyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

4-brom-2-(5-brom-2-furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

1-(ethoxymethyl)-2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

2-(5-chlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

2-(p-chlorfenyl)-4-(4,5-dibrom-3-thienyl)-3-nitro-5-(trifluormethyl)pyrrol;

2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

4-brom-2-(4,5-dibrom-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

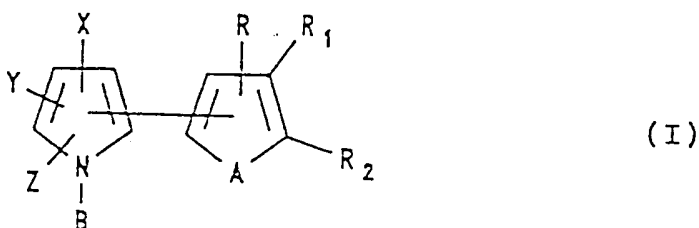
2-(p-chlorfenyl)-3-nitro-4-(5-nitro-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol; a

4-brom-2-chlor-5-(5-chlor-2-thienyl)pyrrol-3-karbonitril.

5. Způsob podle nároku 3, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se současně nebo postupně aplikuje

insekticidně nebo akaricidně účinné množství jedné nebo více jiných biologicky účinných chemikálií.

6. Způsob ochrany rostoucích rostlin před napadením hmyzem a roztoči, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se na listy těchto rostlin nebo do půdy nebo vody, v níž rostou, aplikuje insekticidně nebo akaricidně účinné množství thienyl- nebo furylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I



kde R, R₁, R₂, A, X, Y, Z a B mají význam uvedený v nároku 1.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako thienyl- nebo furylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I použije sloučeniny zvolené ze souboru zahrnujícího

4-brom-1-(ethoxymethyl)-2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

4-brom-2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

4-brom-2-(5-brom-2-furyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

4-brom-2-(5-brom-2-furyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

1-(ethoxymethyl)-2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

2-(5-chlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol-3-karbonitril;

2-(p-chlorfenyl)-4-(4,5-dibrom-3-thienyl)-3-nitro-5-(trifluormethyl)pyrrol;

2-(3,4,5-trichlor-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)-pyrrol-3-karbonitril;

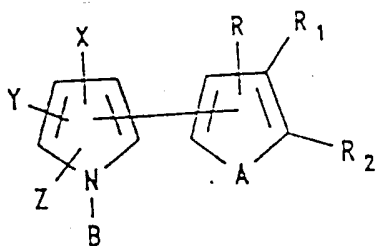
4-brom-2-(4,5-dibrom-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)-pyrrol-3-karbonitril;

2-(p-chlorfenyl)-3-nitro-4-(5-nitro-2-thienyl)-5-(trifluormethyl)pyrrol; a

4-brom-2-chlor-5-(5-chlor-2-thienyl)pyrrol-3-karbonitril.

8. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se thienyl- nebo furylpyrrolová sloučenina obecného vzorce I aplikuje na rostliny nebo do půdy nebo vody v níž tyto rostliny rostou v množství od asi 0,1 do asi 4,0 kg/ha.

9. Insekticidní a akaricidní prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje inertní kapalný nebo pevný nosič a insekticidně nebo akaricidně účinné množství thienyl- nebo furylpyrrolové sloučeniny obecného vzorce I



(I)

kde R , R_1 , R_2 , A , X , Y , Z a B mají význam uvedený v nároku 1.

10. Insekticidní a akaricidní prostředek podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále obsahuje pesticidní účinné množství jednoho nebo více jiných pesticidních činidel.

MP-1618-94-Če