

Substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát, způsoby jeho přípravy, zemědělská kompozice tento derivát obsahující a způsob hubení nebo kontroly hlísticových, hmyzích nebo akaridních škůdců

5

Oblast techniky

Vynález se týká heterocyklických nebo karbocyklických derivátů, způsobů jejich přípravy, zemědělských kompozic, které tyto deriváty obsahují jako účinné látky a způsobu hubení nebo kontroly hlísticových, hmyzích nebo akaridních škůdců za použití uvedených derivátů.

10

Dosavadní stav techniky

V patentovém dokumentu EP-A-0 507 464 jsou popsány 2-(3,4,4-trifluor-but-3-enylthio)benzoxazolové deriváty mající nematocidní účinnost.

15

Podstata vynálezu

20

Předmětem vynálezu je substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát obecného vzorce I

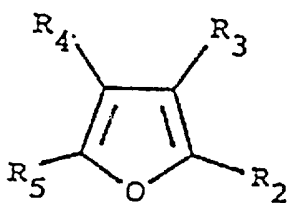


25

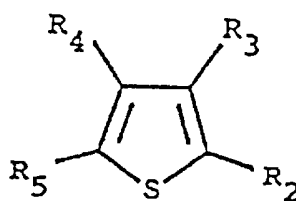
ve kterém

n znamená 0, 1 nebo 2 a

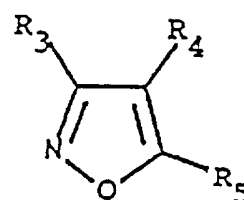
30 R znamená skupinu obecného vzorce



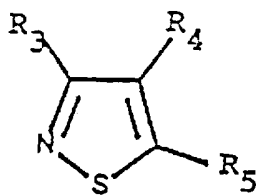
(II)



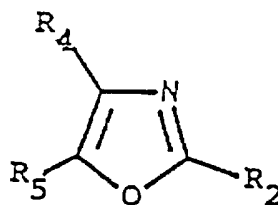
(III)



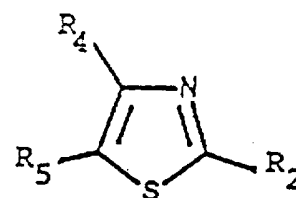
(IV)



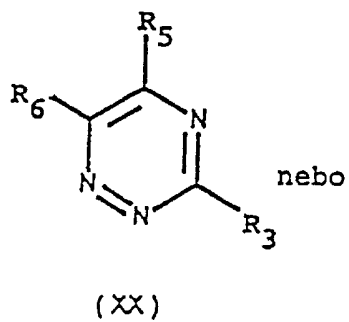
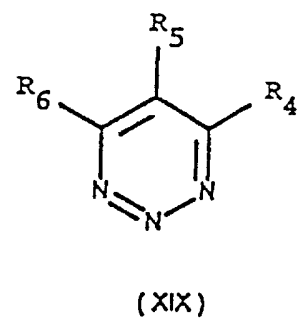
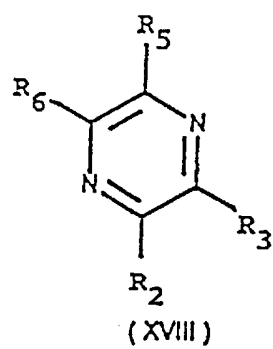
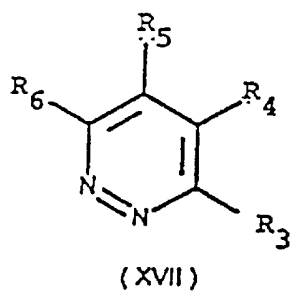
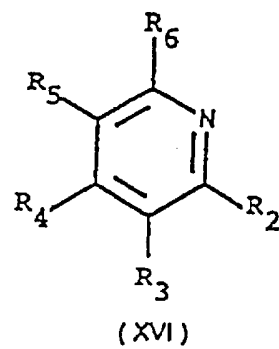
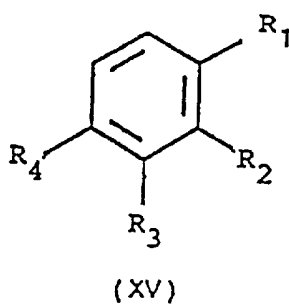
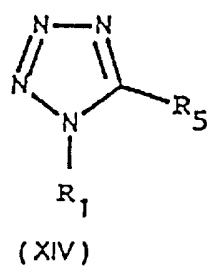
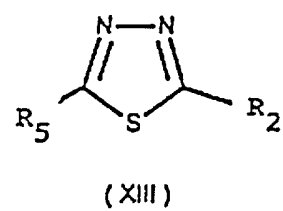
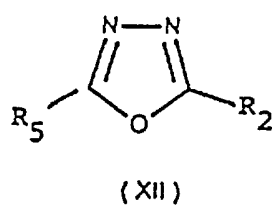
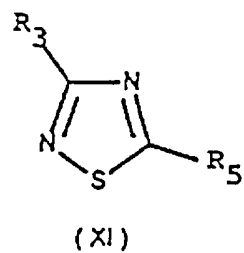
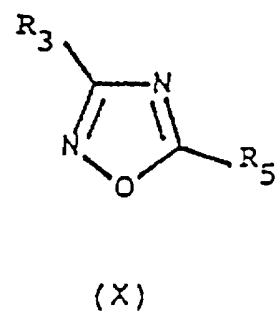
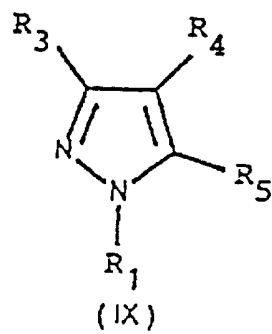
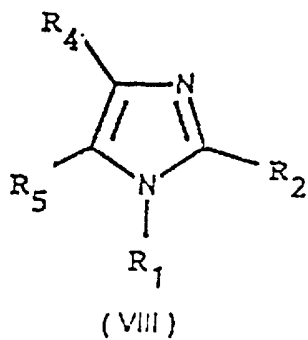
(V)



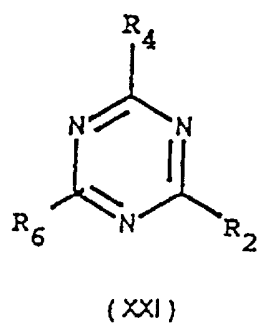
(VI)



(VII)



nebo



ve kterém

alespoň jeden z obecných substituentů R_1 (v případě připojení k uhlíkovému atomu), R_2 , R_3 , R_4 , R_5 nebo R_6 znamená skupinu $S(O)_nCH_2CH_2CH=CF_2$, a ostatní substituenty

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

R_1 (v případě připojení k uhlíkovému atomu), R_2 , R_3 , R_4 , R_5 a R_6 každý nezávisle znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou atomem halogenu, nitro-skupinou, kyano-skupinou, skupinou $COOR_7$ nebo její solí, hydroxy-skupinou, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyimino-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-karbonylovou skupinou, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, mono- nebo dialkylkarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, amino-skupinou, mono- nebo dialkylamino-skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamido skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a alkylsulfonylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo arylsulfonylovou skupinou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být samy o sobě substituovány atomem halogenu, alkoxy skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo nitroskupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou atomem halogenu, skupinou $COOR_7$ nebo její solí, hydroxy-skupinou, nitroskupinou nebo kyano-skupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, alkylcykloalkylovou skupinu obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkenyloxy-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkinyloxy-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, monoalkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, dialkoxyalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou $COOR_7$ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinou, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou $COOR_7$ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou $COOR_7$ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylalkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, která obsahuje 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou $COOR_7$ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, aryloxy-skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou $COOR_7$ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkoxy-skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkoxy-zbytek obsahuje 1

nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou
 5 nebo nitro-skupinou, aryloxyalkylovou skupinu, ve které aryloxy-zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, 5- nebo 6-člennou heteroaryloxy skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom dusíku a atom síry a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů,
 10 halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, hydroxy-skupinou skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylalkoxy-skupinu, která obsahuje 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkoxy-zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována
 15 alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou skupinu heteroaryl-oxyalkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové
 20 atomy, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylovou skupinou obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkoxy-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenyloxy-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, atom halogenu, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu, nitro-skupinu, skupinu -NR₇R₈, skupinu -NR₇COR₈, skupinu -NR₇CSR₈, skupinu -NR₇SO₂R₈, skupinu -N(SO₂-R₇)(SO₂-R₈), skupinu -COR₇, skupinu -CONR₇R₈, skupinu -C₁₋₆-alkyl-CONR₇R₈, skupinu -CR₇NR₈, skupinu -COOR₇, skupinu -OCOR₇, skupinu -SR₇, skupinu -SOR₇, skupinu -SO₂R₇, skupinu -C₁₋₆-alkylSR₇, skupinu C₁₋₆-alkylSOR₇,
 25 skupinu -C₁₋₆alkyl-SO₂R₇, skupinu -OSO₂R₇, skupinu -SO₂NR₇R₈, skupinu -CSNR₇R₈, skupinu -SiR₇R₈R₉, skupinu -OCH₂CO₂R₇, skupinu -OCH₂CH₂CO₂R₇, skupinu -CONR₇SO₂R₈, skupinu -C₁₋₆-alkyl-CONR₇SO₂R₈, skupinu -NHCONR₇R₈, skupinu -NHCSNR₇R₈ nebo přilehlé dva z R₁ až R₄ tvoří dohromady 5- nebo 6-členný karbocyklický kruh nebo 5- nebo 6-členný heterocyklický kruh obsahující jako heteroatomy dva
 35 atomy kyslíku,

R₁ (v případě připojení k dusíkovému atomu) znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, nitro-skupinou, kyano-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, hydroxy-skupinou, alkoxy-skupinou
 40 obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyimino-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxykarbonylovou skupinou, ve které alkoxy-zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, mono- nebo dialkylkarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, amino-skupinou, mono- nebo dialkylaminovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových
 45 atomů, acylamido-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkylsulfonylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, arylsulfonylovou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být zase substituovány halogenem, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo nitro-skupinou, cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, alkylcykloalkylovou skupinu obsahující 4 až 6
 50 uhlíkových atomů, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, mono-alkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, dialkoxyalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6

uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, aryloxyalkylovou skupinu, ve které aryloxy-zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována na arylovém zbytku alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylalkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroaryloxyalkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 alkylové skupiny a která je případně substituována na heteroarylovém zbytku alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu, nitro-skupinu, skupinu -CONR₇R₈, skupinu -C₁₋₆-alkyl-CONR₇R₈, skupinu -NHCOR₇R₈, skupinu -NHCSR₇R₈, skupinu -NR₇R₈, skupinu -NR₇COR₈, skupinu -NR₇COOR₈, skupinu -NR₇COOR₈, skupinu -NR₇SO₂R₈, skupinu -N(SO₂R₇)-(SO₂R₈), skupinu -COR₇, skupinu -COOR₇, skupinu -OCOR₇, skupinu OSO₂R₇, skupinu -SO₂NR₇R₈, skupinu -SO₂R₇, skupinu -SOR₇, skupinu -CSNR₇R₈, skupinu -CSNR₇R₈, skupinu -SiR₇R₈R₇, skupinu -OCH₂CO₂R₇, skupinu -OCH₂CH₂CO₂R₇, skupinu -CONR₇SO₂R₈ nebo skupinu -C₁₋₆-alkylCONR₇SO₂R₈,

R₇ a R₈ každý nezávisle znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, kyano-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, hydroxy-skupinou, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyiminoskupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxykarbonylovou skupinou, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, mono- nebo dialkylkarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, amino-skupinou, mono- nebo dialkylamino-skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamido-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a alkylsulfonylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo arylsulfonylovou skupinou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být samotné substituovány halogenem, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo nitro-skupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, skupinou COOR₇ nebo její solí, hydroxy-skupinou, nitro-skupinou nebo kyano-skupinou, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů,

- halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, atom halogenu nebo hydroxy-skupinu, a
- 15 R₉ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, atom halogenu nebo hydroxy-skupinu,

a jeho adiční soli s kyselinami.

- Je třeba vysvětlit, že za účelem snadnější orientace byly substituenty na skupině R pojmenovány v souladu s jejich polohou na této skupině R. Tak například v případě, že R má obecný vzorec II, jsou substituenty v R₂, R₃, R₄ a R₅ v polohách 2, 3, 4 a 5 kruhu. Za účelem vyloučení jakékoliv pochybnosti, skupinu -S(O)_nCH₂CH₂CH=CF₂ může znamenat libovolný substituent R₁ (v případě připojení k uhlíkovému atomu) až R₆.

- V případě, že některý z R₁ až R₉ znamená alkylovou skupinu nebo obsahuje alkylový zbytek, potom touto alkylovou skupinou nebo alkylovým zbytkem může být alkylová skupina nebo alkylový zbytek s přímým nebo rozvětveným řetězcem, výhodně alkylová skupina nebo alkylový zbytek obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, výhodněji alkylová skupina nebo alkylový zbytek obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, například methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, iso-propylová skupina, n-butylová skupina, iso-butylová skupina, sek.butylová skupina nebo terc-butylová skupina. V případě, že alkylová skupina působí jako můstková skupina, tj. v rámci seskupení R-alkyl-, například R-alkylSR₇, potom je výhodnou alkylovou skupinou alkylová skupina obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a obzvláště výhodnou alkylovou skupinou je alkylová skupina obsahující 1 nebo 2 uhlíkové atomy.

- V případě, že některý z R₁ až R₈ znamená substituovanou alkylovou skupinu nebo obsahuje substituovaný alkylový zbytek, potom taková alkylová skupina může obsahovat jeden nebo několik substituentů zvolených z množiny zahrnující atom halogenu, nitro-skupinu, kyano-skupinu skupinu COOR₇ nebo její sůl, hydroxy-skupinu, alkoxy-skupinu, alkoxyimino-skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu, karbamoylovou skupinu, mono- nebo di-alkylkarbamoylovou

skupinu, amino-skupinu, mono- nebo di-alkylamino-skupinu, acylamido-skupinu (výhodně acylamido-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů), alkylsulfonylovou skupinu a arylsulfonylovou skupinu, která může být zase samotný substituována atomem halogenu, alkoxy-skupinou nebo nitro-skupinou.

5

V případě, že některý z R_1 až R_8 znamená alkenylovou nebo alkinylovou skupinu nebo obsahuje alkenylový nebo alkinylový zbytek, potom tato alkenylová nebo alkinylová skupina může mít přímý nebo rozvětvený řetězec a výhodně znamená alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů nebo alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, výhodněji alkenylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy nebo alkinylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, například vinylovou skupinu, allylovou skupinu, but-3-enylovou skupinu, 3-methyl-but-3-enylovou skupinu, ethinylovou skupinu nebo propargylovou skupinu.

V případě, že některý z R_1 až R_8 znamená substituovanou alkenylovou skupinu nebo obsahuje substituovanou alkenylovou skupinu, potom tato skupina může obsahovat jeden nebo více substituentů zvolených z množiny zahrnující atom halogenu, skupinu COOR_7 nebo její sůl, hydroxy-skupinu, nitro-skupinu a kyano-skupinu.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená cykloalkylovou skupinu nebo alkylcykloalkylovou skupinu nebo obsahuje cykloalkylovou zbytek nebo alkylcykloalkylový zbytek, potom tato skupina výhodně znamená cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů nebo alkylcykloalkylovou skupinu obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, například cyklopropylovou skupinu, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu nebo methylcyklopropylovou skupinu.

25

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená alkoxy-skupinu, alkenyloxy-skupinu, alkinyloxy-skupinu nebo alkoxyalkylovou skupinu nebo obsahuje takový zbytek, potom je takovou skupinou výhodně alkoxy-skupina obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, například methoxy-skupina, ethoxy-skupina, n-propoxy-skupina, isopropoxy-skupina, n-butoxy-skupina, sek.butoxy-skupina a terc.butoxy-skupina, dále alkenyloxy-skupina obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, například vinyloxy-skupina, allyloxy-skupina, but-3-enyloxy-skupina a 3-methylbut-3-enyloxy-skupina, a alkinyloxy-skupina, například propargyloxy-skupina, a monoalkoxyalkylová skupina obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, například methoxymethylová skupina, methoxyethylová skupina a ethoxymethylová skupina, nebo dialkoxyalkylová skupina obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, například dimethoxymethylová skupina a diethoxymethylová skupina.

35

V případě, že některý z R_1 až R_9 znamená arylovou skupinu nebo obsahuje arylový zbytek, potom tato skupina výhodně znamená arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, výhodněji fenylovou skupinu. V případě, že některý z R^1 až R_9 znamená arylalkylovou skupinu, potom je touto skupinou výhodně arylmethylová skupina obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů nebo arylethylová skupina obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, výhodněji benzylová nebo fenethylová skupina.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená heteroarylovou skupinu nebo obsahuje heteroarylový zbytek, potom je touto skupinou výhodně 5- nebo 6-členný kruh obsahující jako heteroatom alespoň jeden atom z množiny zahrnující atom kyslíku, atom dusíku nebo atom síry, například pyridinový kruh, pyrrolový kruh, pyrazinový kruh, furanový kruh nebo thiofenový kruh. V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená heteroarylalkylovou skupinu, potom je touto skupinou výhodně heteroarylalkylová skupina, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 2 uhlíkové atomy.

V případě, že některý z R_1 až R_9 znamená arylovou skupinu, heteroarylovou skupinu, arylalkylovou skupinu nebo heteroarylalkylovou skupinu, potom tyto skupiny mohou obsahovat jeden nebo více substituentů zvolených z množiny zahrnující alkylovou skupinu, alkoxy-skupinu, halogenalkylovou skupinu, atom halogenu, hydroxy-skupinu, skupinu COOR_7 (nebo její sůl), aminosulfonylovou skupinu, kyano-skupinu nebo nitro-skupinu. Příklady takových

50

skupin jsou 4-methylfenylová skupina, 4-chlorfenylová skupina, 4-fluorfenylová skupina, 4-nitrofenylová skupina, 3-trifluormethylfenylová skupina, 4-trifluormethylfenylová skupina, 4-aminosulfonylfenylová skupina, 4-chlorbenzylová skupina, 4-fluorbenzylová skupina, 3-trifluormethylbenzylová skupina, 4-trifluormethylbenzylová skupina, 4-nitrobenzylová skupina a 4-methylbenzylová skupina.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená aryloxy-skupinu nebo arylalkoxy-skupinu, potom tato skupina výhodně znamená fenoxyskupinu, benzyloxy-skupinu nebo fenethoxy-skupinu.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená substituovanou aryloxy-skupinu, arylalkoxy-skupinu, heteroaryloxy-skupinu nebo heteroarylalkoxy-skupinu, potom tato skupina může obsahovat jeden nebo více substituentů zvolených z množiny zahrnující alkylovou skupinu, alkoxy-skupinu, halogenalkylovou skupinu, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu, nebo nitro-skupinu. Příklady takových skupin jsou 4-methylfenoxyskupina, 4-chlorfenoxyskupina, 4-fluorfenoxyskupina, 4-nitrofenoxyskupina, 3-trifluormethylfenoxyskupina, 4-trifluormethylfenoxyskupina, 4-chlorbenzyloxy-skupina, 4-fluorbenzyloxy-skupina, 3-trifluormethylbenzyloxy-skupina, 4-trifluormethylbenzyloxy-skupina, 4-nitrobenzyloxy-skupina a 4-methylbenzyloxy-skupina.

V případě, že některý z R_1 až R_9 znamená atom halogenu nebo obsahuje halogenový zbytek, potom je tímto atomem halogenu výhodně atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu. Výhodněji je atomem halogenu atom fluoru, atom chloru nebo atom bromu.

V případě, že některý z R_1 až R_9 znamená halogenalkylovou skupinu, halogenalkenylovou skupinu nebo halogenalkinylovou skupinu, potom může tato skupina obsahovat jeden nebo více atomů halogenů, výhodně atomy chloru, atomy fluoru nebo atomy bromu. Příklady těchto skupin jsou fluormethylová skupina, difluormethylová skupina, trifluormethylová skupina, chlormethylová skupina, dichlormethylová skupina, trichlormethylová skupina, 2-fluor-ethylová skupina, 2,2,2-trifluorethylová skupina, pentafluor-ethylová skupina, 2,2-difluorethylová skupina, 3,3-dichlorprop-2-enylová skupina, 2-chlorprop-2-enylová skupina, 3,4,4-trifluorbut-3-enylová skupina, 4-fluorbut-3-enylová skupina, 4,4-difluorbut-3-enylová skupina a 3-methyl-4,4-difluorbut-3-enylová skupina.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená halogenalkoxy-skupinu, halogenalkenyloxy-skupinu nebo halogenalkinyloxy-skupinu, potom může tato skupina obsahovat jeden nebo více atomů halogenů, výhodně atomy chloru, fluoru nebo bromu. Příklady výhodných alkoxy-skupin obsahujících 1 až 6 uhlíkových atomů, alkenyloxy-skupin obsahujících 2 až 6 uhlíkových atomů a alkinyloxy-skupin obsahujících 2 až 6 uhlíkových atomů jsou trichlormethoxy-skupina, fluormethoxy-skupina, difluormethoxy skupina, trifluormethoxy-skupina, 2-fluorethoxy-skupina, 2,2,2-trifluorethoxy-skupina, pentafluorethoxy-skupina, 1,1,2,2-tetrafluorethoxy-skupina, 2,2-difluorethyloxy-skupina, 3,4,4-trifluorbut-3-enyloxy-skupina, 4-fluorbut-3-enyloxy-skupina, 4,4-difluorbut-3-enyloxy-skupina, 3-methyl-4,4-difluorbut-3-enyl-oxy-skupina, 2-chlorprop-2-enyloxy-skupina a 3,3-dichlorprop-2-enyloxy-skupina.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-NR_7R_8$, potom je touto skupinou výhodně skupina $-NH_2$, monoalkylamino-skupina, například methylamino-skupina a ethylamino-skupina, nebo dialkylamino-skupina, například dimethylamino-skupina a diethylamino-skupina. V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-NR_7COR_8$, potom je touto skupinou výhodně skupina $-NHCHO$, acylamino-skupina obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, například skupina $-NHCOCH_3$ nebo skupina $-NHCOC_2H_5$, nebo benzkarbamoyl-skupina, která může být substituována jedním nebo více substituenty zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, například atom chloru, atom fluoru a atom bromu, alkylovou skupinu, například methylovou skupinu a ethylovou skupinu, alkoxy-skupinu, například methoxy-skupinu a ethoxy-skupinu, halogenalkylovou skupinu, například chlormethylovou skupinu, fluormethylovou skupinu,

trifluormethylovou skupinu a 2,2,2-trifluorethylovou skupinu, halogenalkoxy-skupinu, například trifluormethoxy-skupinu a 2,2,2-trifluorethoxy-skupinu, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu a nitro-skupinu.

- 5 V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-NR_7CSR_8$, potom R_7 a R_8 výhodně znamenají alkylovou skupinu, například methylovou skupinu a ethylovou skupinu.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-NR_7SO_2R_8$, potom tato skupina výhodně znamená alkylsulfonamido-skupinu, například skupinu $-NHSO_2CH_3$ a skupinu $-NHSO_2C_2H_5$.

10

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-N(SO_2R_7)(SO_2R_8)$, potom je touto skupinou výhodně di-(alkylsulfonyl)amino-skupina, například skupina vzorce $-N(SO_2CH_3)_2$ a $-N(SO_2C_2H_5)_2$.

15

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-COR_7$, potom tato skupina výhodně znamená acylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo případně substituovanou benzoylovou skupinu. Tato benzoylová skupina může být substituována jedním nebo více substituenty zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, například atom chloru, atom fluoru a atom bromu, alkylovou skupinu, například methylovou skupinu a ethylovou skupinu, alkoxy-skupinu, například methoxy-skupinu a ethoxy-skupinu, halogenalkylovou skupinu, například chlormethylovou skupinu, fluormethylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu a 2,2,2-trifluorethylovou skupinu, halogenalkoxy-skupinu, například trifluormethoxy-skupinu a 2,2,2-trifluorethoxy-skupinu, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu a nitro-skupinu. Příklady výhodných skupin $-COR_7$ jsou acetylová skupina, propionyllová skupina, n-butanoylová skupina, 4-chlorbenzoylová skupina, 4-fluorbenzoylová skupina, 4-brombenzoylová skupina, 4-methylbenzoylová skupina a 4-trifluormethylbenzoylová skupina.

25

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-CONR_7R_8$, potom tato skupina výhodně znamená skupinu $-CONH_2$, N-alkylkarboxamido-skupinu, například skupinu vzorce $-CONHCH_3$, skupinu $-CONHC_2H_5$ a skupinu $-CONHCH_2CH_2CH_3$, nebo N,N-dialkylkarboxamido-skupinu, například skupinu $-NOC(CH_3)_2$, skupinu $-NOC(CH_3)(C_2H_5)$ a skupinu $-NOC(C_2H_5)_2$.

30

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-alkyl-CONR_7R_8$, potom je touto skupinou výhodně $-alkylCONR_7R_8$ -skupina, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy. V případě, že některý nebo více z R_1 až R_6 znamená skupinu $-CR_7NR_8$, potom je touto skupinou výhodně skupina $-CH=NOH$.

35

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-COOR_7$, potom je touto skupinou výhodně skupina $-COOH$, alkoxykarbonylová skupina, například methoxykarbonylová skupina a ethoxykarbonylová skupina, nebo halogenalkenylkarbonylová skupina, například 3,4,4-trifluorbut-3-enyloxykarbonylová skupina, 4-fluorbut-3-enyloxykarbonylová skupina, 4,4-difluorbut-3-enyloxykarbonylovou skupinu a 3-methyl-4,4-difluorbut-3-enyloxykarbonylovou skupinu.

45

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-OCOR_7$, potom je touto skupinou výhodně acyloxy-skupina obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, například skupina $-OCOCH_3$ a skupina $-OCOC_2H_5$, nebo případně substituovaná benzyloxy-skupina. Tato benzyloxy-skupina může obsahovat jeden nebo více substituentů zvolených z množiny zahrnující atom halogenu, například atom chloru, atom fluoru a atom bromu, alkylovou skupinu, například methylovou skupinu a ethylovou skupinu, alkoxy-skupinu, například methoxy-skupinu a ethoxy-skupinu, halogenalkylovou skupinu, například chlormethylovou skupinu, fluormethylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu a 2,2,2-trifluorethylovou skupinu, halogenalkoxy-skupinu,

50

například trifluormethoxy-skupinu a 2,2,2-trifluorethoxy-skupinu, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu a nitro-skupinu.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-SR_7$, potom R_7 výhodně znamená atom vodíku, případně substituovanou alkylovou skupinu, případně substituovanou alkenylovou skupinu, alkinylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu, halogenalkenylovou skupinu, halogenalkinylovou skupinu, případně substituovanou arylovou skupinu nebo případně substituovanou arylalkylovou skupinu. Příklady výhodných alkylthio-skupin obsahujících 1 až 6 uhlíkových atomů (výhodně obsahujících zejména 1 až 4 uhlíkové atomy), alkenylthio-skupin obsahujících 2 až 6 uhlíkových atomů nebo alkynylthio-skupin obsahujících 2 až 6 uhlíkových atomů, jsou methylthio-skupina, ethylthio-skupina, n-propylthio-skupina, iso-propylthio-skupina, n-butylthio-skupina, iso-butylthio-skupina, sek-butylthio-skupina, terc.butylthio-skupina, allylthio-skupina, but-3-enylthio-skupina, 3-methylbut-3-enylthio-skupina a propargylthio-skupina. Příklady výhodných halogenalkylthio-skupin obsahujících 1 až 6 uhlíkových atomů (zejména 1 až 4 uhlíkové atomy), halogenalkenylthio-skupin obsahujících 2 až 6 uhlíkových atomů nebo halogenalkynylthio-skupin obsahujících 2 až 6 uhlíkových atomů jsou fluormethylthio-skupina, difluormethylthio-skupina, 2-fluorethylthio-skupina, 2,2,2-trifluorethylthio-skupina, 3-fluor-n-propylthio-skupina, pentafluorethylthio-skupina, 2-chlorprop-2-enylthio-skupina, 3,3-dichlorprop-2-enylthio-skupina, 3,4,4-trifluorbut-3-enylthio-skupina, 4-fluorbut-3-enylthio-skupina, 4,4-difluorbut-3-enylthio-skupina a 3-methyl-4,4-difluorbut-3-enylthio-skupina. Příkladem výhodné arylthio-skupiny obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a arylalkylthio-skupiny, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy, je 3-trifluormethylbenzylthio-skupina.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-SOR_7$, potom je touto skupinou výhodně alkylsulfinylová skupina, alkenylsulfinylová skupina nebo alkynylsulfinylová skupina, například methansulfinylová skupina nebo ethansulfinylová skupina, nebo halogenalkylsulfinylová skupina, halogenalkenylsulfinylová skupina, halogenalkynylsulfinylová skupina, například trifluormethansulfinylová skupina. V jiném provedení skupina $-SOR_7$ výhodně znamená skupinu $-SOF$, $-SOBr$ nebo $-SOCl$.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-SO_2R_7$, potom je touto skupinou výhodně alkylsulfonylová skupina, alkenylsulfonylová skupina, alkynylsulfonylová skupina, halogenalkylsulfonylová skupina, halogenalkenylsulfonylová skupina, halogenalkynylsulfonylová skupina, nebo případně substituovaná benzensulfonylová skupina. Tato benzensulfonylová skupina může obsahovat jeden nebo více substituentů zvolených z množiny zahrnujících atom halogenu, například atom chloru, atom fluoru a atom bromu, alkylovou skupinu, například methylovou skupinu a ethylovou skupinu, alkoxy-skupinu, například methoxy-skupinu a ethoxy-skupinu, halogenalkylovou skupinu, například chlormethylovou skupinu, fluormethylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu a 2,2,2-trifluorethylovou skupinu, halogenalkoxy-skupinu, jakou je trifluormethoxy-skupina a 2,2,2-trifluorethoxy-skupina, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu a nitro-skupinu. Příklady takových skupin jsou methansulfonylová skupina, ethansulfonylová skupina, trifluormethansulfonylová skupina a 4-methylbenzensulfonylová skupina. V jiném provedení výhodného typu skupina $-SO_2R_7$ výhodně znamená skupinu $-SO_2F$, skupinu $-SO_2Br$ nebo skupinu $-SO_2Cl$.

Takto je tedy zřejmé, že skupina R obecného vzorce II až XXI může obsahovat více než jednu skupinu $-S(O)_nCH_2CH_2CH=CF_2$. Výhodně skupina R obsahuje jeden nebo dva takové substituenty.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-OSO_2R_7$, potom tato skupina výhodně znamená alkylsulfonyloxy-skupinu nebo případně substituovanou benzensulfonyloxy-skupinu. Tato benzensulfonyloxy-skupina může být substituována jedním nebo více substituenty

zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, například atom chloru, atom fluoru a atom bromu, alkylovou skupinu, například methylovou skupinu a ethylovou skupinu, alkoxy-skupinu, například methoxy-skupinu a ethoxy-skupinu, halogen-alkylovou skupinu, například chlormethylovou skupinu, fluormethylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu a 2,2,2-trifluorethylovou skupinu, halogenalkoxy-skupinu, například trifluormethoxy-skupinu a 2,2,2-trifluorethoxy-skupinu, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu a nitro-skupinu.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-\text{SO}_2\text{NR}_7\text{R}_8$, potom je touto skupinou výhodně skupina $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, alkylaminosulfonylová skupina, například skupina $-\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ a skupina $-\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$, nebo dialkylaminosulfonylová skupina, například skupina $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ a skupina $-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-\text{CSNR}_7\text{R}_8$, potom je touto skupinou výhodně skupina $-\text{CSNH}_2$, skupina $-\text{CSNHCH}_3$ nebo skupina $-\text{CSN}(\text{CH}_3)_2$.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-\text{Si}-\text{R}_7-\text{R}_8\text{R}_9$, potom touto skupinou je výhodně trialkylsilylová skupina, například trimethylsilylová skupina a triethylsilylová skupina. V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{R}_7$, potom touto skupinou je výhodně alkoxykarbonylmethoxy-skupina, například methoxykarbonylmethoxy-skupina a ethoxykarbonylmethoxy-skupina.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}_7$, potom je touto skupinou výhodně alkoxykarbonylethoxy-skupina, například methoxykarbonylethoxy-skupina a ethoxykarbonylethoxy-skupina.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-\text{CONR}_7-\text{SO}_2\text{R}_8$, potom je touto skupinou výhodně N-alkylsulfonylkarboxamido-skupina nebo N-alkyl-N-alkylsulfonylkarboxamido-skupina, například N-(methansulfonyl)karboxamido-skupina a N-methyl-N-(methansulfonyl)karboxamido-skupina.

V případě, že jeden nebo více z R_1 až R_6 znamená skupinu $-\text{alkylCONR}_7\text{SO}_2\text{R}_8$, potom R_7 a R_8 výhodně znamenají alkylové skupiny, například ethylovou skupinu a methylovou skupinu.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-\text{NHCO}-\text{R}_7\text{R}_8$, potom R_7 a R_8 výhodně znamenají alkylové skupiny, například ethylovou skupinu a methylovou skupinu.

V případě, že některý z R_1 až R_6 znamená skupinu $-\text{NHCS}-\text{NR}_7\text{R}_8$, potom R_7 a R_8 výhodně znamenají alkylové skupiny, například ethylovou skupinu a methylovou skupinu.

V případě, že přilehlý pár R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 a R_6 společně tvoří kondenzovaný 5- nebo 6-členný karbocyklický nebo heterocyklický kruh, výhodně obsahující dva kyslíkové atomy, potom tímto párem společných substituentů je výhodně skupina $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ nebo skupina $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$, případně substituovaná jedním nebo dvěma atomy halogenů nebo methylovými skupinami, například skupina $-\text{O}-\text{CHF}-\text{O}-$ nebo skupina $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-$, skupina $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, skupina $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ nebo skupina $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$.

V rámci obzvláště výhodného provedení vynálezu R_1 v případě připojení k uhlíkovému atomu) až R_6 každý nezávisle znamená atom vodíku, nitro-skupinu, atom halogenu, kyano-skupinu, skupinu $-\text{CH}=\text{NOH}$, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alkenylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkenylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, cyklopropylovou skupinu, hydroxy-skupinu, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, skupinu $-\text{COOH}$, alkoxykarbonylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkenyloxykarbonylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy,

skupinu $-\text{CONH}_2$, mono- nebo di-alkylaminokarbonylovou skupinu, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy, alkylkarbonylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, $-\text{CONHSO}_2$ -alkylovou skupinu, ve které alkylová zbytek obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy, výhodně skupinu $-\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$, fenylovou skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, nitro-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo aminosulfonylovou skupinu, benzylovou skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, nitro-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, fenoxi-skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, kyano-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, amino-skupinu případně mono- nebo di-substituovanou alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 4 uhlíkové atomy, skupinu $-\text{SH}$, alkylthio-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, benzylthio-skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu a halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alkenylthio-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkenylthio-skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, druhou skupinu $\text{S}(\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CF}_2$, alkylsulfonylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkylsulfonylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, fluorsulfonylovou skupinu, mono- nebo di-alkylsulfamoylovou skupinu, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy, 5- nebo 6-člennou heteroarylovou skupinu, například furylovou skupinu, pyrazinylovou skupinu, pyridinylovou skupinu nebo thienylovou skupinu, případně substituovanou atomem halogenu, nebo libovolný přilehlý pár tvoří 5- nebo 6-členný karbocyklický nebo heterocyklický kruh, a

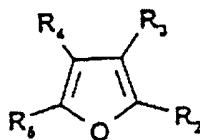
R_1 (v případě připojení k dusíkovému atomu) znamená atom vodíku, nitro-skupinu, kyano-skupinu, skupinu $-\text{CH}=\text{NOH}$, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, cyklopropylovou skupinu, hydroxy-skupinu, skupinu $-\text{COOH}$, alkoxykarbonylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkenylalkoxykarbonylovou skupinu, skupinu $-\text{CONH}_2$, mono- nebo di-alkylaminokarbonylovou skupinu, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy, alkylkarbonylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy. $-\text{CONHSO}_2$ -alkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy, výhodně skupinu $-\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$, fenylovou skupinu případně substituovanou mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, nitro-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a aminosulfonylovou skupinu, benzylovou skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, nitro-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, fenoxi-skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, kyano-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, amino-skupinu případně mono- nebo di-substituovanou alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 4 uhlíkové atomy, skupinu $-\text{SH}$, alkylthio-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, benzylthio-skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu a halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alkenylthio-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkenylthio-skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, druhou skupinu $\text{S}(\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CF}_2$, alkylsulfonylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkylsulfonylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, fluorsulfonylovou skupinu, mono- nebo di-alkylsulfamoylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy, 5- nebo 6-člennou heteroarylovou skupinu, například furylovou skupinu, pyrazinylovou skupinu, pyridinylovou skupinu nebo thienylovou skupinu, která je případně substituována atomem halogenu.

V následujících tabulkách jsou uvedeny příklady sloučenin podle vynálezu.

Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce II, jsou uvedeny v následující tabulce II.

5

Tabulka II

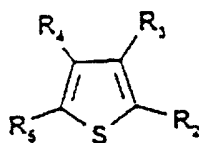


Č.	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
II. 1	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H
II. 2	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H
II. 3	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H
II. 4	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CH ₃
II. 5	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CH ₃
II. 6	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CH ₃
II. 7	2-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
II. 8	2-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
II. 9	2-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H

10

Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce III, jsou uvedeny v následující tabulce III

15 Tabulka III

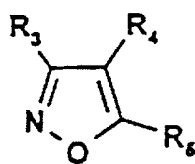


Č	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
III. 1	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H
III. 2	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H
III. 3	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H
III. 4	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CHO
III. 5	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CH ₂ OH
III. 6	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	(E)5-CH=NOH
III. 7	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	(Z)5-CH=NOH
III. 8	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CN
III. 9	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-COCH ₃
III. 10	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
III. 11	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=CH-CH=CH-	
III. 12	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	-CH=CH-CH=CH-	

Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce IV, jsou uvedeny v následující tabulce IV.

20

Tabulka IV



Č	R ₃	R ₄	R ₅
IV. 1	3-C ₆ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 2	3-C ₆ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 3	3-C ₆ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 4	3-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 5	3-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 6	3-CF ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 7	3-CH ₃	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 8	3-CH ₃	4-COOCH ₃ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 9	3-CH ₃	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 10	3-CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 11	3-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 12	3-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 13	3-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 14	3-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 15	3-H	4-CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 16	3-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 17	3-H	4-NO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 18	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
IV. 19	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
IV. 20	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
IV. 21	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-Cl	5-H
IV. 22	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 23	3-(5-Cl-Fur-2-yl)	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 24	3-(5-Cl-Fur-2-yl)	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 25	3-(Thien-2-yl)	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IV. 26	3-(Thien-2-yl)	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

- 5 Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce V, jsou uvedeny v následující tabulce V.

Tabulka V



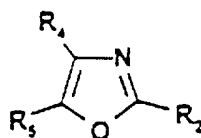
Č	R ₃	R ₄	R ₅
V. 1	3-CF ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V. 2	3-Cl	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V. 3	3-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V. 4	3-Cl	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V. 5	3-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V. 6	3-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka V - pokračování

Č	R ₃	R ₄	R ₅
V. 7	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
V. 8	3-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
V. 9	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
V. 10	3-NO ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V. 11	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-Cl	5-H
V. 12	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V. 13	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V. 14	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V. 15	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
V. 16	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl

5 Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce VI, jsou uvedeny v následující tabulce VI.

Tabulka VI



10

Č.	R ₂	R ₄	R ₅
VI. 1	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VI. 2	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VI. 3	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VI. 4	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-H
VI. 5	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-H
VI. 6	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VI. 7	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-H
VI. 8	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CONH ₂	5-H
VI. 9	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VI. 10	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VI. 11	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOH	5-H
VI. 12	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Br
VI. 13	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VI. 14	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VI. 15	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-Cl
VI. 16	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-Cl
VI. 17	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-F
VI. 18	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VI. 19	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VI. 20	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VI. 21	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CF ₃
VI. 22	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VI. 23	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VI. 24	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VI. 25	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VI. 26	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VI. 27	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN

Tabulka VI - pokračování

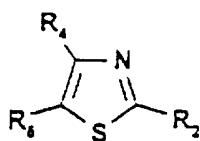
Č.	R ₂	R ₄	R ₅
VI. 28	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VI. 29	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VI. 30	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VI. 31	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-COOCH ₂ CH ₃
VI. 32	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VI. 33	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VI. 34	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VI. 35	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOH
VI. 36	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-COOH
VI. 37	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOH
VI. 38	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONHSO ₂ CH ₃
VI. 39	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CONH ₂
VI. 40	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONH ₂
VI. 41	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONH ₂
VI. 42	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VI. 43	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VI. 44	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VI. 45	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ F
VI. 46	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ F
VI. 47	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ NH ₂
VI. 48	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ NH ₂
VI. 49	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Br
VI. 50	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VI. 51	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VI. 52	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
VI. 53	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
VI. 54	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VI. 55	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VI. 56	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VI. 57	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VI. 58	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VI. 59	2-CH ₃	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VI. 60	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VI. 61	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
VI. 62	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
VI. 63	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VI. 64	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VI. 65	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VI. 66	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOH
VI. 67	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F
VI. 68	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VI. 69	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VI. 70	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VI. 71	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NO ₂
VI. 72	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ F
VI. 73	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ NH ₂
VI. 74	2-H	4-Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 75	2-H	4-C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 76	2-H	4-CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 77	2-H	4-CF ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka VI - pokračování

Č.	R ₂	R ₄	R ₅
VI. 78	2-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 79	2-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 80	2-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 81	2-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 82	2-CH ₃	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 83	2-H	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 84	2-H	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 85	2-H	4-CONH ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 86	2-CH ₃	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 87	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 88	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 89	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 90	2-CH ₃	4-COOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 91	2-H	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 92	2-H	4-F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 93	2-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 94	2-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 95	2-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 96	2-H	4-NO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 97	2-H	4-NO ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 98	2-H	4-SO ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 99	2-H	4-SO ₂ NH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 100	2-Br	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 101	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 102	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 103	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 104	2-CF ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 105	2-CF ₃	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 106	2-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 107	2-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 108	2-CN	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 109	2-CONH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 110	2-CONH ₂	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 111	2-CONH ₂	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 112	2-CONH ₂	4-CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 113	2-COOCH ₂ CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 114	2-COOCH ₃	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 115	2-COOH	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 116	2-F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 117	2-F	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 118	2-NO ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 119	2-SO ₂ F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VI. 120	2-SO ₂ NH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

- 5 Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce VII, jsou uvedeny v následující tabulce VII.

Tabulka VII



Č.	R ₂	R ₄	R ₅
VII. 1	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VII. 2	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VII. 3	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VII. 4	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-H
VII. 5	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CF ₃	5-H
VII. 6	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-H
VII. 7	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CONH ₂	5-H
VII. 8	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VII. 9	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VII. 10	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOH	5-H
VII. 11	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-Br
VII. 12	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-Br
VII. 13	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOH	5-Br
VII. 14	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Br
VII. 15	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Br
VII. 16	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Br
VII. 17	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VII. 18	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VII. 19	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
VII. 20	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CF ₃
VII. 21	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CF ₃
VII. 22	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VII. 23	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VII. 24	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VII. 25	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VII. 26	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VII. 27	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-Cl
VII. 28	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-Cl
VII. 29	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VII. 30	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VII. 31	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VII. 32	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VII. 33	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VII. 34	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VII. 35	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CONH ₂
VII. 36	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONH ₂
VII. 37	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONH ₂
VII. 38	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VII. 39	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VII. 40	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VII. 41	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VII. 42	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VII. 43	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOCH ₃
VII. 44	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOH
VII. 45	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-COOH
VII. 46	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-F

Tabulka VII - pokračování

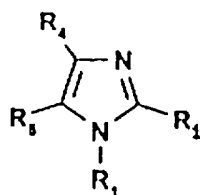
Č.	R ₂	R ₄	R ₅
VII. 47	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VII. 48	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VII. 49	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VII. 50	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ F
VII. 51	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ F
VII. 52	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-SO ₂ F
VII. 53	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-SO ₂ F
VII. 54	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ NH ₂
VII. 55	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ NH ₂
VII. 56	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-SO ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂
VII. 57	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VII. 58	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VII. 59	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VII. 60	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Br
VII. 61	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VII. 62	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VII. 63	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
VII. 64	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
VII. 65	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VII. 66	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VII. 67	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VII. 68	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VII. 69	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VII. 70	2-CH ₃	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VII. 71	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VII. 72	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
VII. 73	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
VII. 74	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂ CH ₃
VII. 75	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VII. 76	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VII. 77	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOH
VII. 78	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOH
VII. 78	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F
VII. 79	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NO ₂
VII. 80	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ F
VII. 81	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ NH ₂
VII. 82	2-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 83	2-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 84	2-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 85	2-H	4-Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 86	2-H	4-C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 87	2-H	4-CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 88	2-H	4-CF ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 89	2-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 90	2-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 91	2-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 92	2-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 93	2-CH ₃	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 94	2-H	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 95	2-H	4-CONH ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka VII - pokračování

Č.	R ₂	R ₄	R ₅
VII. 96	2-H	4-CONH ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 97	2-CH ₃	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 98	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 99	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 100	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 101	2-CH ₃	4-COOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 102	2-H	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 103	2-H	4-F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 104	2-H	4-NO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 105	2-H	4-NO ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 106	2-H	4-SO ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 107	2-H	4-SO ₂ NH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 108	2-Br	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 109	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 110	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 111	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 112	2-CF ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 113	2-CF ₃	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 114	2-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 115	2-Cl	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 116	2-Cl	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 117	2-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 118	2-CN	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 119	2-CONH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 120	2-CONH ₂	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 121	2-CONH ₂	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 122	2-CONH ₂	4-CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 123	2-COOCH ₂ CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 124	2-COOCH ₃	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 125	2-COOH	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 126	2-F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 127	2-F	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 128	2-NH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 129	2-NO ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 130	2-O(4-CN-C ₆ H ₄)	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 131	2-SO ₂ F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 132	2-SO ₂ NH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 133	2-S-(2)-(5-Cl-thiazol)	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VII. 134	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-dihydro	5-dihydro

5 Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce VIII, jsou uvedeny v následující tabulce VIII.

Tabulka VIII



Č	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅
VIII. 1	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 2	1-H	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 3	1-C ₆ H ₅	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 4	1-C ₆ H ₅	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 5	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 6	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH ₂ =CF ₂	4-H	5-H
VIII. 7	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 8	1-CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 9	1-CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 10	1-CH ₂ CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 11	1-CH ₂ CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 12	1-CH ₂ CH ₂ CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 13	1-CH ₂ CH ₂ CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 14	1-CH(CH ₃) ₂	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 15	1-CH(CH ₃) ₂	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 16	1-C(CH ₃) ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 17	1-C(CH ₃) ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 18	1-SO ₂ CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H
VIII. 19	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H
VIII. 20	1-H	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H
VIII. 21	1-H	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H
VIII. 22	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H
VIII. 23	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H
VIII. 24	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-C ₆ H ₅	5-H
VIII. 25	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Br
VIII. 26	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CF ₃
VIII. 27	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₂ CH ₃	5-CH ₃
VIII. 28	1-H	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₂ CH ₃	5-CH ₃
VIII. 29	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII. 30	1-H	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII. 31	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII. 32	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII. 33	1-CH ₂ CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII. 34	1-CH ₂ CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CH ₃
VIII. 35	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VIII. 36	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VIII. 37	1-CH(CH ₃) ₂	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VIII. 38	1-CH(CH ₃) ₂	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
VIII. 39	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VIII. 40	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
VIII. 41	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VIII. 42	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VIII. 43	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
VIII. 44	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VIII. 45	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VIII. 46	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CN
VIII. 47	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CONH ₂
VIII. 48	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONH ₂
VIII. 49	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-CONH ₂
VIII. 50	1-H	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VIII. 51	1-H	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VIII. 52	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VIII. 53	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOCH ₂ CH ₃
VIII. 54	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOH
VIII. 55	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₂ CH ₃	5-COOCH ₃

Tabulka VIII - pokračování

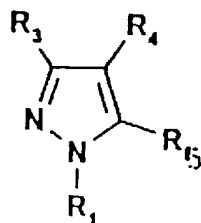
Č	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅
VIII. 56	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₂ CH ₃	5-COOCH ₃
VIII. 57	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-F
VIII. 58	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-F
VIII. 58	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII. 59	1-H	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII. 60	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII. 61	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII. 62	1-CH(CH ₃) ₂	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII. 63	1-CH(CH ₃) ₂	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CH ₃	5-H
VIII. 64	1-H	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VIII. 65	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VIII. 66	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VIII. 67	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₂ CH ₃	5-H
VIII. 68	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-COOCH ₃	5-CH ₂ CH ₃
VIII. 69	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VIII. 70	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VIII. 71	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-NO ₂
VIII. 72	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ F
VIII. 73	1-CH ₃	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ F
VIII. 74	1-CH ₃	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ NH ₂
VIII. 75	1-CH ₃	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-SO ₂ NH ₂
VIII. 76	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VIII. 77	1-CH ₃	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VIII. 78	1-CH ₃	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
VIII. 79	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VIII. 80	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VIII. 81	1-CH ₃	2-CH ₃	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VIII. 82	1-CH ₃	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
VIII. 83	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VIII. 84	1-CH ₃	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
VIII. 85	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₃
VIII. 86	1-CH ₃	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VIII. 87	1-CH ₃	2-CH ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
VIII. 88	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOH
VIII. 89	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
VIII. 90	1-CH ₃	2-CH ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
VIII. 91	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VIII. 92	1-CH ₃	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VIII. 93	1-CH ₃	2-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
VIII. 94	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F
VIII. 95	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Br
VIII. 96	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ NH ₂
VIII. 97	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ F
VIII. 98	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NO ₂
VIII. 99	1-CH ₃	2-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
VIII. 100	1-CH ₃	2-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
VIII. 101	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 102	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 103	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 104	1-CH ₃	2-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	
VIII. 105	1-CH ₃	2-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 106	1-CH ₃	2-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 107	1-CH ₃	2-CH ₃	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 108	1-CH ₃	2-H	4-C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 109	1-CH ₃	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 110	1-CH ₃	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 111	1-CH ₃	2-H	4-COOCH ₂ CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 112	1-CH ₃	2-CH ₃	4-COOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 113	1-CH ₃	2-H	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 114	1-CH ₃	2-H	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 115	1-CH ₃	2-H	4-CONH ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 116	1-CH ₃	2-H	4-CONH ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka VIII - pokračování

Č	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅
VIII. 117	1-CH ₃	2-CH ₃	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 118	1-CH ₃	2-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 119	1-CH ₃	2-H	4-F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 120	1-CH ₃	2-H	4-Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 121	1-CH ₃	2-H	4-SO ₂ NH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 122	1-CH ₃	2-H	4-SO ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 123	1-CH ₃	2-H	4-NO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 124	1-CH ₃	2-H	4-NO ₂	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 125	1-CH ₃	2-H	4-CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 126	1-CH ₃	2-H	4-CF ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 127	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 128	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 129	1-CH ₃	2-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 130	1-CH ₃	2-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 131	1-CH ₃	2-CN	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 132	1-CH ₃	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 133	1-CH ₃	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 134	1-CH ₃	2-C ₆ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 135	1-CH ₃	2-COOCH ₂ CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 136	1-CH ₃	2-COOCH ₃	4-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 137	1-CH ₃	2-COOH	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 138	1-CH ₃	2-CONH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 139	1-CH ₃	2-CONH ₂	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 140	1-CH ₃	2-CONH ₂	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 141	1-CH ₃	2-CONH ₂	4-CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 142	1-CH ₃	2-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 143	1-CH ₃	2-F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 144	1-CH ₃	2-F	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 145	1-CH ₃	2-Br	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 146	1-CH ₃	2-SO ₂ NH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 147	1-CH ₃	2-SO ₂ F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 148	1-CH ₃	2-NO ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 149	1-CH ₃	2-CF ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 150	1-CH ₃	2-CF ₃	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
VIII. 151	1-5 spojené	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	-CH=CH-CH=CH-
VIII. 152	1-5 spojené	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	-CH=CH-CH=CH-

5 Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce IX, jsou uvedeny v následující tabulce IX.

Tabulka IX



10

Č.	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅
IX. 1	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 2	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 3	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 4	1-CH ₃	3-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 5	1-CH ₃	3-Cl	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 6	1-CH ₃	3-Cl	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 7	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 8	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka IX – pokračování

Č.	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅
IX. 9	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 10	1-CH ₃	3-COOH	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 11	1-CH ₃	3-COOH	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 12	1-CH ₃	3-COOH	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 13	1-CH ₃	3-CONH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 14	1-CH ₃	3-CONH ₂	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 15	1-CH ₃	3-CONH ₂	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 16	1-CH ₃	3-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 17	1-CH ₃	3-CN	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 18	1-CH ₃	3-CN	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 19	1-CH ₃	3-SO ₂ F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 20	1-CH ₃	3-SO ₂ F	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 21	1-CH ₃	3-SO ₂ F	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 22	1-CH ₃	3-SO ₂ NH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 23	1-CH ₃	3-SO ₂ NH ₂	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 24	1-CH ₃	3-SO ₂ NH ₂	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 25	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 26	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 27	1-CH ₃	3-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 28	1-CH ₃	3-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 29	1-CH ₃	3-H	4-Cl	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 30	1-CH ₃	3-H	4-Cl	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 31	1-CH ₃	3-H	4-Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 32	1-CH ₃	3-H	4-Br	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 33	1-CH ₃	3-H	4-Br	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 34	1-CH ₃	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 35	1-CH ₃	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 36	1-CH ₃	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 37	1-CH ₃	3-H	4-COOCH(CH ₃) ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 38	1-CH ₃	3-H	4-COOCH(CH ₃) ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 39	1-CH ₃	3-H	4-COOCH(CH ₃) ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 40	1-CH ₃	3-H	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 41	1-CH ₃	3-H	4-COOH	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 42	1-CH ₃	3-H	4-COOH	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 43	1-CH ₃	3-H	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 44	1-CH ₃	3-H	4-CONH ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 45	1-CH ₃	3-H	4-CONH ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 46	1-CH ₃	3-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 47	1-CH ₃	3-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 48	1-CH ₃	3-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 49	1-CH ₃	3-H	4-SO ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 50	1-CH ₃	3-H	4-SO ₂ F	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 51	1-CH ₃	3-H	4-SO ₂ F	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 52	1-CH ₃	3-H	4-SO ₂ NH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 53	1-CH ₃	3-H	4-SO ₂ NH ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 54	1-CH ₃	3-H	4-SO ₂ NH ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 55	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 56	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 57	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 58	1-CH ₃	3-CH ₃	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 59	1-CH ₃	3-CH ₃	4-Cl	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 60	1-CH ₃	3-CH ₃	4-Cl	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 61	1-CH ₃	3-CH ₃	4-I	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 62	1-CH ₃	3-CH ₃	4-I	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 63	1-CH ₃	3-CH ₃	4-I	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 64	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 65	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 66	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 67	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 68	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOH	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 69	1-CH ₃	3-CH ₃	4-COOH	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 70	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka IX – pokračování

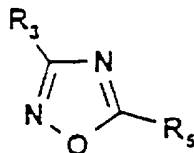
Č.	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅
IX. 71	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CONH ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 72	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CONH ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 73	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 74	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 75	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 76	1-CH ₃	3-CH ₃	4-SO ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 77	1-CH ₃	3-CH ₃	4-SO ₂ F	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 78	1-CH ₃	3-CH ₃	4-SO ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 79	1-CH ₃	3-CH ₃	4-SO ₂ NH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 80	1-CH ₃	3-CH ₃	4-SO ₂ NH ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 81	1-CH ₃	3-CH ₃	4SO ₂ NH ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 82	1-CH ₃	3-CH ₃	4-NO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 83	1-CH ₃	3-CH ₃	4-NO ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 84	1-CH ₃	3-CH ₃	4-NO ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 85	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 86	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 87	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 88	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 89	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 90	1-CH ₃	3-CH ₃	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 91	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 92	1-CH ₃	3-C ₆ H ₅	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 93	1-CH ₃	3-C ₆ H ₅	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 94	1-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-H
IX. 95	1-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-H
IX. 96	1-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-CN	5-H
IX. 97	1-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
IX. 98	1-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
IX. 99	1-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-Cl
IX. 100	1-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
IX. 101	1-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
IX. 102	1-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CN
IX. 103	1-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOC ₂ H ₅
IX. 104	1-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOC ₂ H ₅
IX. 105	1-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-COOC ₂ H ₅
IX. 106	1-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CF ₃
IX. 107	1-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CF ₃
IX. 108	1-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CF ₃
IX. 109	1-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
IX. 110	1-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
IX. 111	1-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-CH ₃
IX. 112	1-CH ₃	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
IX. 113	1-CH ₃	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
IX. 114	1-CH ₃	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-C ₆ H ₅
IX. 115	1-CH ₂ CN	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-(2-thienyl)
IX. 116	1-CH ₂ CN	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-(2-thienyl)
IX. 117	1-CH ₂ CN	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-(2-thienyl)
IX. 118	1-C ₆ H ₅	3-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 119	1-C ₆ H ₅	3-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 120	1-C ₆ H ₅	3-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 121	1-C ₆ H ₅	3-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 122	1-C ₆ H ₅	3-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 123	1-C ₆ H ₅	3-H	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 124	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 125	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 126	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOC ₂ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 127	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 128	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOH	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 129	1-C ₆ H ₅	3-H	4-COOH	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 130	1-C ₆ H ₅	3-H	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 131	1-C ₆ H ₅	3-H	4-Cl	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 132	1-C ₆ H ₅	3-H	4-Cl	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka IX - pokračování

Č.	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅
IX. 133	1-C ₆ H ₅	3-H	4-SO ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 134	1-C ₆ H ₅	3-H	4-SO ₂ F	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 135	1-C ₆ H ₅	3-H	4-SO ₂ F	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 136	1-C ₆ H ₅	3-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 137	1-C ₆ H ₅	3-H	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 138	1-C ₆ H ₅	3-H	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 139	1-C ₆ H ₅	3-H	4-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 140	1-C ₆ H ₅	3-H	4-CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 141	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-CN	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 142	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 143	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 144	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOC ₂ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 145	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 146	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOH	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 147	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-COOH	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 148	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 149	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-Cl	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 150	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-Cl	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 151	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-SO ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 152	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-SO ₂ F	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 153	1-C ₆ H ₅	3-CH ₃	4-SO ₂ F	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 154	1-C ₆ H ₅	3-Cl	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 155	1-C ₆ H ₅	3-Cl	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 156	1-C ₆ H ₅	3-Cl	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 157	1-C ₆ H ₅	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 158	1-C ₆ H ₅	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 159	1-C ₆ H ₅	3-COOC ₂ H ₅	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 160	1-C ₆ H ₅	3-COOH	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 161	1-C ₆ H ₅	3-COOH	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 162	1-C ₆ H ₅	3-COOH	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 163	1-C ₆ H ₅	3-CONH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 164	1-C ₆ H ₅	3-CONH ₂	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 165	1-C ₆ H ₅	3-CONH ₂	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 166	1-C ₆ H ₅	3-CN	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 167	1-C ₆ H ₅	3-CN	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 168	1-C ₆ H ₅	3-CN	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 169	1-C ₆ H ₅	3-SO ₂ F	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 170	1-C ₆ H ₅	3-SO ₂ F	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 171	1-C ₆ H ₅	3-SO ₂ F	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 172	1-C ₆ H ₅	3-SO ₂ NH ₂	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 173	1-C ₆ H ₅	3-SO ₂ NH ₂	4-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 174	1-C ₆ H ₅	3-SO ₂ NH ₂	4-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
IX. 175	1-CH ₃	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
IX. 176	1-CH ₃	3-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
IX. 177	1-CH ₃	3-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
IX. 178	1-CH ₃	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOC ₂ H ₅
IX. 179	1-CH ₃	3-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOC ₂ H ₅
IX. 180	1-CH ₃	3-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOC ₂ H ₅
IX. 181	1-CH ₃	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
IX. 182	1-CH ₃	3-H	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
IX. 183	1-CH ₃	3-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
IX. 184	1-CH ₃	3-CN	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX. 185	1-CH ₃	3-CN	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX. 186	1-CH ₃	3-CN	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX. 187	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX. 188	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX. 189	1-CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX. 190	1-CH ₃	3-CF ₃	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX. 191	1-CH ₃	3-CF ₃	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
IX. 192	1-CH ₃	3-CF ₃	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H

Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce X, jsou uvedeny v následující tabulce X.

5 Tabulka X



Č	R ₃	R ₅
X. 1	3-c-C ₃ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 2	3-C≡CH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 3	3-C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 4	3-C ₆ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 5	3-C ₆ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 6	3-CF ₂ H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 7	3-CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 8	3-CH(CH ₃) ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 9	3-CH=CH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 10	3-CH ₂ Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 11	3-CH ₂ C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 12	3-CH ₂ C ₆ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 13	3-CH ₂ CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 14	3-CH ₂ CF ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 15	3-CH ₂ CF ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 16	3-CH ₂ CH=CH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 17	3-CH ₂ CH ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 18	3-CH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 19	3-CH ₂ CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 20	3-CH ₂ CN	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 21	3-CH ₂ CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 22	3-CH ₂ COOCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 23	3-CH ₂ N(CH ₃) ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 24	3-CH ₂ NHCOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 25	3-CH ₂ NHCOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 26	3-CH ₂ OCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 27	3-CH ₂ CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 28	3-CH ₂ OH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 29	3-CH ₂ OH	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 30	3-CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 31	3-CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 32	3-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 33	3-CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 34	3-CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 35	3-COC ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 36	3-COCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 37	3-NOC(CH ₃) ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 38	3-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 39	3-CONHCH ₂ C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 40	3-CONHCH ₂ C ₆ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 41	3-CONHCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka X – pokračování

Č	R ₃	R ₅
X. 42	3-CONHCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 43	3-CONHSO ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 44	3-COOC ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 45	3-COOC ₆ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 46	3-COOC ₆ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 47	3-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 48	3-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 49	3-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 50	3-COOCH ₂ CH ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 51	3-COOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 52	3-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 53	3-COSCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 54	3-CSNH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 55	3-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 56	3-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 57	3-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 58	3-A(SO ₂ CH ₃) ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 59	3-NHCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 60	3-NHCHO	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 61	3-NHCOOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 62	3-NHCOCF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 63	3-NHCOCF ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 64	3-NHCOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 65	3-NHCOCH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 66	3-NHCSCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 67	3-NHCSNHCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 68	3-NHSO ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 69	3-OCF ₂ CF ₂ H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 70	3-OCF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 71	3-OCF ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 72	3-OCH ₂ C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 73	3-OCH ₂ C ₆ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 74	3-OCH ₂ CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 75	3-OCH ₂ CF ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 76	3-OCH ₂ CF ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 77	3-OCH ₂ CH=CCl ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 78	3-OCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 79	3-OCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 80	3-OCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 81	3-OCH ₂ CH ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 82	3-OCH ₂ COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 83	3-OCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 84	3-OCOC ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 85	3-OCOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 86	3-OC ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 87	3-OC ₆ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 88	3-OC ₆ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 89	3-OSO ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 90	3-OSO ₂ CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 91	3-SCF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka X – pokračování

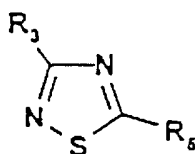
Č	R ₃	R ₅
X. 92	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
X. 93	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
X. 94	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
X. 95	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₂ H
X. 96	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
X. 97	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
X. 98	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
X. 99	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
X. 100	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ F
X. 101	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ Cl
X. 102	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CN
X. 103	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₃
X. 104	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OH
X. 105	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
X. 106	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
X. 107	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
X. 108	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
X. 109	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NOC(CH ₃) ₂
X. 110	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 111	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ F
X. 112	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
X. 113	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F
X. 114	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
X. 115	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-A(SO ₂ CH ₃) ₂
X. 116	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCHO
X. 117	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOCF ₃
X. 118	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOOCH ₃
X. 119	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHSO ₂ CH ₃
X. 120	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NO ₂
X. 121	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OC ₆ H ₅
X. 122	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₂ H
X. 123	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₃
X. 124	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃
X. 125	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃
X. 126	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃
X. 127	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCOCH ₃
X. 128	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OSO ₂ CH ₃
X. 129	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 130	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 131	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 132	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃
X. 133	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CF ₃
X. 134	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 135	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 136	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₃
X. 137	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₃
X. 138	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ a(CH ₃) ₂
X. 139	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCF ₃
X. 140	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 141	3-SCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka X - pokračování

Č	R ₃	R ₅
X. 142	3-SO ₂ CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 143	3-SO ₂ CF ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 144	3-SO ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 145	3-SO ₂ a(CH ₃) ₂	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 146	3-SO ₂ NH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 147	3-SO ₂ NHCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 148	3-SO ₂ NHCH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 149	3-SOCF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 150	3-SOCF ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 151	3-SOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 152	3-SOCH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 153	3-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 154	3-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 155	3-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 156	3-(4-CN-C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 157	3-(4-CONH ₂ -C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 158	3-(4-CONH ₂ -C ₆ H ₄)	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 159	3-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
X. 160	3-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

5 Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce XI, jsou uvedeny v následující tabulce XI.

Tabulka XI



10

Č.	R ₃	R ₅
XI. 1	3-Br	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 2	3-c-C ₃ H ₉	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 3	3-c-C ₃ H ₉	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 4	3-C≡CH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 5	3-C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 6	3-C ₆ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 7	3-C ₆ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 8	3-CF ₂ H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 9	3-CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 10	3-CH=CH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 11	3-CH=CHCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 12	3-CH=CHCN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 13	3-CH=CHNO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 14	3-CH=NOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 15	3-CH ₂ (3-CF ₃ -C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 16	3-CH ₂ (3-CF ₃ -C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 17	3-CH ₂ C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 18	3-CH ₂ C ₆ H ₅	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka XI - pokračování

Č.	R ₃	R ₅
XI. 19	3-CH ₂ C ₆ H ₅	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 20	3-CH ₂ CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 21	3-CH ₂ CF ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 22	3-CH ₂ CH=CH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 23	3-CH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 24	3-CH ₂ CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 25	3-CH ₂ Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 26	3-CH ₂ CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 27	3-CH ₂ CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 28	3-CH ₂ N(CH ₃) ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 29	3-CH ₂ NHCOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 30	3-CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 31	3-CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 32	3-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 33	3-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 34	3-CH ₂ OCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 35	3-CH ₂ OCH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 36	3-CH ₂ OCH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 37	3-CH ₂ OH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 38	3-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 39	3-CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 40	3-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 41	3-CH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 42	3-CH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 43	3-Cl	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 44	3-Cl	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 45	3-CN	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 46	3-COC ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 47	3-COCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 48	3-CON(CH ₃) ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 49	3-CON(CH ₃)C ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 50	3-CONH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 51	3-CONHCH ₂ C ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 52	3-CONHCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 53	3-CONHCH ₂ CH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 54	3-CONHCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 55	3-CONHCH ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 56	3-CONHCH ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 57	3-CONHSO ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 58	3-COOC ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 59	3-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 60	3-COOCH ₂ CH ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 61	3-COOCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 62	3-COOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 63	3-COOH	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 64	3-COSCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 65	3-CSNH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 66	3-F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 67	3-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 68	3-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka XI - pokračování

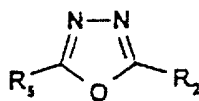
Č.	R ₃	R ₅
XI. 69	3-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 70	3-N(SO ₂ CH ₃) ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 71	3-NHCHO	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 72	3-NHCOC ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 73	3-NHCOCF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 74	3-NHCOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 75	3-NHCSCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 76	3-NHCSNHCH ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 77	3-NHSO ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 78	3-NO ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 79	3-OC ₆ H ₅	5-CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 80	3-OCF ₂ CF ₂ H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 81	3-OCF ₂ H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 82	3-OCF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 83	3-OCH ₂ CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 84	3-OCH ₂ CF ₃	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 85	3-OCH ₂ CF ₃	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 86	3-OCH ₂ CH=CCl ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 87	3-OCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 88	3-OCOC ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 89	3-OCOC ₆ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 90	3-OCOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 91	3-OSO ₂ CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 92	3-SCF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 93	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
XI. 94	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XI. 95	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
XI. 96	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH=CH ₂
XI. 97	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CN
XI. 98	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CONH ₂
XI. 99	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ NHCOCH ₃
XI. 100	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₃
XI. 101	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XI. 102	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl
XI. 103	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN
XI. 104	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
XI. 105	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCHO
XI. 106	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OC ₆ H ₅
XI. 107	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃
XI. 108	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃
XI. 109	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 110	3-SCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 111	3-SO ₂ C ₂ H ₅	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 112	3-SO ₂ CF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 113	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₃
XI. 114	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 115	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 116	3-SO ₂ F	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 117	3-SO ₂ N(CH ₃) ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 118	3-SO ₂ NH ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka XI - pokračování

Č.	R ₃	R ₅
XI. 119	3-SO ₂ NHCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 120	3-SOCF ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 121	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CN
XI. 122	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃ CF ₃
XI. 123	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 124	3-SOCH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 125	3-(2-pyrazinyl)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 126	3-(3-F-C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 127	3-(3-NO ₂ -C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 128	3-(3-NO ₂ -C ₆ H ₄)	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 129	3-(3-NO ₂ -C ₆ H ₄)	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 130	3-(4-F-C ₆ H ₄)	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 131	3-(4-F-C ₆ H ₄)	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XI. 132	3-(4-F-C ₆ H ₄)	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

- 5 Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce XII, jsou uvedeny v následující tabulce XII.

Tabulka XII



10

Č.	R ₂	R ₅
XII. 1	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-c-C ₃ H ₅
XII. 2	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C≡CH
XII. 3	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XII. 4	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XII. 5	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XII. 6	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₂ H
XII. 7	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
XII. 8	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH(CH ₃) ₂
XII. 9	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH(CH ₃) ₂
XII. 10	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH=CH ₂
XII. 11	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ (2,6-di F-C ₆ H ₃)
XII. 12	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ (4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XII. 13	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ (4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XII. 14	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ (4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 15	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ (4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 16	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ Br
XII. 17	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XII. 18	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XII. 19	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XII. 20	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
XII. 21	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
XII. 22	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
XII. 23	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
XII. 24	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka XII - pokračování

Č.	R ₂	R ₅
XII. 25	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII. 26	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII. 27	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII. 28	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII. 29	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII. 30	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII. 31	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII. 32	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII. 33	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₃
XII. 34	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ F
XII. 35	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₃
XII. 36	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CN
XII. 37	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CN
XII. 38	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CONH ₂
XII. 39	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ COOCH ₂ CH ₃
XII. 40	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ N(CH ₃) ₂
XII. 41	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ NHCOCH ₃
XII. 42	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ NHCOOCH ₃
XII. 43	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₃
XII. 44	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₃
XII. 45	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OH
XII. 46	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OH
XII. 47	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅
XII. 48	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅
XII. 49	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XII. 50	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XII. 51	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XII. 52	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COC ₆ H ₅
XII. 53	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COCH ₃
XII. 54	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CON(CH ₃) ₂
XII. 55	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
XII. 56	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₂ C ₆ H ₅
XII. 57	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₂ C ₆ H ₅
XII. 58	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₂ CH ₂ NH=CF ₂
XII. 59	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₃
XII. 60	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHSO ₂ CH ₃
XII. 61	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOC ₆ H ₅
XII. 62	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOC ₆ H ₅
XII. 63	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOC ₆ H ₅
XII. 64	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 65	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 66	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 67	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ F
XII. 68	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₃
XII. 69	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
XII. 70	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOH
XII. 71	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COSCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 72	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CSNH ₂
XII. 73	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
XII. 74	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H

Tabulka XII - pokračování

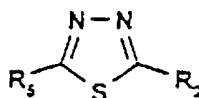
Č	R ₂	R ₅
XII. 75	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
XII. 76	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-N(SO ₂ CH ₃) ₂
XII. 77	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCH ₂ CH ₃
XII. 78	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCHO
XII. 79	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOOCH ₃
XII. 80	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOCF ₃
XII. 81	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOCF ₃
XII. 82	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOCH ₃
XII. 83	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOCH ₃
XII. 84	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCSCH ₂ CH ₃
XII. 85	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCSNHCH ₂ CH ₃
XII. 86	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHSO ₂ CH ₃
XII. 87	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₂ CF ₂ H
XII. 88	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₃
XII. 89	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₃
XII. 90	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ C ₆ H ₅
XII. 91	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ C ₆ H ₅
XII. 92	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃
XII. 93	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃
XII. 94	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃
XII. 95	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH=CCl ₂
XII. 96	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 97	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 98	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 99	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ F
XII. 100	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ COOH
XII. 101	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃
XII. 102	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCOC ₆ H ₅
XII. 103	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCOCH ₃
XII. 104	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OC ₆ H ₅
XII. 105	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OC ₆ H ₅
XII. 106	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OC ₆ H ₅
XII. 107	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OSO ₂ CH ₃
XII. 108	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OSO ₂ CH ₃
XII. 109	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCF ₃
XII. 110	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 111	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃
XII. 112	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CF ₃
XII. 113	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CF ₃
XII. 114	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 115	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 116	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₃
XII. 117	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ N(CH ₃) ₂
XII. 118	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ NH ₂
XII. 119	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ NHCH ₃
XII. 120	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ NHCH ₃
XII. 121	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCF ₃
XII. 122	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCF ₃
XII. 123	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 124	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Tabulka XII - pokračování

Č	R ₂	R ₅
XII. 125	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XII. 126	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₃
XII. 127	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₃
XII. 128	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 129	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 130	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 131	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-furyl)
XII. 132	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 133	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(2-thiofenyl)
XII. 134	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(3-furyl)
XII. 135	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 136	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 137	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 138	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CN-C ₆ H ₄)
XII. 139	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CONH ₂ -C ₆ H ₄)
XII. 140	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CONH ₂ -C ₆ H ₄)
XII. 141	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XII. 142	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XII. 143	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XII. 144	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 145	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 146	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XII. 147	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OH-C ₆ H ₄)
XII. 148	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-pyridinyl)

5 Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce XIII, jsou uvedeny v následující tabulce XIII.

Tabulka XIII



10

Č	R ₂	R ₅
XIII. 1	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Br
XIII. 2	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Br
XIII. 3	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C(CH ₃) ₃
XIII. 4	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C(CH ₃) ₃
XIII. 5	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C(O)C ₆ H ₅
XIII. 6	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-c-C ₃ H ₅
XIII. 7	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-c-C ₃ H ₅
XIII. 8	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C≡CH
XIII. 9	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XIII. 10	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XIII. 11	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅
XIII. 12	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₂ H
XIII. 13	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5CF ₂ H
XIII. 14	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃
XIII. 15	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃

Tabulka XIII - pokračování

Č	R ₂	R ₅
XIII. 16	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH(CH ₃) ₂
XIII. 17	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH(CH ₃) ₂
XIII. 18	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH=CH ₂
XIII. 19	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ Br
XIII. 20	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XIII. 21	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XIII. 22	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅
XIII. 23	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃
XIII. 24	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	2-CH ₂ CH ₂ F
XIII. 25	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ F
XIII. 26	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ F
XIII. 27	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₃
XIII. 28	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₃
XIII. 29	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₃
XIII. 30	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₃
XIII. 31	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CN
XIII. 32	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CONH ₂
XIII. 33	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ COOCH ₂ CH ₃
XIII. 34	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ a(CH ₃) ₂
XIII. 35	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₃
XIII. 36	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₃
XIII. 37	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₃
XIII. 38	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OH
XIII. 39	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅
XIII. 40	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XIII. 41	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XIII. 42	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃
XIII. 43	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COCH ₃
XIII. 44	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NOC(CH ₃) ₂
XIII. 45	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂
XIII. 46	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₂ C ₆ H ₅
XIII. 47	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 48	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 49	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 50	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₃
XIII. 51	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHSO ₂ CH ₃
XIII. 52	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHSO ₂ CH ₃
XIII. 53	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOC ₆ H ₅
XIII. 54	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOC ₆ H ₅
XIII. 55	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 56	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 57	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 58	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ F
XIII. 59	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃
XIII. 60	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOH
XIII. 61	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COSCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 62	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CSNH ₂
XIII. 63	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
XIII. 64	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H
XIII. 65	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H

Tabulka XIII - pokračování

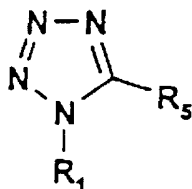
Č	R ₂	R ₅
XIII. 66	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-N(CH ₃) ₂
XIII. 67	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-N(SO ₂ CH ₃) ₂
XIII. 68	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-N(SO ₂ CH ₃) ₂
XIII. 69	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NH ₂
XIII. 70	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCH ₃
XIII. 71	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCH ₃
XIII. 72	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCH ₃
XIII. 73	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCHO
XIII. 74	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCHO
XIII. 75	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCHO
XIII. 75	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOCF ₃
XIII. 76	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOCF ₃
XIII. 77	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOCH ₃
XIII. 78	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOOCH ₃
XIII. 79	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOOCH ₃
XIII. 80	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCSCCH ₂ CH ₃
XIII. 81	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCSCNHCH ₂ CH ₃
XIII. 82	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHSO ₂ CH ₃
XIII. 83	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHSO ₂ CH ₃
XIII. 84	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OC ₆ H ₅
XIII. 85	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OC ₆ H ₅
XIII. 86	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OC ₆ H ₆
XIII. 87	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₂ CF ₂ H
XIII. 88	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₃
XIII. 89	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₃
XIII. 90	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₃
XIII. 91	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ C ₆ H ₅
XIII. 92	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃
XIII. 93	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃
XIII. 94	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃
XIII. 96	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 97	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 98	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 99	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ F
XIII. 100	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ COOCH ₃
XIII. 101	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃
XIII. 102	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃
XIII. 103	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃
XIII. 104	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCOC ₆ H ₅
XIII. 105	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCOCH ₃
XIII. 106	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OSO ₂ CH ₃
XIII. 107	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OSO ₂ CH ₃
XIII. 108	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OSO ₂ CH ₃
XIII. 109	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCF ₃
XIII. 110	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ (3-CF ₃ C ₆ H ₄)
XIII. 111	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ (3-CF ₃ C ₆ H ₄)
XIII. 112	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ (3-CF ₃ C ₆ H ₄)
XIII. 113	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ (4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XIII. 114	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ (c-C ₃ H ₅)
XIII. 115	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ C=CH

Tabulka XIII - pokračování

Č	R ₂	R ₅
XIII. 116	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH=CH ₂
XIII. 117	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 118	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 119	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃
XIII. 120	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃
XIII. 121	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃
XIII. 122	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SH
XIII. 123	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 124	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 125	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₃
XIII. 126	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ CH ₃
XIII. 127	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ N(CH ₃) ₂
XIII. 128	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ NH ₂
XIII. 129	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ NHCH ₃
XIII. 130	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCF ₃
XIII. 131	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCF ₃
XIII. 132	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	
XIII. 133	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 134	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XIII. 135	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₃
XIII. 136	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XIII. 137	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XIII. 138	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XIII. 139	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)
XIII. 140	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CN-C ₆ H ₄)
XIII. 141	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CN-C ₆ H ₄)
XIII. 142	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-CONH ₂ -C ₆ H ₄)
XIII. 143	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-H ₂ NSO ₂ -C ₆ H ₄)
XIII. 144	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)
XIII. 145	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XIII. 146	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)
XIII. 147	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)

- 5 Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce XIV, jsou uvedeny v následující tabulce XIV.

Tabulka XIV

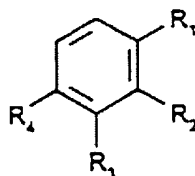


10

Č.	R ₁	R ₅
XIV. 1	1-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂

Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce XV, jsou uvedeny v následující tabulce XV.

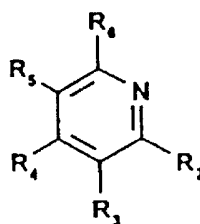
5 Tabulka XV



Č.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
XV. 1	1-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	2-H	3-H	4-NO ₂

- 10 Příklady sloučenin obecného vzorce I pole vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce XVI, jsou uvedeny v následující tabulce XVI.

Tabulka XVI

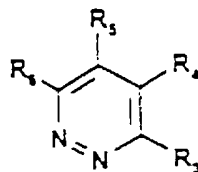


15

Č.	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
XVI. 1	2-Cl	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-H
XVI. 2	2-F	3-F	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F	6-F
XVI. 3	2-F	3-F	4-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F	6-F
XVI. 4	2-F	3-F	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F	6-F
XVI. 5	2-H	3-H	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-H
XVI. 6	2-H	3-H	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-H
XVI. 7	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-CF ₃	4-H	5-H	6-H
XVI. 8	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-CN	4-H	5-H	6-H
XVI. 9	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-CONH ₂	4-H	5-H	6-H
XVI. 10	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-H
XVI. 11	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CF ₃	6-H
XVI. 12	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CF ₃	6-H
XVI. 13	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-Cl	6-H
XVI. 14	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-Cl	6-H
XVI. 15	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CN	6-H
XVI. 16	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CN	6-H
XVI. 17	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-CONH ₂	6-H
XVI. 18	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-COOH	6-H
XVI. 19	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H	6-H
XVI. 20	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H	6-H
XVI. 21	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-NO ₂	6-H
XVI. 22	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-H
XVI. 23	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	4-H	5-H	6-F
XVI. 24	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-NO ₂	4-H	5-H	6-H

Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce XVII, jsou uvedeny v následující tabulce XVII.

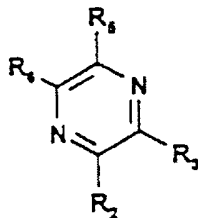
5 Tabulka XVII



Č.	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
XVII. 1	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-CH ₃
XVII. 2	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-Cl
XVII. 3	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-OCH ₃
XVII. 4	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-C ₆ H ₅
XVII. 5	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-C ₆ H ₅
XVII. 6	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	5-H	6-C ₆ H ₅
XVII. 7	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	-CH=CH-CH=CH-		6-H

- 10 Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce XVIII, jsou uvedeny v následující tabulce XVIII.

Tabulka XVIII

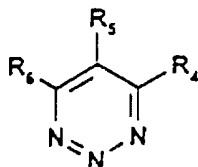


15

Č:	R ₂	R ₃	R ₅	R ₆
XVIII. 1	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H		-CH=CH-CH=CH-
XVIII. 2	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H		-CH=CH-CH=CH-
XVIII. 3	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H		-CH=CH-CH=CH-
XVIII. 4	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H		-CH=CH-CH=CH-
XVIII. 5	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H		-CH=C(Cl)CH=CH-
XVIII. 6	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H		-CH-C(Cl)CH=CH-
XVIII. 7	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-H
XVIII. 8	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-H
XVIII. 9	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-H
XVIII. 10	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-Cl	5-H	6-H
XVIII. 11	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-Cl	5-H	6-H
XVIII. 12	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-Cl	5-H	6-H
XVIII. 13	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-H
XVIII. 14	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-Cl
XVIII. 15	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-Cl
XVIII. 16	2-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-H	5-H	6-Cl

Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce XIX, jsou uvedeny v následující tabulce XIX.

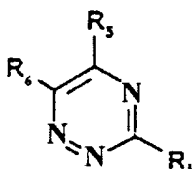
5 Tabulka XIX



Č.	R ₄	R ₅	R ₆
XIX. 1	4-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	-CH=CH-CH=CH-	

- 10 Příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce XX, jsou uvedeny v následující tabulce XX.

Tabulka XX



15

Č.	R ₃	R ₅	R ₆
XX. 1	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Br	6-H
XX. 2	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C-C ₃ H ₅	6-H
XX. 3	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-c-C ₃ H ₅	6-H
XX. 4	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅	6-CH ₃
XX. 5	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅	6-CH ₃
XX. 6	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅	6-CH ₃
XX. 7	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅	6-CN
XX. 8	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅	6-H
XX. 9	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-C ₆ H ₅	6-H
XX. 10	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-F-C ₆ H ₄)	6-H
XX. 11	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-(4-F-C ₆ H ₄)	6-H
XX. 12	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₂ H	6-CH ₃
XX. 13	3-CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CF ₃	6-H
XX. 14	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	3-CF ₃	6-OC ₆ H ₅
XX. 15	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH(CH ₃) ₂	6-H
XX. 16	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH=CH ₂	6-H
XX. 17	S-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH=CHCN	6-H
XX. 18	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH=CHNO ₂	6-H
XX. 19	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH=NOCH ₃	6-CH ₃
XX. 20	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C≡CH	6-H
XX. 21	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ C ₆ H ₅	6-H
XX. 22	2-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ H ₆ H ₅	6-H
XX. 23	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CF ₃	6-H
XX. 24	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH=CH ₂	6-H
XX. 25	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	6-H

Tabulka XX - pokračování

Č.	R ₃	R ₅	R ₆
XX. 26	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	6-H
XX. 27	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₃	6-H
XX. 28	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ CH ₃	6-H
XX. 29	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₂ F	6-H
XX. 30	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CH ₃	6-H
XX. 31	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CN	6-CH ₃
XX. 32	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ CONH ₂	6-H
XX. 33	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ N(CH ₃) ₂	6-CH ₃
XX. 34	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ NHCOCH ₃	6-H
XX. 35	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	6-H
XX. 36	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	6-H
XX. 37	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OCH ₃	6-CH ₃
XX. 38	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ OH	6-H
XX. 39	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅	6-H
XX. 40	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CF ₂ H
XX. 41	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CH=CH ₂
XX. 42	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CH ₂ CH ₂ F
XX. 43	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CH ₂ CN
XX. 44	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CH ₂ N(CH ₃) ₂
XX. 45	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CH ₂ OH
XX. 46	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CH ₃
XX. 47	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CONH ₂
XX. 48	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CONHCH ₃
XX. 49	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-CONHSO ₂ CH ₃
XX. 50	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-COOCH ₂ CH ₃
XX. 51	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-COOCH ₃
XX. 52	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-H
XX. 53	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-H
XX. 54	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-H
XX. 55	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-NHCHO
XX. 56	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-NHCOCH ₃
XX. 57	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-NHCONH ₂
XX. 58	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-OCF ₂ H
XX. 59	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-OCH ₂ CF ₃
XX. 60	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-OCH ₂ CH ₂ F
XX. 61	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-OCOCH ₃
XX. 62	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-OSO ₂ CH ₃
XX. 63	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-SO ₂ NH ₂
XX. 64	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CH ₃	6-SOCH ₃
XX. 65	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CHCl ₂	6-H
XX. 66	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CHO	6-CH ₃
XX. 67	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl	6-H
XX. 68	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-Cl	6-H
XX. 69	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN	6-H
XX. 70	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CN	6-H
XX. 71	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COCH ₃	6-H
XX. 72	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CON(CH ₃) ₂	6-H
XX. 73	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONH ₂	6-H
XX. 74	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₂ C ₆ H ₅	6-H
XX. 75	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-H

Tabulka XX - pokračování

Č.	R ₃	R ₅	R ₆
XX. 76	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHCH ₃	6-H
XX. 77	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-CONHSO ₂ CH ₃	6-CH ₃
XX. 78	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-H
XX. 79	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₂ F	6-H
XX. 80	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₂ CH ₃	6-H
XX. 81	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃	6-CH ₃
XX. 82	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOCH ₃	6-H
XX. 83	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOH	6-H
XX. 84	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-COOH	6-H
XX. 85	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-F	6-H
XX. 86	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-(1-CH ₃ -cC ₃ H ₄)
XX. 87	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-(4-F-C ₆ H ₄)
XX. 88	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-(4-F-C ₆ H ₄)
XX. 89	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-Br
XX. 90	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-C(CH ₃) ₃
XX. 91	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-c-C ₃ H ₅
XX. 92	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-c-C ₃ H ₉
XX. 93	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-C≡CH
XX. 94	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-C ₆ H ₅
XX. 95	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-C ₆ H ₅
XX. 96	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CF ₃
XX. 97	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CF ₃
XX. 98	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH(CH ₃) ₂
XX. 99	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH=CHCN
XX. 100	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH=CHNO ₂
XX. 101	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH=NOCH ₃
XX. 102	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ (4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
XX. 103	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ C≡CH
XX. 104	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ C ₆ H ₅
XX. 105	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ C ₆ H ₅
XX. 106	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ CF ₃
XX. 107	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ CH=CH ₂
XX. 108	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
XX. 109	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ CH ₂ CH ₃
XX. 110	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ CH ₃
XX. 111	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ CONH ₂
XX. 112	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ NHCOCH ₃
XX. 113	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ OCH ₂ CH ₃
XX. 114	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ OCH ₃
XX. 115	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅
XX. 116	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₃
XX. 117	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₃
XX. 118	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CH ₃
XX. 119	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CHO
XX. 120	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-Cl
XX. 121	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-Cl
XX. 122	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CN
XX. 123	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-COCH ₃
XX. 124	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CON(CH ₃) ₂
XX. 125	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CON(CH ₃)C ₂ H ₅

Tabulka XX - pokračování

Č.	R ₃	R ₅	R ₆
XX. 126	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CONHCH ₂ C ₆ H ₅
XX. 127	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CONHCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XX. 128	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-CONHCH ₂ CH ₂ CH ₃
XX. 129	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-COOC ₆ H ₅
XX. 130	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-COOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XX. 131	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-COOCH ₂ CH ₂ F
XX. 132	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-COOCH ₃
XX. 133	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-COOCH ₃
XX. 134	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-COOH
XX. 135	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-COOH
XX. 136	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-F
XX. 137	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-H
XX. 138	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-NHCH ₂ CH ₃
XX. 139	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-NHCH ₂ CH ₃
XX. 140	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-NHCOC ₂ H ₅
XX. 141	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-NHCOC ₆ H ₅
XX. 142	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-NHCOCF ₃
XX. 143	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-NHCOCH ₃
XX. 144	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-NHCOOCH ₃
XX. 145	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-NHCSCH ₂ CH ₃
XX. 146	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-NHCSNHCH ₂ CH ₃
XX. 147	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-NHSO ₂ CH ₃
XX. 148	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-NO ₂
XX. 149	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OC ₄ H ₉
XX. 150	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OC ₅ H ₁₁
XX. 151	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OC ₆ H ₅
XX. 152	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OC ₆ H ₅
XX. 153	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCF ₂ CF ₂ H
XX. 154	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCF ₃
XX. 155	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCF ₃
XX. 156	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅
XX. 157	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ (4-Cl-C ₆ H ₄)
XX. 158	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ (4-Cl-C ₆ H ₄)
XX. 159	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ C ₆ H ₅
XX. 160	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ CCl=CH ₂
XX. 161	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ CH=CCl ₂
XX. 162	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ CH=CH ₂
XX. 163	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ CH=CH ₂
XX. 164	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ CH ₂ CH ₃
XX. 165	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ CH ₂ COOCH ₃
XX. 166	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ CH ₂ COOCH ₃
XX. 167	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ CH ₂ NH=CF ₂
XX. 168	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ CH ₃
XX. 169	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₂ COOH
XX. 170	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₃
XX. 171	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCH ₃
XX. 172	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCOC ₂ H ₅
XX. 173	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OCO ₆ H ₅
XX. 174	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OH
XX. 175	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OH

Tabulka XX - pokračování

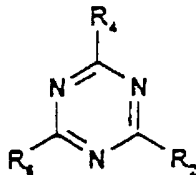
Č.	R ₃	R ₅	R ₆
XX. 176	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-OH
XX. 176	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-SCF ₃
XX. 177	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-SCF ₃
XX. 178	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-SCH ₂ CH ₂ CH ₃
XX. 179	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XX. 180	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-SCH ₃
XX. 181	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-SCH ₃
XX. 182	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-SO ₂ NHCH ₃
XX. 183	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-SOCF ₃
XX. 184	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-H	6-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XX. 185	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NH ₂	6-CH ₃
XX. 186	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCH ₂ CH ₃	6-C ₆ H ₅
XX. 187	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCH ₂ CH ₃	6-H
XX. 188	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCHO	6-H
XX. 189	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOCF ₃	6-CH ₃
XX. 190	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOCH ₃	6-C ₆ H ₅
XX. 191	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOCH ₃	6-H
XX. 192	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCONH ₂	6-CH ₃
XX. 193	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHCOOCH ₃	6-H
XX. 194	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NHSO ₂ CH ₃	6-CH ₃
XX. 195	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NMe ₂	6-H
XX. 196	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NO ₂	6-C ₆ H ₅
XX. 197	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-NO ₂	6-H
XX. 198	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OC ₆ H ₅	6-H
XX. 199	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OC ₆ H ₅	6-H
XX. 200	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OC ₆ H ₅	6-NHCOCH ₃
XX. 201	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₂ CF ₂ H	6-CH ₃
XX. 202	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₂ H	6-H
XX. 203	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₃	6-H
XX. 204	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCF ₃	6-H
XX. 205	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH(CH ₃) ₂	6-H
XX. 206	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	6-H
XX. 207	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ (4-Cl-C ₆ H ₄)	6-H
XX. 208	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ (4-Cl-C ₆ H ₄)	6-H
XX. 209	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ C ₆ H ₅	6-H
XX. 210	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CCl=CH ₂	6-H
XX. 211	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃	6-H
XX. 212	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CF ₃	6-H
XX. 213	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	5-CH ₃
XX. 214	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	6-H
XX. 215	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	6-H
XX. 216	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-H
XX. 217	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₂ F	6-CH ₃
XX. 218	3-S-CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ CH ₃	6-H
XX. 219	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ COOCH ₃	6-H
XX. 220	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₂ COOH	6-H
XX. 221	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCH ₃	6-H
XX. 222	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCOC ₂ H ₅	6-H
XX. 223	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCOC ₆ H ₅	6-H
XX. 224	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OCOCH ₃	6-CH ₃

Tabulka XX - pokračování

Č.	R ₃	R ₅	R ₆
XX. 225	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OH	6-C ₆ H ₅
XX. 226	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OH	6-CH ₃
XX. 227	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OH	6-H
XX. 228	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-OSO ₂ CH ₃	6-H
XX. 229	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCF ₃	6-H
XX. 230	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCF ₃	6-H
XX. 231	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-H
XX. 232	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH ₃	6-H
XX. 233	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-H
XX. 234	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃	6-H
XX. 235	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SCH ₃	6-H
XX. 236	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ NH ₂	6-CH ₃
XX. 237	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SO ₂ NHCH ₃	6-H
XX. 238	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₃	6-H
XX. 239	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	5-SOCH ₃	6-CH ₃
XX. 240	3-CH ₃	5-CH ₃	6-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XX. 241	2-CH ₃	5-H	6-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XX. 242	3-CH ₃	5-OC ₄ H ₉	6-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XX. 243	3-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-CH ₃
XX. 244	3-CH ₃	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-H
XX. 245	3-H	5-CH ₃	6-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XX. 246	3-H	5-H	6-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂
XX. 247	3-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-CH ₃
XX. 248	3-H	5-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-H
XX. 249	3-H	5-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-CH ₃
XX. 250	3-H	5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	6-CH ₃
XX. 251	3-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂)-	
XX. 252	3-SOCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂)-	
XX. 253	3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂)-	

- 5 Příklad sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R znamená skupinu obecného vzorce XXI, jsou uvedeny v následující tabulce XXI.

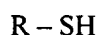
Tabulka XXI



10

Č.	R ₂	R ₄	R ₆
XXI. 1	2-SCH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	4-H	6-H

- 15 Sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0, mohou být připraveny různými způsoby. Tyto sloučeniny mohou být například připraveny reakcí odpovídající thiolové sloučeniny obecného vzorce XXIII



(XXIII)

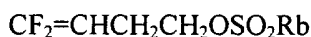
- 5 a příslušného difluorbut-1-enového alkylačního činidla obecného vzorce XXIV



(XXIV)

- 10 ve kterém L znamená snadno odlučitelnou skupinu. Tato reakce se výhodně provádí v přítomnosti mírné báze, jakou je uhličitán alkalického kovu, například uhličitán sodný nebo uhličitán draselný, v inertním rozpouštědle a při teplotě 0 až 200 °C. Vhodně může být reakce provedena při teplotě varu pod zpětným chladičem ve vhodném inertním rozpouštědle, které má teplotu varu v uvedeném teplotním rozmezí.

- 15 Odlučitelnou skupinou L v obecného vzorci XXIV je výhodně halogen nebo ester sulfonové kyseliny mající vzorec OSO_2Rb , jak je to patrné ze vzorce XXV



(XXV)

- 20 kde Rb znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo fenylovou skupinu případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy. Výhodněji L znamená atom bromu, jak je to patrné ze vzorce XXVI



(XXVI)

- 25 Ester kyseliny sulfonové vzorce XXV může být připraven reakcí 1,4-dibrom-1,1,2-trifluorbutanu se stříbrnou solí zvolené sulfonové kyseliny a debromfluorací rezultujícího meziproductu tvořeného 4-toluensulfonátovým esterem.

- 30 V související mezinárodní patentové přihlášce PCT/GB 94/01570 je popsán způsob přípravy sloučeniny obecného vzorce, a sice 4-brom-1,1-difluorbut-1-enu, při kterém se bromovodík uvede v reakci s komerčně dostupným 4-brom-1,1,2-trifluorbut-1-enem v inertním rozpouštědle za vzniku 1,4-dibrom-1,1,2-trifluorbutanu. Tento meziproduct může být potom uveden v reakci s debromfluoračním činidlem ve vhodném rozpouštědle, jakým je například aceton nebo voda, za vzniku sloučeniny vzorce XXVI.

- 40 Je zřejmé, že sloučeniny vzorce XXIII mohou existovat v tautomerní rovnováze mezi merkptoformou a thionovou formou. Tyto sloučeniny jsou zde pro snadnější orientaci uváděny v jejich merkptoformách, pokud není výslovně uvedeno jinak.

- Sloučeniny vzorce XXIII jsou komerčně dostupné nebo mohou být připraveny z komerčně dostupných prekurzorů velmi dobře známými standardními způsoby.

- 45 Alternativně mohou být sloučeniny obecného vzorce I připraveny reakcí odpovídající sloučeniny obecného vzorce XXVII



(XXVII)

- 50 ve kterém L opět znamená snadno odlučitelnou skupinu, s merkpto-sloučeninou vzorce XXVIII



(XXVIII)

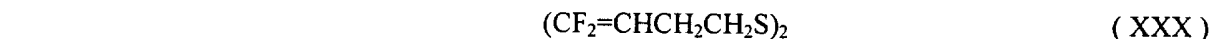
za podmínek, které jsou pro takové vytěšňovací reakce velmi dobře známé. Výhodně L znamená halogen nebo nitro-skupinu. Vhodně může být tato reakce provedena za použití dvoufázového rozpouštědlového systému, jakým je systém voda/dichlormethan, v přítomnosti katalyzátoru fázového přechodu, jakým je například tetra-n-butylamoniumbromid, při okolní teplotě pod
5 dusíkovou atmosférou.

Merkapto-sloučenina vzorce XXVIII se vhodně uvede v reakci ve formě jejího S-acetylu nebo její isothiouroniumhydrogenbromidové soli, kteréžto sloučeniny jsou snadno hydrolyzovány na
10 merkapto-sloučeninu vzorce XXVIII.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být rovněž připraveny z odpovídající amino-sloučeniny vzorce XXIX



15 která může být diazotizována, například působením alkylnitritu, jakým je například butylnitrit, v přítomnosti disulfidu vzorce XXX



20

ve vhodném rozpouštědle, jakým je dichlormethan nebo acetonitril.

Sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém n znamená 1 nebo 2, mohou být připraveny oxidací
25 odpovídajícím způsobem substituované sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0, za použití obvyklých způsobů, například působením vhodného oxidačního činidla v inertním organickém rozpouštědle. Obecně oxidace sloučeniny vzorce I jedním ekvivalentem vhodného oxidačního činidla poskytne odpovídající sloučeninu, ve které n znamená 1, a oxidace za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla poskytne odpovídající sloučeninu, ve které n znamená 2.
30 Vhodná oxidační činidla zahrnují organické a anorganické peroxidy, jakými jsou peroxyorganické kyseliny nebo jejich soli, například kyselina meta-chlorperbenzoová, kyselina perbenzoová, hořečnatá sůl kyseliny monoperoxyftalové nebo peroxymonosíran draselný.

Dalším předmětem vynálezu je takto způsob přípravy sloučenin obecného vzorce I, ve kterém n
35 znamená 1 nebo 2, jehož podstata spočívá v tom, že se oxidační příslušně substituovaná sloučenina obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0.

Jakkoliv byly sloučeniny obecného vzorce I připraveny z odpovídajícím způsobem
40 substituovaných sloučenin vzorců XXIII, XXVII nebo XXIX, je zřejmé, že následné transformace funkčních skupin mohou být provedeny za použití obvyklých metod za vzniku požadované substituce kruhu. Příklady takových transformací funkčních skupin zahrnují redukci nitro-skupin na amino-skupiny, halogenaci, například chloraci, hydrolýzu esteru na kyselinu, oxidaci alkoholu na kyselinu a tvorbu solí.

45 V následující části popisu budou detailně popsány různé další znaky a provedení vynálezu s odkazy na následující ilustrační příklady provedení vynálezu, ve kterých jsou procentické údaje hmotnostními procentickými údaji, přičemž může zde být použito následujících zkratk:

50 g = gramy,
s = singlet,
d = dublet,
dd = dvojitý dublet,
t = triplet,
q = kvartet,

m = multiplet,
M = mol,
mM = milimol a
CDCl₃ = deuterochloroform.

5

Chemické posuny delta jsou měřeny v ppm z tetramethylsilanu. Pokud není uvedeno jinak je při nukleární magnetickorezonanční spektroskopii (NMR) použit CDCl_3 jako rozpouštědlo. M^+ je molekulový ion stanovený hmotovou spektroskopií. FAB znamená ionizaci bombardováním rychlými atomy.

10

V úvodu příkladové části je uvedena syntéza některých meziproduktů pro přípravu sloučenin podle vynálezu. Některé z těchto sloučenin jsou známými sloučeninami.

15 Příklady provedení vynálezu

Příprava 1

20 V rámci této přípravy je ilustrována třístupňová příprava 4-brom-4,4-difluorbutylmethan-sulfonátu.

Stupeň 1

25

Kyselina 4-brom-4,4-difluorbutanová

K míchanému roztoku kyseliny akrylové (1,44 g) a acetonitrilu (80 cm³) se přidá dithioničitán sodný (4,18 g), hydrogenuhlíčitán sodný (2,01 g), voda (20 cm³) a nakonec dibromdifluormethan (5 cm³). Dvofázová směs se míchá při okolní teplotě, přičemž dochází k postupnému rozpouštění anorganických solí. Po čtyřech hodinách ukazuje analýza provedená plynovou chromatografií, že byla zcela spotřebována kyselina akrylová. Vodná fáze se nasýtí pevným chloridem sodným. Organická fáze se oddělí, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá světležlutý olej obsahující malé množství bílého pevného podílu. Tato směs se vyjme ethylacetátem, zfiltruje a zbaví rozpouštědla odpařením za sníženého tlaku, přičemž se získá světležlutý olej.

Výtěžek: 2,54 g,

 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

40 (DMSO-d₆) delta 2,45 (2H, t),
2,65 (2H, m).

Stupeň 1

45 4-Brom-4,4-difluorbutanol

Roztok lithiualuminiumhydridu v diethyletheru (5 cm³, 5mM) se pod dusíkovou atmosférou ochladí na teplotu 0 °C. Při udržování této teploty se za míchání přidá kyselina 4-brom-4,4-difluorbutanová (1 g) rozpuštěná v diethyletheru (5 cm³). Po jedné hodině při teplotě 0 °C se reakce ukončí přidáním k reakční směsi 2M kyseliny chlorovodíkové. Organická fáze se oddělí, promyje nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá bezbarvý olej (0,57 g).

¹-Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta — 1,82–1,96 (2H, m),

2,40–2,60 (2H, m),
3,74 (2H, t).

Stupeň 3

5

4-Brom-4,4-difluorbutylmethansulfonát

Míchaný roztok 4-brom-4,4-difluorbutanolu (0,57 g) v bezvodém diethyletheru (5 cm³) se ochladí na teplotu 0 °C. Při udržování této teploty se přidá triethylamin (1,7 cm³). Po deseti minutách se přidá methansulfonylchlorid (0,3 cm³) a získaná směs se míchá po dobu další jedné hodiny při teplotě 0 °C. Reakční směs se potom nalije do 2M kyseliny chlorovodíkové (2 cm³) a diethyletheru (20 cm³). Organická fáze se oddělí, promyje nasyceným roztokem solanky, načež se vede přes vrstvu silikagelu za použití elučního činidla tvořeného dalším množstvím diethyletheru. Získané diethyletherové frakce se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá světležlutý olej.

15

Výtěžek: 0,705 g.

¹-Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20

delta – 2,04–1,18 (2H, m),
2,46–2,64 (2H, m),
3,04 (3H, s),
4,32 (2H, t).

25 Příprava 2

V rámci této přípravy je ilustrována třístupňová příprava 4,4-difluorbut-3-enylesteru kyseliny 4-methylbenzensulfonové z komerčně dostupného 4-brom-1,1,2-trifluorbut-1-enu.

30

Stupeň 1

Příprava 1,4-dibrom-1,1,2-trifluorbutanu

4-Brom-1,1,2-trifluorbut-1-en (Fluorchem Ltd.) (240 g) se před použitím promyje vodou (300 cm³) a potom solankou (300 cm³) a vysuší nad síranem hořečnatým. V jediné porci se přidá benzoylperoxid (asi 0,7 g), načež se směs probublává bromovodík takovou rychlostí, aby se reakční teplota pohybovala mezi 30 a 40 °C. Po dvou hodinách se provede plynová chromatografie vzorku reakční směsi, která ukáže, že v reakční směsi zbylo jen malé množství výchozí látky. Reakční směs se potom promyje vodou (300 cm³) a potom nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a potom opět vodou (300 cm³), načež se vysuší nad síranem hořečnatým, přičemž se získá světležlutý olej, který byl identifikován jako 1,4-dibrom-1,1,2-trifluorbutan. U tohoto produktu byla plynovou chromatografií stanovena čistota vyšší než 98 %.

40

Výtěžek: 296,7 g.

45

¹-Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,38 (2H, m),
3,57 (2H, m),
4,90 (1H, m).

50

Stupeň 2

Příprava 4-brom-3,4,4-trifluorbutyl-4-methylbenzensulfonátu

Produkt ze stupně 1 (1 g) se po kapkách přidá k míchané suspenzi tosylátu stříbrného (1,03 g) v acetonitrilu (10 cm³) při okolní teplotě a za nepřístupu světla. Reakční směs se potom zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 24 hodin, načež se provede analýza vzorku reakční směsi plynovou chromatografií, která ukazuje, že došlo k úplné spotřebě výchozí látky.

5 Reakční směs se potom ochladí na okolní teplotu a sraženina se odfiltruje a promyje ethylacetátem. Filtrát a ethylacetátové promývací podíly se sloučí a promyjí vodou, načež se vodná vrstva extrahuje ethylacetátem. Sloučené ethylacetátové vrstvy se promyjí vodou a solankou, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Čistota tohoto produktu stanovená plynovou chromatografií je vyšší než 99 %.

10 Výtěžek: 1,21 g.

¹-Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,20 (2H, m),
2,46 (3H, s),
15 4,19 (2H, m),
4,74 (1H, m),
7,38 (2H, d),
7,80 (2H, d).

20 Stupeň 3

Příprava 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonátu

K míchané suspenzi práškového zinku (1,41 g) a jodu (jedno zrnko, katalytické množství) v methanolu (3 cm³) se přidá roztok 4-brom-3,4,4-difluorbutyl-p-tolylsulfonátu (0,71 g) v methanolu (2 cm³). Reakční směs se potom zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu dvou hodin a třiceti minut, načež se provede analýza vzorku reakční směsi, která ukazuje, že v reakční směsi došlo k úplné spotřebě výchozí látky. Organická fáze se odpipetuje ze zinkové suspenze a zinek se promyje třemi podíly ethylacetátu. Sloučené ethylacetátové podíly se promyjí 2M kyselinou chlorovodíkovou, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědá kapalina. Čistota tohoto produktu stanovená plynovou chromatografií je vyšší než 99 %.

35 Výtěžek: 0,47 g.

¹-Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,35 (2H, m),
2,46 (3H, s),
4,01 (2H, m),
4,15 (1H, m),
40 7,38 (2H, d),
7,79 (2H, d).

45 Příprava 3

V rámci této přípravy je ilustrována příprava 4-brom-1,1-difluorbut-1-enu z 1,4-dibrom-1,1,2-trifluorbutanu.

K míchanému roztoku 1,4-dibrom-1,1,2-trifluorbutanu (1,38 g) v acetonu (6 cm³) obsahujícím vodu (1 kapka) se pod dusíkovou atmosférou přidá zinkový prášek (0,88 g). Po 45 minutách se provede analýza reakční směsi plynovou chromatografií, která ukazuje, že již byl spotřebován velký podíl z původního množství výchozí látky v reakční směsi. Tato reakční směs se potom přidá k většímu množství zinku (3 g) v acetonu obsahujícím stopové množství vody a přehřátém na teplotu 55 °C. Po dalších 30 minutách při této teplotě se opět provede analýza

vzorku reakční směsi plynovou chromatografií, která ukazuje, že již byla spotřebována veškerá výchozí látka, což znamená, že byla iniciována debromfluorační reakce. K reakční směsi se potom v průběhu 75 minut, kdy se udržuje teplota reakční směsi 55 °C, přidá větší množství výchozí látky (12,34 g). V zahřívání reakční směsi se potom pokračuje po dobu dalších 95 minu.
 5 Analýza provedená plynovou chromatografií ukazuje, že v reakční směsi zůstalo nezreagováno množství asi 3 % výchozí dibrom-sloučeniny. Přidá se další podíl zinkového prášku (0,16 g) a v zahřívání reakční směsi se pokračuje až do doby, kdy analýza vzorku reakční směsi provedená plynovou chromatografií ukáže, že byla spotřebována veškerá výchozí látka. Acetonový roztok se potom dekantuje od zbylého zinku, přičemž se získá roztok 4-brom-1,1-difluorbut-1-enu,
 10 který je vhodný pro použití při dalších chemických reakcích.

Příprava 4

15 V rámci této přípravy se ilustruje syntéza 4,4-difluorbut-3-enylthioacetátu.

Thioacetát draselný (1,98 g), 4-brom-1,1-difluorbut-1-en (3,0 g) a tetra-n-butylamonium-bromid (0,3 g, katalyzátor) se míchají při okolní teplotě pod dusíkovou atmosférou po dobu 5 hodin, načež se směs odstaví na dobu 18 hodin. Reakční směs se potom destiluje za použití
 20 kuličkového chladičem přičemž se získá 4,4-difluorbut-3-enylthioacetát ve formě bezbarvé kapaliny.

Výtěžek: 1,12 g.

¹-Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25 delta – 2,25 (2H, m),
 2,30 (3H, s),
 2,90 (2H, t),
 4,20 (1H, m),

30 teplota varu: 115 °C /15,9 kPa.

Příprava 5

35 Tato příprava ilustruje syntézu 4,4-difluorbut-3-enylisothiuronium-4-methanbenzen-sulfonátové soli.

Thiomočovina (0,29 g) a 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonát (1 g) se společně zahřívají v ethanolu (20 cm³) na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 24 hodin. Reakční
 40 směs se potom ochladí a rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá olej, který pomalu krystalizuje. Po rozetření s hexanem se získá (4,4-difluorbut-3-enyl)močovina ve formě její 4-methylbenzensulfonátové soli.

Výtěžek: 1,14 g.

45 MH⁺ (FAB): 167.

¹-Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(DMSO-d₆) delta – 2,48 (3H, s),
 2,46–2,58 (2H, m),
 3,42 (2H, t),
 50 4,66–4,84 (1H, m),
 7,68 (2H, d),
 9,10–9,40 (3H, šir.).

Příprava 6

Tato příprava ilustruje syntézu 4,4-difluorbut-3-enylisothiuroniumhydrobromidu.

- 5 K roztoku 4-brom-1,1-difluorbut-1-enu (41,5 g) v ethanolu (150 cm³) se přidá thiomočovina (18,5 g) a získaná směs se za míchání zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 18 hodin. Reakční směs se potom ochladí na okolní teplotu a odpaří za sníženého tlaku. Získaný voskovitý produkt se promyje diethyletherem, zfiltruje, znovu promyje diethyletherem a odsává na filtru k suchu, přičemž se požadovaný produkt získá ve formě bezbarvé pevné látky.

10

Výtěžek: 57 g.

MH⁺ = 167.

¹-Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(DMSO-d₆)

15

delta – 2,20 (2H, m)

3,20 (2H, t),

4,50 (1H, m),

8,95 (4H, široký signál).

- 20 N-methyl-derivát výše uvedeného meziproductu se připraví výše uvedeným způsobem, avšak za použití N-methylthiomočoviny namísto thiomočoviny. Tento derivát má následující charakteristiky:

MH⁺ = 181,

¹-Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25

delta – 2,45–2,55 (2H, m),

3,0–3,05 (3H, d),

3,4–3,5 (2H, t),

4,30–4,45 (1H, m),

- 30 teplota tání: 74 až 77,2 °C.

Příprava 7

- 35 Tato příprava ilustruje syntézu bis-(4,4-difluorbut-3-enyl)disulfidu.

- 40 K 1-brom-4,4-difluorbut-3-enu (50 g) v ethanolu (100 cm³) se přidá roztok disulfidu sodného (předběžně připravený z nonahydrátu sulfidu sodného (53 g) a síry (7,0 g) v ethanolu (250 cm³)). Směs se potom postupně zahřívá a míchá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu dvou hodin, načež se ochladí a odpaří za sníženého tlaku. Zbytek se extrahuje diethyletherem, načež se organická fáze zfiltruje za účelem odstranění bromidu sodného a zbaví etheru odpařením za sníženého tlaku, přičemž se získá kapalina, která destiluje při teplotě 120 °C (2,1 kPa), kdy se získá bis-(4,4-difluorbut-3-enyl)disulfid ve formě bezbarvé kapaliny.

- 45 Výtěžek: 24 g.

Příklad II.1

- 50 Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)furanu (sloučenina II.1)

K roztoku furanu (1 g) v diethyletheru (40 cm³) se po kapkách a za míchání přidá butyllithium (6,5 cm³, 2,5M v etheru). Po 90 minutách se reakční směs zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 30 minut, načež se ochladí na okolní teplotu. Potom se po částech a za

míchání přidá prášková síra (0,48 g). Po dvou hodinách se přidá 4-brom-1,1-di-fluorbut-1-en (3,0 g) a v míchání při okolní teplotě se pokračuje po dobu 18 hodin. Reakce se potom ukončí přidáním vody a produkt se extrahuje diethyletherem. Sloučené organické extrakty se vysuší, zfiltrují a odpaří, přičemž se získá tmavěhnědá kapalina. Požadovaná sloučenina II.1 se získá chromatografií získaného produktu na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a diethyletheru.

Výtěžek: 0,965 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,2–2,3 (2H, m),
2,7–2,8 (2H, t),
4,15–4,35 (1H, m),
6,4 (1H, dd),
6,53 (1H, d),
7,5 (1H, d) (olej).

Příklad II.2

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-methylfuranu (sloučenina II.4).

K roztoku furanu (1 g) v diethyletheru (40 cm³) se po kapkách a za míchání přidá butyllithium (5,4 cm³, 2,5M v etheru. Po 90 minutách se reakční směs zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 30 minut, načež se ochladí na okolní teplotu. Potom se po částech a za míchání přidá prášková síra (0,38 g). Po dvou hodinách se přidá 4-brom-1,1-di-fluorbut-1-en (2,05 g) a v míchání se pokračuje po dobu 18 hodin. Reakce se ukončí přidáním vody a produkt se extrahuje diethyletherem. Sloučené organické extrakty se vysuší, zfiltrují a odpaří. Požadovaná sloučenina II. 4 se získá chromatografií získaného produktu na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a etheru.

¹H-Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,2–2,3 (2H, m),
2,3 (3H, s),
2,7–2,77 (2H, t),
4,16–4,34 (1H, m),
5,97 (1H, m),
6,43 (1H, d), (olej).

Příklad II.3

Tento příklad ilustruje přípravu 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-2-methylfuranu (sloučenina II.7).

Roztok obsahující 2-methyl-3-furanthiol (2,0 g), 4-brom-1,1-difluorbut-1-en (3,24 g) a uhlíčan draselný (2,48 g) v acetonu (50 cm³) se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu dvou hodin, načež se ponechá v klidu po dobu 18 hodin. Reakce se ukončí přidáním vody a produkt se extrahuje diethyletherem. Sloučené organické extrakty se vysuší, zfiltrují a odpaří. Požadovaná sloučenina II.7 se získá chromatografií získaného produktu na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 10% etherem v hexanu.

Výtěžek: 2,338 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,1–2,25 (2H, m),
 2,35 (3H, s),
 2,65 (2H, t),
 4,1–4,3 (1H, m),
 5 6,3 (1H, d),
 7,3 (1H, d), (olej).

Příklad II.4

10

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)furanu (sloučenina II.2).

K roztoku sloučeniny II.1 (0,30 g) v dichlormethanu (5 cm³) se po částech a za chlazení ledem
 přidá kyselina 3-chlorperbenzoová (0,54 g, 50 % hmotn. pevného podílu, 1,58 mM). Po
 15 čtyřhodinovém míchání se reakční směs rozdělí mezi ethylacetát a 2M roztok hydroxidu
 sodného. Organická vrstva se oddělí, promyje dalším podílem 2M roztoku hydroxidu sodného,
 vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří, přičemž se získá sloučenina II.2.

Výtěžek: 0,210 g,

20 ¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,3–2,5 (2H, m),
 3,1–3,4 (2H, m),
 4,15–4,35 (1H, m),
 6,5 (1H, dd),
 25 7,0 (1H, d),
 7,7 (1H, d), (olej).

Výše uvedeným postupem byly připraveny následující sloučeniny:

30 i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)furan (sloučenina II.3)

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,4–2,55 (2H, m),
 3,25–3,3 (2H, t),
 35 4,1–4,3 (1H, m),
 6,6 (1H, dd),
 7,23 (1H, d),
 7,67 (1H, d) (olej),

40 ze sloučeniny II.1 za použití 2,1 ekvivalentu oxidačního činidla,

ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-methylfuran (sloučenina II.5),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

45 delta – 2,3–2,45 (5H, m),
 3,0–3,15 a
 3,3–3,4 (celk. 2H, m),
 4,2–4,3 (1H, m),
 6,1 (1H, d),
 50 6,85 (1H, d) (olej),

ze sloučeniny II.4 za použití 1 ekvivalentu oxidačního činidla,

iii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-methylfuran (sloučenina II.6),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,4–2,55 (5H, m),
3,2–3,28 (2H, t),
4,15–4,3 (1H, m),
6,2 (1H, d),
7,1 (1H, d) (olej),

ze sloučeniny II. 4 za použití 2,1 ekvivalentu oxidačního činidla,

iv) 3–(4,4–difluorbut–3–enylsulfanyl)–2–methylfuran (sloučenina II.8),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,3–2,45 (5H, m),
2,8–2,9 a
3,1–3,2 (celk. 2H, m),
4,2–4,35 (1H, m),
6,66 (1H, d),
7,4 (1H, d),

ze sloučeniny II.4 za použití 1 ekvivalentu oxidačního činidla,

v) 3–(4,4–difluorbut–3–enylsulfonyl)–2–methylfuranu (sloučenina II.9),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,42–2,52 (2H, m),
2,6 (3H, s),
3,2–3,28 (2H, t),
4,1–4,23 (1H, d),
7,36 (1H, d),

ze sloučeniny II.4 za použití 2,1 ekvivalentu oxidačního činidla.

Příklad III.1

Tento příklad ilustruje přípravu 2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)thiofenu (sloučenina III.1).

Roztok obsahující 2–merkaptothiofen (10 g), 4–brom–1,1–difluorbut–1–en (15,47 g) a uhlíčan draselný (11,87 g) v acetonu (250 cm³) se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu dvou hodin, načež se odstaví na dobu 18 hodin. K reakční směsi se přidá voda a směs se extrahuje několikrát diethyletherem. Sloučené organické extrakty se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří, přičemž se získá jantarově zbarvený olej. Požadovaná sloučenina III.1 se získá chromatografií získaného oleje na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 5% etherem v hexanu.

Výtěžek: 9,5 g,

M⁺ = 206,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,2–2,4 (2H, m),
2,8 (2H, t),
4,1–4,3 (1H, m),
6,95–7,0 (1H, d),
7,15 (1H, d),
7,35 (1H, d) (olej).

Výše uvedeným postupem se připraví také následující sloučenina podle vynálezu:

i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)benzo/b/thiofen (sloučenina III.10),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,2–2,3 (2H, m),
2,7–2,8 (2H, t),
4,15–4,35 (1H, m),
6,4 (1H, dd),
6,53 (1H, d),
7,5 (1H, d),

z benzthiofenu.

Příklad III.2

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-formylthiofenu (sloučenina III.4)

K roztoku obsahujícímu dimethylformamid (0,48 cm³) a fosforylchlorid (0,56 cm³) se pozvolna přidá sloučenina III.1 (1,0 g). Reakční směs se zahřívá na teplotu 100 °C po dobu dvou hodin, načež se ochladí na ledové lázni a potom neutralizuje 2M roztokem hydroxidu sodného. Vodný roztok se dvakrát extrahuje diethyletherem a sloučené organické vrstvy se promyjí vodou a potom roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Organické extrakty se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří, přičemž se získá tmavě zbarvená kapalina. Požadovaná sloučenina se získá chromatografií získané kapaliny na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 20% diethyletherem v hexanu.

Výtěžek: 0,91 g,

M⁺ = 234,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,4 (2H, m),
3,0 (2H, t),
4,2–4,4 (1H, m),
7,1 (1H, d),
7,7 (1H, d),
9,8 (1H, s) (olej).

Příklad III.3

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-hydroxymethylthiofenu (sloučenina III.5).

K roztoku sloučeniny III.4 (0,75 g) v ethanolu (21 cm³) a vodě (9 cm³) se přidá borohydridsodný (0,065 g). Reakční směs se míchá při okolní teplotě po dobu dvou hodin, načež se reakce ukončí přidáním 2M kyseliny chlorovodíkové a směs se rozdělí mezi vodu a diethylether. Organická fáze se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří k suchu, přičemž se získá nazelenalá kapalina. Požadovaná sloučenina se izoluje chromatografií získané kapaliny na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 20% ethylacetátem v hexanu.

Výtěžek: 0,44 g,

$M^+ = 236$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,8–2,0 (1H, šir. s),
 2,3 (2H, m),
 2,8 (2H, t),
 4,1–4,3 (1H, m),
 4,8 (2H, s),
 6,8 (1H, d),
 7,0 (1H, d) (olej).

Příklad III.4

Tento příklad ilustruje přípravu (E)- a (Z)-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-hydroxyimino-thiofenu (sloučeniny III.6 a III.7).

Hydroxylaminhydrochlorid (0,9 g) a hydrogenuhličitan sodný (1,09 g) se společně míchají v ethanolu (15 cm³) a vodě (15 cm³) po dobu 5 minut. Přidá se sloučenina III.4 (3 g) a reakční směs se míchá při okolní teplotě po dobu dvou hodin, načež se odstaví na dobu 18 hodin. Reakční směs se potom rozdělí mezi vodu a diethylether. Organická fáze se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří, přičemž se získá jantarově zbarvená kapalina. Požadovaná sloučenina III.6 se izoluje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 20% ethylacetátem v hexanu.

Výtěžek: 1,5 g)

Při téže chromatografii se izoluje i sloučenina III.7.

Výtěžek: 1,3 g.

$M^+ = 249$ resp. 249,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,25–2,35 (2H, m),
 2,85 (2H, t),
 4,14–4,35 (1H, m),
 7,05 (2H, m),
 7,52 (1H, šir. s),
 8,18 (1H, s) (olej)
 resp. delta – 2,25–2,38 (2H, m),
 2,85–2,95 (2H, t),
 4,18–4,35 (1H, m),
 7,08 (1H, d),
 7,25 (1H, d),
 7,64 (1H, s) (olej).

Příklad III.5

Tento příklad ilustruje přípravu 5-kyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiofenu (sloučenina III.8).

K roztoku sloučeniny III.6 (0,5 g se přidá 1,1'-karbonyldiimidazol (0,326 g) a reakční směs se míchá při okolní teplotě po dobu 10 minut, načež se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu dvou hodin a potom se ponechá v klidu po dobu 18 hodin. Přidá se další

ekvivalent 1,1'-karbonyldiimidazolu a reakční směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny. Reakční směs se zfiltruje přes pomocný filtrační prostředek celit a potom odpaří, přičemž se získá požadovaná sloučenina III.8.

5 Výtěžek: 0,28 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,27–2,38 (2H, m),
2,94 (2H, t),
4,15–4,33 (1H, d),
10 7,05 (1H, d),
7,5 (1H, d) (olej).

Příklad III.6

15

Tento příklad ilustruje přípravu 5-acetyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiofenu (sloučenina III.9).

20 K roztoku sloučeniny III.8 (0,3 g) v tetrahydrofuranu (10 cm³) se pozvolna přidá roztok methylmagnesiumbromidu (1,3 cm³, 3M roztok v diethyletheru, 3 ekvivalenty). Reakční směs se potom míchá při okolní teplotě po dobu 3 hodin, načež se odpaří rozpouštědlo. Zbytek se rozdělí mezi roztok hydroxidu amonného a chloroform. Organická vrstva se promyje vodou, vysuší nad síranem sodným a odpaří. Zbytek se chromatografuje na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 10% ethylacetátem c hexanu, přičemž se izoluje sloučenina III.9.

25

Výtěžek: 0,16 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,30–2,40 (2H, m),
2,50 (3H, s),
30 2,97 (2H, t),
4,15–4,33 (1H, m),
7,04 (1H, d),
7,55 (1H, d) (olej).

35

Příklad III.7

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)thiofenu (sloučenina III.2).

40 Sloučenina III.1 (0,50 g) se míchá při okolní teplotě v dichlormethanu (5 cm³) a k míchané směsi se potom přidá kyselina 3-chlorperbenzoová (0,834 g, 50% hmotn. pevného podílu, 1 ekvivalent). Potom, co analýza vzorku reakční směsi prokázala úplnou spotřebu výchozí látky, se reakce ukončí přidáním nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a produkt se extrahuje dichlormethanem. Organická fáze se oddělí, promyje nasycenou solankou a vysuší nad síranem hořečnatým. Po filtraci a zahuštění za sníženého tlaku se získá kapalina (0,584 g),
45 která se přečistí chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 20% ethylacetátem v hexanu a potom samotným diethyletherem, přičemž se izoluje sloučenina III.2.

Výtěžek: 0,29 g,

50 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,3–2,55 (2H, m),
2,9–3,2 (2H, m),
4,2–4,5 (1H, m),

7,15 (1H, m),
 7,5 (1H, m),
 7,7 (1H, m), (olej).

5 Výše popsaným postupem se připraví také následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)thiofen (sloučenina III.3)

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

10 delta – 2,4–2,6 (2H, m),
 3,2–3,4 (2H, t),
 4,1–4,3 (1H, m),
 7,15 (1H, dd),
 7,7–7,8 (1H, m) (olej),
 15

ze sloučeniny III.1 za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla,

ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)benzo/b/thiofen (sloučenina III.11),

20 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,3–2,4 (2H, m),
 3,0–3,2 (2H, m),
 4,2–4,4 (1H, m),
 7,45 (2H, m),
 25 7,9 (2H, m),
 7,75 (1H, s),

ze sloučeniny III.10 za použití jednoho ekvivalentu oxidačního činidla,

30 iii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)benzo/b/thiofen (sloučenina III.12),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,5 (2H, m),
 3,3 (2H, t),
 35 4,2–4,35 (1H, m),
 7,5 (2H, m),
 7,9 (3H, m),

40 ze sloučeniny III.10 za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla.

Tento příklad ilustruje přípravu ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methylisoxazol-4-karboxylátu (sloučenina IV.8).

45 Roztok 4,4-difluorbut-3-enylthioacetátu (2 g) v 50% roztoku hydroxidu sodného (6,7 cm³) se intenzivně míchá po dobu 30 minut. K roztoku se potom přidá roztok ethyl-5-chlor-4-methylisoxazolu (2,2 g) v dichlormethanu (12 cm³) a potom ještě tetra-n-butylamoniumbromid (katalyzátor) a reakční směs se míchá při okolní teplotě pod dusíkovou atmosférou. Po 3 hodinách se vrstvy oddělí a organická fáze se promyje solankou, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku. Zbytek se míchá s amoniakem 880, což má za následek
 50 krystalizaci. Vyloučené krystaly se izolují filtrací, přičemž se takto získá sloučenina IV.8.

Výtěžek: 2,87 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,35 (3H, t),

5
2,45 (3H, s),
2,50 (2H, m),
3,20 (2H, t),
4,25 (1H, m),
4,30 (2H, q),

teplota tání: 41 až 42 °C.

Příklad IV.2

10

Tento příklad ilustruje přípravu kyseliny 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methylisoxazol-4-karboxylové.

15 Roztok sloučeniny IV.8 (0,5 g) v isopropanolu (5 cm³) a 2M roztok hydroxidu sodného (1 cm³) se míchá po dobu 3 hodin. Tato směs se potom nalije do vody a promyje ethylacetátem. Vodná vrstva se okyslí 2M kyselinou chlorovodíkovou a produkt se extrahuje ethylacetátem. Získaný extrakt se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá sloučenina IV.9.

20 Výtěžek: 0,16 g,
M⁺ = 249,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25 delta – 2,45 (3H, s),
2,50 (2H, m),
3,20 (2H, t),
4,20–4,40 (1H, m),

teplota tání: 132 až 133 °C.

30 Příklad IV.3

Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methylisoxazol-4-karbox-amidu.

35 Ke sloučenině IV.9 (0,56 g) v dichlormethanu (15 cm³) o teplotě 0 °C se přidá triethylamin (0,33 cm³) a chloromravenčan ethylnatý (0,24 cm³). Reakční směs se ponechá ohřát na okolní teplotu a při této teplotě se míchá po dobu dvou hodin. Potom se skrze reakční roztok probublává plynný amoniak až do nasycení, načež se reakční směs míchá po dobu další jedné hodiny. Přidá se vodný roztok amoniaku a produkt se extrahuje dichlormethanem. Organická fáze se promyje
40 vodou, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku. Po přečištění destilací za použití kuličkového chladiče se získá sloučenina IV.7.

Výtěžek: 0,069 g),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

45 delta – 2,45 (2H, m),
2,50 (3H, s),
3,25 (2H, t),
4,25 (1H, m),

teplota tání: 87 °C.

Příklad IV.4

Tento příklad ilustruje přípravu 3-(5-chlorfur-2-yl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)isoxazolu (sloučenina IV.23).

5 K míchanému roztoku methoxidu draselného (1,9 g) v ethanolu (10 cm³) chlazenému v lázni aceton/led se zavádí proud plynného sirovodíku. Přidá se 5-chlor-3-(5-chlorfur-2-yl)isoxazol (2,2 g) a reakční směs se potom zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny, přičemž se v průběhu této doby odpaří rozpouštědlo. Přidá se aceton (10 cm³) a 4-brom-10 -1,1-difluorbut-1-en (2 g) a směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu dalších dvou hodin. Rezultující roztok se ochladí a nalije do diethyletheru a solanky a vrstvy se oddělí. Vodná vrstva se extrahuje etherem. Sloučené organické fáze se promyjí solankou, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá černě zbarvený pevný produkt. Sloučenina IV.23 se získá chromatografií získaného produktu na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 10% etherem v hexanu.

Výtěžek: 2 g,

M⁺ = 291,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20 delta – 2,35–2,50 (2H, m),
3,10 (2H, t),
4,30 (1H, m),
6,30 (1H, d),
25 6,43 (1H, s),
6,90 (1H, d),

teplota tání: 80 až 82 °C.

Výše uvedeným postupem byla připravena také následující sloučenina podle vynálezu:

30 i) 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-fenylisoxazol (sloučenina IV.1),
M⁺ = 267,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

35 delta – 2,43 (2H, m),
3,10 (2H, t),
4,28 (1H, m),
6,50 (1H, s),
7,45 (3H, m),
7,78 (2H, m) (olej),

40 z 5-chlor-3-fenylisoxazolu.

Příklad IV.5

45 Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methylisoxazolu (sloučenina IV.10).

50 K míchanému roztoku acetonoximu (0,365 g) v bezvodém tetrahydrofuranu (20 cm³) o teplotě 0 °C se pod dusíkovou atmosférou přidá n-butyllithium (4,6 cm³ 2,5M roztoku v hexanech), což má za následek vyloučení světležluté sraženiny. Po 30 minutovém míchání při teplotě 0 °C se přidá sirouhlík (0,3 cm³) za vytvoření světleoranžového roztoku. Po dalších 10 minutách se přidá 3M kyselina chlorovodíková (20 cm³) a reakční směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin, načež se ochladí. Vrstvy se oddělí a vodná vrstva se extrahuje chloroformem. Sloučené organické vrstvy se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za

sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Tento olej se vyjme acetonem (1 l cm³), načež se přidá 1-brom-4,4-difluorbut-3-en (0,77 g) a uhlíčan draselný (0,87 g) a reakční směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem, načež se ochladí. Reakční směs se potom nalije do ethylacetátu a 2M kyseliny chlorovodíkové a vrstvy se rozdělí. Vodná vrstva se extrahuje ethylacetátem a sloučené organické fáze se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Přечиštěním sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:9 se získá 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methylisoxazol.

10 Výtěžek: 0,105 g,

$M^+ = 205$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,30 (3H, s),

2,40 (2H, m),

15 3,05 (2H, t),

4,25 (1H, m),

6,00 (1H, s) (olej).

20 Příklad IV.6

Tento příklad ilustruje přípravu 3-(5-chlorfur-2-yl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)isoxazolu (sloučenina IV.24).

25 K míchanému roztoku sloučeniny IV.23 (2 g) v methanolu (40 cm³) ochlazenému na lázni led/aceton se přidá monoperoxyftalát hořečnatý (9,4 g). Po 30 minutovém míchání se chladicí lázeň odstaví a reakční směs se ponechá ohřát na okolní teplotu a při této teplotě se míchá po dobu jedné hodiny. Reakční směs se potom nalije do diethyletheru a solanky a vrstvy se oddělí. Sloučené organické fáze se promyjí 2M roztokem hydroxidu sodného, vodou a solankou, načež se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá sloučenina IV.24.

Výtěžek: 1,9 g,

$M^+ = 323$,

35 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50–2,60 (2H, m),

3,40 (2H, t),

4,25 (1H, m),

6,38 (1H, d),

40 7,05 (1H, d),

7,20 (1H, s),

teplota tání: 86,5 až 88,5 °C).

45 Výše uvedeným postupem se připraví také následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-3-fenylisoxazol
(sloučenina IV.2),

50 $M^+ = 283$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,53 (2H, m),

3,25 (2H, t),

4,29 (1H, m),

7,18 (1H, s),
7,80 (2H, m) (olej),

ze sloučeniny IV.1 a za použití jednoho ekvivalentu oxidačního činidla,

5

- ii) 5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-3-fenylisoxazol
(sloučenina IV.3),

$M^+ = 299$,

10

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,57 (2H, m),
3,43 (2H, t),
4,27 (1H, m),
7,2 (1H, s),
7,51 (3H, m),
7,80 (2H, m),

15

teplota tání: 57 až 58,5 °C,

20

ze sloučeniny IV.1 a za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla,

- iii) 3-(thien-2-yl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)isoxazol (sloučenina IV.26),

$M^+ = 305$,

25

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50–2,63 (2H, m),
3,41 (2H, t),
4,27 (1H, m),
7,20 (1H, s),
7,14–7,23 (1H, m),
7,52 (2H, m),

30

teplota tání: 55 až 57 °C,

35

z 3-(thien-2-yl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)isoxazolu
(sloučenina IV.25), která se připraví z 5-chlor-3-(thien-2-yl)isoxazolu postupem podle
příkladu IV.4.

40 Příklad V.1

Tento příklad ilustruje přípravu 3-chlor-4-kyano-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)isothiazolu
(sloučenina V.2).

45

K roztoku nonahydrátu sulfidu sodného (1,3 g) ve vodě a methanolu (25 cm³) ohřátému na
teplotu 50 °C se v průběhu 15 minut přidá roztok 4-kyano-3,5-dichlorisothiazolu (1 g)
v methanolu (10 cm³). Reakční směs se míchá po dobu jedné hodiny, načež se rozpouštědlo
odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá žlutý pevný produkt. Získaný produkt se rozpustí
v acetonu (20 cm³), načež se k získanému roztoku přidá 4-brom-1,1-difluorbut-1-en (0,68 g) a
50 reakční směs se míchá po dobu 12 hodin. Rezultující směs se nalije do vody a vrstvy se rozdělí.
Vodná vrstva se extrahuje ethylacetátem. Sloučené organické fáze se vysuší nad síranem
hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku. Přečištěním sloupcovou chromatografií na
silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru
1:1 se izoluje sloučenina V.2.

Výtěžek: 0,88 g,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50 (2H, m),
3,20 (2H, t),
4,20–4,40 (1H, m) (olej).

Výše uvedeným postupem se připraví následující sloučenina podle vynálezu, přičemž se však použijí dva ekvivalenty nonahydrátu sulfidu sodného a 4-brom-1,1-difluorbut-1-en:

- 10 i) 3,5-bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-kyanoisothiazol
(sloučenina V.12),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,40–2,60 (4H, m),
3,20 (2H, t),
3,30 (2H, t),
4,20–4,40 (2H, m), (olej).

20 Příklad V.2

Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-kyanoisothiazolu (sloučenina V.6) a 3,5-bis-4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl-4-kyanoisothiazolu (sloučenina V.15).

25 K roztoku sloučeniny V.12 (0,1 g) v dichlormethanu (5 cm³) se přidá kyselina chlorperbenzoová (0,42 g) a reakční směs se míchá až do doby, kdy vymizí výchozí látka. Reakční směs se potom nalije do ethylacetátu a vody a vrstvy se rozdělí. Vodná vrstva se extrahuje ethylacetátem. Sloučené ethylacetátové fáze se promyjí vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku. Zbytek po odpaření se vyjme diethyletherem, načež se přidá triethylamin, což způsobí zakalení reakčního roztoku. Etherový roztok se potom promyje vodou, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří. Přechištěním zbytku po odpaření sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:1 se izoluje sloučenina V.15.

35 Výtěžek: 0,01 g,
 $M^+ = 418$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,60–2,70 (4H, m),
3,60 (4H, t),
4,30 (2H, m), (olej).

Chromatografií se současně izoluje sloučenina V.6.

45 $M^+ = 264$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,60 (2H, m),
3,60 (2H, t),
4,30 (1H, m),
9,40 (1H, s) (olej).

Příklad VI.1

Oxazoly substituované 4,4-difluorbut-3-enylthio-skupinou v poloze 2, 4 nebo 5 mohou být připraveny z odpovídajících způsobem substituovaného merkpto-oxazolu a příslušného difluorbut-1-enového alkylačního činidla. Tento reakční mechanismus je ilustrován následující přípravou 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-fenyloxazolu (sloučenina VI.18).

K roztoku 2-merkpto-5-fenyloxazolu (0,44 g) v acetonu (15 cm³) se přidá 4,4-difluor-3-butenyl-4-methylbenzensulfonát (0,7 g a uhličitan draselný (0,369 g) a reakční směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 8 hodin, přičemž po uplynutí této doby se k reakční směsi přidá další podíl 2-merkpto-5-fenyloxazolu (0,05 g) a v zahřívání se pokračuje po dobu dalších 5 hodin. Reakční směs se potom ochladí, nalije do diethyletheru a vody a vrstvy se rozdělí. Vodná vrstva se extrahuje etherem a sloučené organické fáze se vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá žlutá tekutina. Chromatografií tohoto produktu na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 5% terc.butyldimethyletherem v hexanu se izoluje sloučenina VI.18.

$M^+ = 267$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(CDCl₃) delta – 2,51 (2H, m),
3,23 (2H, t),
4,30 (1H, m),
7,23–7,47 (4H, m),
7,58 (2H, d) (olej).

Výše popsáním postupem se připraví také následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)oxazol (sloučenina VI.1),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(CDCl₃) delta – 2,45 (2H, m),
3,20 (2H, t),
4,25 (1H, m),
7,10 (1H, s) (olej),

z oxazol-2-thionu,

ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol (sloučenina VI.6),

$M^+ = 205$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,04 (3H, s),
2,45 (2H, m),
3,18 (2H, t),
4,25 (1H, m),
7,38 (1H, q) (olej),

z 2-merkpto-4-methyloxazolu.

Příklad VI.2

Tento příklad ilustruje třístupňovou přípravu methyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol-5-karboxylátu (sloučenina VI.32).

Stupeň 1

Methyl-2-amino-4-methyloxazol-5-karboxylát

- 5 Methyl-3-chloracetoacetát (75 g) a močovina (90 g) v methanolu (200 cm³) se míchají a zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem. Reakční směs se potom ochladí na okolní teplotu a sraženina se z roztoku odfiltruje, promyje chladným methanolem a odsává na filtru k suchu. K získanému pevnému produktu se přidá 2M vodný roztok hydroxidu sodného a
- 10 produkt se extrahuje několika podíly ethylacetátu. Po odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku se získá bezbarvý pevný produkt (14,5 g), který se rekrystalizuje z acetonitrilu.

Teplota tání: 225 °C (za rozkladu),

- 15 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
(DMSO-d₆) delta – 2,15 (3H, s),
3,75 (3H, s),
7,4 (2H, šir.).

20 Stupeň 2

Methyl-2-chlor-4-methyloxazol-5-karboxylát

- 25 Produkt ze stupně 1 (1,56 g) se částečně rozpustí v bezvodém acetonitrilu (40 cm³) a tento částečný roztok se po částech přidá při teplotě 8 °C k míchané směsi chloridu měďnatého (1,61 g) a terciárního butylnitritu v bezvodém acetonitrilu (20 cm³) pod dusíkovou atmosférou. Rezultující hnědý roztok se míchá při teplotě 20 °C po dobu dvou hodin, načež se odpaří za sníženého tlaku. Získaný zbytek po odpaření se zpracuje 2M roztokem kyseliny chlorovodíkové a produkt se extrahuje diethyletherem. Organická fáze se vysuší nad síranem hořečnatým a nechá
- 30 projít krátkým sloupcem silikagelu s větším množstvím etheru. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá požadovaný meziprodukt ve formě žlutého pevného produktu.

Výtěžek: 0,9 g,

M⁺ = 175.

35 Stupeň 3

Methyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol-5-karboxylát

- 40 Produkt ze stupně 2 (0,176 g) a thiomočovina (0,084 g) se míchají v ethanolu (5 cm³) a zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem pod dusíkovou atmosférou po dobu 5 hodin. Reakční směs se potom ochladí a rozpouštědlo se odstraní odpařením za sníženého tlaku, přičemž se získá žlutý gumovitý produkt, který se rozpustí v acetonu obsahujícím 4-brom-1,1-difluorbut-1-en (0,17 g) a uhličitán draselný (0,2 g). Tato směs se míchá po dobu jedné hodiny pod dusíkovou atmosférou při okolní teplotě, načež se ponechá v klidu po dobu 18 hodin. Rozpouštědlo se
- 45 odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se přidá do vody a diethyletheru. Organická fáze se oddělí, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří, přičemž se získá sloučenina VI. 32.

Výtěžek: 0,095 g,

M⁺ = 175,

- 50 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 2,45 (5H, m),
3,22 (2H, t),
3,90 (3H, s),
4,25 (1H, m) (olej).

Příklad VI.3

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol-5-karboxylové kyseliny.

5

Sloučenina VI.32 (0,4 g) se rozpustí ve 2-propanolu (10 cm³) obsahujícím vodný roztok hydroxidu sodného (2 cm³ 2M roztoku) a získaný roztok se míchá po dobu 5 hodin při okolní teplotě. Reakční směs se potom odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se zředí vodou, extrahuje ethylacetátem, okyselí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a opětovně extrahuje ethylacetátem (3 x 100 cm³). Posledně získané extrakty se sloučí, promyjí nasycenou solankou, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá požadovaný produkt ve formě bezbarvé pevné látky.

10

Výtěžek: 0,3 g,

15

$M^+ = 249$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20

delta – 2,5 (5H, m),
3,27 (2H, t),
4,27 (1H, m),
6,6 (1H, šir. s),

teplota tání: 66 až 68 °C.

25

Sodná sůl této sloučeniny se připraví reakcí vzorku získané sloučeniny (0,7 g) a roztokem methoxidu sodného v bezvodém methanolu (0,061 g kovového sodíku rozpuštěného v methanolu (10 cm³)) při okolní teplotě. Po odpaření rozpouštědla z sníženého tlaku se získá sodná sůl sloučeniny VI.37 ve formě bezbarvého pevného produktu.

30

M^+ (FAB) = 271,
teplota tání: 211 až 212 °C.

Výše popsaným způsobem se připraví také následující sloučenina podle vynálezu:

35

i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-trifluormethyloxazol-5-karboxylová kyselina (sloučenina VI.36),
 $M^+ = 303$,

40

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,54 (2H, m),
3,32 (2H, t),
4,28 (1H, m),
7,65 (1H, šir. s),

45

ze sloučeniny VI.31.

Příklad VI.4

50

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-trifluormethyloxazolu (sloučenina VI.4).

2-Amino-4-trifluormethyloxazol (0,84 g) v dichlormethanu (25 cm³) obsahujícím bis-(4-4-difluorbut-3-enyl)disulfid a majícím teplotu 0 °C se míchá, přičemž se k němu pod dusíkovou

atmosférou přidá po kapkách terc.butylnitrit (0,62 g). Reakční směs se odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití hexanu jako elučního činidla, přičemž se izoluje sloučenina VI.4.

5 Výtěžek: 0,35 g,

$M^+ = 259$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50 (2H, m),
 3,26 (3H, t),
 10 4,28 (1H, m),
 7,95 (1H, q) (olej).

Za použití výše uvedeného postupu se připraví také následující sloučenina podle vynálezu z odpovídajícího aminooxazolu:

15

i) ethyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-trifluormethyloxazol-5-karboxylát (sloučenina VI.31),

$MH^+ = 322$,

20 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,40 (3H, t),
 2,52 (2H, m),
 3,30 (2H, m),
 4,28 (1H, m),
 25 4,43 (2H, q) (olej),

z ethyl-2-amino-4-trifluormethyloxazol-5-karboxylátu (připraveného z ethyl-1,1,1-trifluor-methylacetoacetátu a močoviny postupem, který je analogický s postupem podle příkladu VI.2).

30

Příklad VI.5

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-chloroxazolu (sloučenina VI.13).

35

Sloučenina VI.1 (2,0 g) se rozpustí v acetonitrilu (50 cm^3) obsahujícím N-chlorsukcinimid (1,50 g) a získaný roztok se míchá při okolní teplotě po dobu 24 hodin. Reakční směs se potom odpaří za sníženého tlaku, extrahuje hexanem (50 cm^3), zfiltruje a filtrát se odpaří za sníženého tlaku. Zbytek po odpaření se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 20% diethyletherem v hexanu, přičemž se získá sloučenina VI.13.

40

Výtěžek: 0,75 g,

$M^+ = 225$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

45 delta – 2,46 (2H, m),
 3,16 (2H, t),
 4,28 (1H, m),
 6,86 (1H, s) (olej).

50 Výše popsáním postupem se ze sloučeniny VI.6 připraví následující sloučenina podle vynálezu:

i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyl-5-chloroxazol (sloučenina VI.15),

$$M^+ = 239.$$
¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,05 (3H, s),
2,45 (2H, m),
3,15 (2H, t),
4,25 (1H, m) (olej).

Příklad VI.6

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazol-5-karboxamidu (sloučenina VI.40).

Sloučenina VI.32 (1,5 g) se rozpustí v methanolu (10 cm³) a k získanému roztoku se přidá vodný roztok amoniaku (35 cm³, hustota 0,88) při okolní teplotě. Reakční směs se míchá po dobu 5 hodin, zředí se solankou a produkt se extrahuje ethylacetátem (2 x 100 cm³). Sloučené organické fáze se promyjí solankou (4 x 50 cm³), vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku. Zbytek po odpaření se promyje hexanem, přičemž se získá sloučenina VI.40.

Výtěžek: 1 g,

$$M^+ = 248,$$

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(DMSO- d_6)

delta – 2,50 (2H, t),
3,26 (2H, t),
3,85 (3H, s),
4,28 (1H, m),
5,6, 6,0 (2H, šir. s),

teplota tání: 72 až 73 °C.

Příklad VI.7

Tento příklad ilustruje přípravu 5-kyano-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazolu (sloučenina VI.25).

Sloučenina VI.40 (0,64 g) se rozpustí v dichlormethanu (10 cm³) obsahujícím bezvodý pyridin (1 cm³) a majícím okolní teplotu a získaný roztok se zpracuje methansulfonylchloridem (0,5 cm³). Roztok se míchá po dobu 5 hodin, načež se ponechá v klidu po dobu 72 hodin a potom se přidá další podíl methansulfonylchloridu (0,25 cm³) a pyridin (0,5 cm³) a směs se míchá po dobu 8 hodin a potom ponechá v klidu po dobu 48 hodin. Ke směsi se potom přidá zředěná kyselina chlorovodíková a produkt se extrahuje ethylacetátem. Sloučené organické fáze se promyjí solankou a vysuší nad síranem hořečnatým. Po filtraci se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku a zbytek se frakcionuje chromatografuje na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 10% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina VI.25.

Výtěžek: 0,46 g,

$$M^+ = 230.$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,32 (3H, s),
2,50 (2H, m),
2,58 (3H, s),
3,25 (2H, t),

3,85 (3H, s),
4,28 (1H, m) (olej).

5 Příklad VI.8

Tento příklad ilustruje přípravu N-methylsulfonyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyloxazolkarboxamidu (sloučenina VI.38).

10 Sodná sůl sloučeniny VI.37 (0,52 g) se míchá v hexanu (6,5 cm³), načež se přidá oxalylchlorid (0,275 g) při okolní teplotě. Reakční směs se potom míchá po dobu 6 hodin, načež se ponechá v klidu po dobu 18 hodin a potom se odpaří za sníženého tlaku. Zbytek po odpaření obsahující oxazolcarbonylchloridový derivát se zpracuje roztokem methansulfonamidu (0,20 g) v bezvodém 2-butanonu (5 cm³) a získaná směs se za míchání zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem
15 po dobu 8 hodin, načež se ochladí na okolní teplotu a ponechá se v klidu po dobu 18 hodin. Reakční směs se odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se rozpustí ve vodě, okyselí 2M kyselinou chlorovodíkovou a produkt se extrahuje diethyletherem (2 150 cm³). Etherové extrakty se sloučí, promyjí vodným nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší nad síranem hořečnatým, odpaří za sníženého tlaku a zbytek se přečistí chromatografií na silikagelu za použití
20 acetonitrilu jako elučního činidla, přičemž se získá sloučenina VI.38.

Výtěžek: 0,20 g,

$$M^+ = 326,$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25 delta – 2,50 (5H, m),
3,27 (2H, t),
3,40 (3H, s),
4,28 (1H, m),

teplota tání: 60 až 62 °C.

Příklad VI.9

35 Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfynyl)-5-fenyloxazolu (sloučenina VI.19).

K roztoku sloučeniny VI.18 (1 g) v dichlormethanu (40 cm³) se přidá kyselina 3-chlorperbenzoová (1,3 g, 50% sušina, (1 ekvivalent)) a reakční směs se míchá při okolní teplotě po dobu 5 hodin. Reakční směs se potom nalije do směsi diethyletheru a vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a vrstvy se rozdělí. Organická vrstva se vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá bílý pevný produkt, který se přečistí chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu, přičemž se izoluje sloučenina VI.19.

45 Výtěžek: 0,567 g,

$$M^+ = 283,$$

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

50 delta – 2,50 (2H, m),
3,41 (2H, t),
4,29 (1H, m),
7,27 (1H, s),
7–38–7,55 (3H, m),
7,71 (2H, d) (olej).

Výše uvedeným způsobem, avšak za použití dvou ekvivalentů kyseliny 3-chlorperbenzoové, se z odpovídajících thioesterů připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

- 5 i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-trifluormethyloxazol (sloučenina VI.5),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,65 (2H, m),
3,58 (2H, t),
10 4,28 (1H, m),
8,24 (1H, q) (olej),

- ii) 5-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)oxazol (sloučenina VI.14),

15 $\text{MNH}_4^+ = 275$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,60 (2H, m),
3,47 (2H, t),
4,26 (1H, m),
20 7,18 (1H, s) (olej),

- iii) 5-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-methyloxazol (sloučenina VI. 16),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25 delta – 2,25 (3H, s),
2,60 (2H, m),
3,45 (2H, t),
4,26 (1H, m) (olej),

- 30 iv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-fenyloxazol (sloučenina VI.20),

$\text{M}^+ = 299$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

35 delta – 2,62 (2H, m),
3,51 (2H, t),
4,27 (1H, m),
7,26 (1H, s),
7,42–7,55 (3H, m),
7,69–7,79 (2H, d),

40 teplota tání: 55 až 59 °C.

Příklad VII.1

45 Tento příklad ilustruje obecnou metodu pro přípravu thiazolů substituovaných 4,4-difluorbut-3-enylthio-skupinou v poloze 2, 4 nebo 5 z odpovídajícím způsobem substituovaného merkaptothiazolu a příslušného difluorbut-1-enového alkylačního činidla. Tento reakční mechanismus je demonstrován následující přípravou 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-fenylthiazolu (sloučenina VII.17).

K roztoku 2-merkapt-5-fenylthiazolu (0,483 g) v acetonu (15 cm³) se přidá 4,4-difluor-3-butenyl-4-methylbenzensulfonát (0,7 g) a uhličitán draselný (0,369 g) a reakční směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu celkem 8 hodin, přičemž po uplynutí této doby

zbyde v reakční směsi ještě určité množství výchozího tosylátu. Přidá se další podíl 2-merkapt-
5 5-fenylthiazolu (0,05 g) a v zahřívání se pokračuje po dobu 5 hodin. Reakční směs se potom
ochladí, nalije do diethyletheru a vody a vrstvy se rozdělí. Vodná vrstva se extrahuje etherem a
sloučené organické fáze se vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž
se získá žlutá kapalina. Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 5%
terc.butyldimethyletherem v hexanu se izoluje sloučenina VII. 17.

Výtěžek: 0,582 g,

$M^+ = 283$,

10 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,51 (2H, m),
3,31 (2H, t),
4,32 (1H, m),
7,26 (1H, s),
15 7,30–7,48 (3H, m),
7,89 (2H, d) (olej).

Výše uvedeným postupem se připraví také následující sloučeniny podle vynálezu:

20 i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol (sloučenina VII.1),

$M^+ = 207$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,47 (2H, m),
25 3,26 (2H, t),
4,27 (1H, m),
7,22 (1H, d),
7,68 (1H, d) (olej),

30 z 2-merkaptothiazolu,

ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazolin (sloučenina VII.134),

$M^+ = 209$,

35 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,40 (2H, m),
3,15 (2H, t),
4,18–4,3 (1H, m),
40 4,2 (2H, t) (olej),

z 2-merkaptthiazolinu.

45 Příklad VII.2

Tento příklad ilustruje dvoustupňovou přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-trifluormethyl-
thiazolu (sloučenina VII.4).

50 Stupeň 1

Příprava 2-merkapt-4-trifluormethylthiazolu

- K 1-brom-3,3,3-trifluorpropan-2-onu (5,0 g) v terc.butanolu (20 cm³) se přidá dithiokarbamat amonný (2,9 g) a získaná směs se míchá při okolní teplotě po dobu 18 hodin, načež se reakční směs nalije do vody, extrahuje ethylacetátem a organická fáze se vysuší nad síranem hořečnatým. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a ethylacetátu v objemovém poměru 17:3 až 7:3, přičemž se izoluje hydrát požadovaného merkaptotiazolu (2,16 g). Část tohoto produktu (1,0 g) se přidá k toluenu (20 cm³) obsahujícímu kyselinu paratoluensulfonovou (0,005 g, katalyzátor) a získaná směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin. Voda tvořící se v průběhu reakce se odstraňuje za použití Dean-Starkova odlučovače. Roztok se ochladí na okolní teplotu, promyje vodou, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá požadovaný meziprodukt.

Výtěžek: 0,37 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

- delta – 7,10 (1H, s),
7,80 (1H, s).

Stupeň 2

Příprava sloučeniny VII.4

- Produkt ze stupně 1 (0,37 g) v acetonu (15 cm³) obsahujícím bezvodý uhličitán draselný (0,3 g) a 4-brom-1,1-difluorbut-1-en (0,34 g) se míchá a zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin. Reakční směs se ochladí, nalije do vody, extrahuje ethylacetátem, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá sloučenina VII.4 (0,30 g).

M⁺ = 275,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

- delta – 2,50 (2H, m),
3,32 (2H, t),
4,28 (1H, m),
7,60 (1H, s) (olej).

- Za použití postupu podle výše uvedeného stupně 2 se z odpovídajících merkaptotiazolů připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

- i) ethyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-karboxylát (sloučenina VII.8),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

- delta – 1,40 (3H, t),
2,48 (2H, m),
3,32 (2H, t),
4,28 (1H, m),
4,40 (2H, q),
8,03 (1H, s) (olej),

z ethyl-2-merkaptotiazol-4-karboxylátu,

- ii) methyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol-5-karboxylát (sloučenina VII.41),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

- delta – 2,48 (2H, m),
2,68 (3H, s),
3,26 (2H, t),
3,85 (3H, s),
4,28 (1H, m) (olej),

z methyl-2-merkapt-4-methylthiazol-5-karboxylátu,

- iii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-nitrothiazol (sloučenina VII.47),
 $M^+ = 252$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,52 (2H, m),
 3,35 (2H, m),
 4,27 (1H, m),
 8,35 (1H, s) (olej),

z 2-merkapt-5-nitrothiazolu (získaného z 2-brom-5-nitrothiazolu a thiomočoviny).

Příklad VII.3

Tento příklad ilustruje třístupňovou přípravu 5-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazolu (sloučenina VII.24).

Stupeň 1

2-(4-brom-3,4,4-trifluorbutylthio)thiazol

K 2-merkaptothiazolu (11,7 g) v acetonu (30 cm³) obsahujícím 1,4-dibrom-1,1,2-trifluorbutan (27,0 g) se po částech přidá bezvodý uhličitán draselný (13,8 g) pod dusíkovou atmosférou. Reakční směs se míchá po dobu 1,5 hodiny, zfiltruje a nerozpuštěný podíl se promyje dalším podílem acetonu (4 x 25 cm³). Filtrát se odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se frakcionuje chromatografií za použití silikagelu a eluční soustavy tvořené 10% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje 2-(4-brom-3,4,4-trifluorbutylthio)thiazol.

Výtěžek: 29,5 g,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,2–2,5 (2H, m),
 3,2–3,6 (2H, m),
 4,7–5,0 (1H, m),
 7,23 (1H, d),
 7,68 (1H, d).

Stupeň 2

2-(4-Brom-3,4,4-trifluorbutylthio)-5-chlorthiazol

Ke sloučenině ze stupně 1 (30,6 g) v dichlormethanu (130 cm³) se při okolní teplotě přidá sulfurylchlorid (9,6 cm³) v dichlormethanu (30 cm³) v průběhu jedné hodiny a to za míchání a pod dusíkovou atmosférou. Reakční směs se míchá po dobu další jedné hodiny, načež se nalije do vody (250 cm³) a míchá po dobu 0,25 hodiny. Organická fáze se oddělí, vodná fáze se extrahuje dichlormethanem (2 x 75 cm³), sloučené organické fáze se promyjí vodným roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného, solankou a vysuší nad síranem hořečnatým. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 5% diethyletherem v hexanu, přičemž se izoluje 2-(4-brom-3,4,4-trifluorbutylthio)-5-chlorthiazol.

Výtěžek: 28,0 g,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,20–2,45 (2H, m),
3,25–3,50 (2H, m),
4,70–5,0 (1H, m),
7,45 (1H, s) (olej).

Stupeň 3

Sloučenina VII.24

Zinkový prášek (33 g) ve vodě (600 cm³) se míchá s jodem (0,17 g, katalyzátor) a tato směs se za míchání zahřeje na teplotu 80 °C, načež se k ní přidá koncentrovaná kyselina chlorovodíková (0,5 cm³) a potom se přidá po částech v průběhu 1,5 hodiny a pod dusíkovou atmosférou sloučenina ze stupně 2 (125 g). Přidá se další podíl zinku (16,6 g), jodu (0,1 g) a kyseliny chlorovodíkové (0,6 cm³) a to v průběhu 4 hodin a po částech za účelem dokončení reakce. Reakční směs se ochladí na okolní teplotu, zfiltruje přes křemelinu za použití dichlormethanu jako rozpouštědla a filtrát se extrahuje dichlormethanem (5 x 250 cm³). Sloučené organické fáze se vysuší nad síranem hořečnatým, odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití hexanu jako elučního činidla, přičemž se izoluje sloučenina VII.24.

Výtěžek: 140 g,

M⁺ = 241,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,42 (2H, m),
3,20 (2H, t),
4,25 (1H, m),
7,45 (1H, s) (olej).

Příklad VII.4

Tento příklad ilustruje přípravu 5–brom–2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)thiazolu (sloučenina VII.14).

K 2–amino–5–bromthiazolhydrobromidu (11 g) se přidá vodný roztok hydrogenuhličitanu sodného a směs se extrahuje dichlormethanem (2 x 250 cm³) a vysuší nad síranem hořečnatým. Reakční směs se zfiltruje a filtrát se přidá k bis–(4,4–difluorbut–3–enyl)disulfidu (20 g). Po kapkách se přidá terc.butylnitrit (9,6 cm³) a dichlormethan (40 cm³) a to za míchání, při okolní teplotě a pod dusíkovou atmosférou. Reakční směs se míchá po dobu 18 hodin, načež se odpaří na silikagelu a získaný zbytek po odpaření se zavede na krátký sloupec silikagelu, který se eluuje 1) hexanem a potom 2) eluční soustavou tvořenou směsí hexanu a diethyletheru v objemovém poměru 20:1, přičemž se izoluje sloučenina VII.14.

Výtěžek: 6,4 g,

M⁺ = 285,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,46 (2H, m),
3,24 (3H, t),
4,27 (1H, m),
7,54 (1H, s) (olej).

Příklad VII.5

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol-5-sulfonylfluoridu (sloučenina VII.52) za použití alternativního diazotačního postupu.

5 K míchanému roztoku terc.butylnitritu ($1,65 \text{ cm}^3$) a bis-(4,4-difluorbut-3-enyl)disulfidu ($2,25 \text{ g}$) v acetonitrilu (50 cm^3) se při teplotě 60°C a pod dusíkovou atmosférou přidá po kapkách 2-amino-4-methylthiazolsulfonylchlorid ($1,5 \text{ g}$) v acetonitrilu (10 cm^3). Tato směs se
10 potom zahřívá po dobu jedné hodiny, načež se odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a ethylacetátu v objemovém poměru 4.1, přičemž se izoluje sloučenina VII.52.

Výtěžek: $1,84 \text{ g}$,

$M^+ = 303$,

15 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – $2,50$ (2H, m),
 $2,68$ (3H, s),
 $3,32$ (2H, t),
 $4,28$ (1H, m) (olej).

20 Výše uvedeným postupem se za použití odpovídajících aminothiazolů připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-methylthiazol (sloučenina VII.21),

25 $M^+ = 221$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – $2,45$ (5H, m),
 $3,22$ (2H, t),
 $4,26$ (1H, m),
30 $7,30$ (1H, s) (olej),

z 2-amino-5-methylthiazolu,

ii) 5-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol (sloučenina VII.24),

35

$M^+ = 241$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – $2,45$ (2H, m),
 $3,22$ (2H, t),
40 $4,26$ (1H, m),
 $7,45$ (1H, s) (olej),

z 2-amino-5-chlorthiazolu způsobem představujícím alternativní modifikaci výše uvedeného způsobu podle příkladu VII.3,

45

iii) 5-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol
(sloučenina VII.27),

$M^+ = 255$,

50 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – $2,35$ (3H, s),
 $2,42$ (2H, m),
 $3,18$ (2H, t),
 $4,26$ (1H, m) (olej),

5

Tento příklad ilustruje dvoustupňovou přípravu ethyl-5-brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-karboxylátu (sloučenina VII. 11).

10

Příprava ethyl-2-amino-5-bromthiazol-4-karboxylátu

15

 $\text{MH}^+ = 251,$
$$MH^+ = 251,$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25

Stupeň 2

30

Příprava sloučeniny VII.11

Produkt ze stupně 1 se podrobí diazotační reakci, popsané ve výše uvedeném příkladu VII.5, přičemž se získá sloučenina VII.11.

35

$$M^+ = 357,$$

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

40

45

Tento příklad ilustruje třístupňovou přípravu N,N-diethyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol-5-sulfonamidu (sloučenina VII.56).

50

~~N,N-Diethyl-2-acetamido-4-methylthiazol-5-sulfonamid~~

2-Acetamido-4-methylthiazol-5-sulfonylchlorid (5,2 g) v tetrahydrofuranu (100 cm³) se míchá při okolní teplotě, načež se k němu po částech přidá diethylamin (4,5 cm³). Reakční směs se míchá po dobu 4 hodin, načež se odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se extrahuje ethylacetátem (200 cm³), promyje vodou (2 x 100 cm³), vysuší nad síranem hořečnatým a opětovně odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá N,N-diethyl-2-acetamido-4-methylthiazol-5-sulfonamid.

Výtěžek: 4,9 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,20 (6H, t),
2,28 (3H, s),
2,57 (3H, s),
3,32 (4H, q),
9,7 (1H, šir. s) (pevný produkt).

Stupeň 2

N,N-Diethyl-2-amino-4-methylthiazol-5-sulfonamid

Produkt ze stupně 1 (2,5 g) se rozpustí v methanolu (25 cm³) a získaný roztok se ochladí na teplotu 5 °C za míchání a pod dusíkovou atmosférou. Potom se po kapkách přidá methoxid sodný v methanolu (2 cm³ 25% (hm./obj.) roztoku) a reakční směs se ponechá ohřát na okolní teplotu v průběhu 18 hodin. Reakční směs se potom zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny, načež se ochladí, zředí vodou (250 cm³), extrahuje diethyletherem (2 x 100 cm³), vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá N,N-diethyl-2-amino-4-methylthiazol-5-sulfonamid.

Výtěžek: 0,48 g,

M⁺ = 249,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,20 (6H, t),
2,48 (3H, s),
3,28 (4H, q),
5,25 (2H, šir. s)
(pevný produkt).

Stupeň 3

Příprava sloučeniny VII.56

Produkt ze stupně 2 se podrobí diazotační reakci popsané ve výše uvedeném příkladu VII.5, přičemž se získá sloučenina VII.56.

M⁺ = 356,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,15 (6H, t),
2,45 (2H, m),
2,60 (3H, s),
3,25 (2H, t),
3,26 (4H, q),
4,25 (1H, m) (olej).

Příklad VII.8

Tento příklad ilustruje přípravu 2-amino-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazolu (sloučenina VI.128).

5

K roztoku hydroxidu draselného (18,0 g) v ethanolu (150 cm³) se při okolní teplotě přidá 4,4-difluorbut-3-enylisouroniumhydrobromid (16,87 g) a získaná směs se míchá po dobu 0,2 hodiny pod dusíkovou atmosférou. Po částech se přidá 2-amino-5-bromthiazolhydrobromid (17,76 g) v ethanolu (150 cm³) a směs se zahřívá na teplotu 40 °C po dobu dvou hodin a potom neutralizuje kyselinou chlorovodíkovou, načež se odpaří za sníženého tlaku. Zbytek po odpaření se rozpustí ve 2M kyselině chlorovodíkové, extrahuje diethyletherem, zalkalizuje 2M hydroxidem sodným a reextrahuje diethyletherem. Tyto poslední etherové extrakty se sloučí, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá sloučenina VII.128.

15

Výtěžek: 8,0 g,

$M^+ = 222$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20

delta – 2,28 (2H, m),

2,67 (2H, t),

4,24 (1H, m),

5,3 (2H, dva šir. s),

7,08 (1H, s),

teplota tání: 34,6 až 35,4 °C.

25

Příklad VII.9

Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazolu (sloučenina VII.82).

30

Sloučenina VII.128 (0,30 g) se rozpustí v bezvodém tetrahydrofuranu (14 cm³) a získaný roztok se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem a pod dusíkovou atmosférou. V průběhu 0,25 hodiny se přidá terc.butylnitrit (0,52 cm³) v tetrahydrofuranu (8 cm³), přičemž tento přídatek se provede po kapkách a reakční směs se zahřívá po dobu dvou hodin, načež se přidá další podíl terc.butylnitritu (0,52 cm³) a v zahřívání se pokračuje po dobu dalších dvou hodin.

35

Reakční roztok se potom ochladí, odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a ethylacetátu v objemovém poměru 1:1, přičemž se izoluje sloučenina VII.128.

Výtěžek: 0,10 g,

40

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,28 (2H, m),

2,82 (2H, t),

4,24 (1H, m),

7,86 (1H, s),

45

8,86 (1H, s) (olej).

Příklad VII.10

50

Tento příklad ilustruje přípravu 2-chlor-5-(4,4-difluorbut-3-enyl)thiazolu (sloučenina VII.114).

K míchané směsi chloridu měďnatého (5,38 g) a terc.butylnitritu (3,71 g) v acetonitrilu (50 cm³) se při teplotě 0 °C přidá sloučenina VII.128 (4,0 g) v acetonitrilu (50 cm³). Reakční směs se

potom ponechá pozvolna ohřát na okolní teplotu v průběhu 18 hodin. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku, produkt se rozpustí v diethyletheru, zfiltruje a filtrát se opětovně odpaří, přičemž se získá žlutohnědá kapalina, která se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a diethyletheru v objemovém poměru 4:1, přičemž se izoluje sloučenina VII.114.

Výtěžek: 2,43 g,

$M^+ = 241$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,28 (2H, m),
2,68 (2H, t),
4,22 (1H, m),
7,52 (1H, s), (olej).

15

Příklad VII.11

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4-kyanofenoxy)-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazolu (sloučenina VII.130).

20

Sloučenina VII.114 (0,483 g), 4-kyanofenol (0,238 g), bezvodý uhličitán draselný (0,276 g) a fluorid cesný (0,304 g) v N-methylpyrrolidin-2-onu (3 cm³) se míchá pod dusíkovou atmosférou a tato míchaná směs se zahřívá na teplotu 90 °C po dobu 36 hodin. Reakční směs se potom zředí vodou, produkt se extrahuje diethyletherem, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří k suchu, načež se zbytek po odpaření frakcionuje chromatografií na tenké vrstvě silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a diethyletheru v objemovém poměru 4:1, přičemž se izoluje sloučenina VII.130.

25

Výtěžek: 0,125 g,

30

$M^+ = 324$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,28 (2H, m),
2,80 (2H, t),
4,20 (1H, m),
7,40 (2H, m),
7,75 (2H, m) (olej).

35

Příklad VII.12

40

Tento příklad ilustruje přípravu ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-karboxylátu (sloučenina VII.88).

45

K míchané směsi terc.butoxidu draselného (2,24 g) se při teplotě -40 °C a pod dusíkovou atmosférou přidá ethylisokynoacetát (2,3 g) v bezvodém tetrahydrofuranu (15 cm³). Po 10 minutách se reakční směs ochladí na teplotu -78 °C a k takto ochlazené směsi se pozvolna přidá sirouhlík (1,52 g) v tetrahydrofuranu (20 cm³). Po dokončení přídavku se reakční teplota ponechá vystoupit na teplotu 10 °C, načež se přidá 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonát (5,24 g) v tetrahydrofuranu (10 cm³). Směs se potom ponechá ohřát na okolní teplotu a míchá se po dobu 2 hodin, načež se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin a potom se ochladí na okolní teplotu. Získaná reakční směs se potom nalije do 2M kyseliny chlorovodíkové a produkt se extrahuje ethylacetátem. Organická fáze se vysuší nad síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odstraní odpařením za sníženého tlaku. Sloupcovou chromatografií zbytku na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a ethylacetátu v objemovém poměru 1:1 se izoluje sloučenina VII.98.

50

Výtěžek: 3,15 g,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,45 (3H, t),
2,50 (2H, m),
3,10 (2H, t),
4,3–4,4 (1H, m),
4,50 (2H, q),
8,65 (1H, s) (olej).

Příklad VII.13

Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-karboxamidu (sloučenina VII.94).

Sloučenina VII.98 (0,5 v methanolu (8 cm³) se míchá s vodným roztokem amoniaku (35 cm³, hustota 0,88) po dobu 4 hodin. Sloučenina VII.94 se získá jako pevný produkt, který se z roztoku odfiltruje a na filtru odsává až k suchu.

Výtěžek: 0,27 g,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50 (2H, m),
3,00 (2H, t),
4,30–4,41 (1H, m),
5,5 a 7,0 (2H, šir.),
8,55 (1H, s),
(pevný produkt),

teplota tání: 140 až 141 °C.

Výše uvedeným postupem se z odpovídajících esterů připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

- i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-karboxamid (sloučenina VII.7),

$M^+ = 250$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50 (2H, m),
3,27 (2H, t),
4,28 (1H, m),
5,9 a 7,1 (2H, šir. s),
8,03 (1H, s),

teplota tání: 57 až 58 °C,

ze sloučeniny VII.8,

- ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol-5-karboxamid (sloučenina VII.36),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,48 (2H, m),
2,66 (3H, s),
3,26 (2H, t),

Příklad VII.14

Tento příklad ilustruje přípravu 4-kyano-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazolu (sloučenina VII.90).

20

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25

30

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

35

40 ii) 5-kyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol (sloučenina VII.32),

delta – 2,48 (2H, m),
2,58 (3H, s),
3,30 (2H, t),
3,85 (3H, s),
4,28 (1H, m) (olej),

45

ze sloučeniny VII.36.

Příklad VII.15

Tento příklad ilustruje přípravu 5-brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-karboxylové kyseliny (sloučenina VII.13).

5

Sloučenina VII.11 (0,30 g) v methanolu (5 cm³) obsahujícím vodný roztok hydroxidu sodného (1,2 cm³ 2M roztoku) se míchá při okolní teplotě po dobu 18 hodin, načež se nalije do vody a okyslí 2M kyselinou chlorovodíkovou. Produkt se extrahuje ethylacetátem, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá sloučenina VII.13.

10

Výtěžek: 0,18 g,

$M^+ = 329$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

15

delta – 2,48 (2H, m),

3,30 (2H, t),

4,28 (1H, m),

7,0 (1H, šir. signál),

teplota tání: 86,5 až 87,5 °C.

20

Výše uvedeným postupem za použití odpovídajících esterů se připraví také následující sloučeniny podle vynálezu:

25

i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-karboxylová kyselina (sloučenina VII.10),

$M^+ = 251$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

30

delta – 2,50 (2H, m),

3,35 (2H, t),

4,28 (1H, m),

8,18 (1H, s),

teplota tání: 114 až 115 °C,

35

ze sloučeniny VII.8,

ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methylthiazol-5-karboxylová kyselina (sloučenina VII.45),

40

$M^+ = 265$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

45

delta – 2,50 (2H, m),

2,70 (3H, s),

3,27 (2H, t),

4,28 (1H, m),

9,8 (1H, šir. signál),

teplota tání: 52,0 až 53,5 °C,

50

ze sloučeniny VII.41,

iii) 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)thiazol-4-karboxylová kyselina (sloučenina VII.102),

$M^+ = 251$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50 (2H, m),
3,10 (2H, t),
4,28 (1H, m),
8,70 (1H, s),

teplota tání: 128,5 °C,
ze sloučeniny VII.98.

Příklad VII.16

Tento příklad ilustruje postupy vhodné pro přípravu sloučenin podle vynálezu, ve kterých se atom síry 4,4-difluorbut-3-enylthio-substituentu odpovídající neoxidované sloučeniny oxiduje na sulfoxid (sulfinyl) nebo sulfon (sulfonyl).

Metoda A

Použití peroxymonosulfátu draselného jako oxidačního činidla

Příprava 5-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)thiazolu
(sloučenina VII.26)

K míchanému roztoku sloučeniny VII.24 (4,83 g) v methanolu (50 cm³) se při teplotě 8 °C, za chlazení a v průběhu 0,25 hodiny po kapkách přidá peroxymonosulfát draselný (27,0 g) ve vodě (100 cm³), načež se přidá další podíl methanolu (50 cm³). Reakční směs se míchá po dobu 18 hodin při okolní teplotě, načež se nerozpuštěný podíl z roztoku odfiltruje a filtrát se extrahuje dichlormethanem (4 x 50 cm³) a vysuší nad síranem hořečnatým. Rozpouštědlo se odstraní za sníženého tlaku a zbytek se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené hexanem a ethylacetátem v objemovém poměru 4:1, přičemž se izoluje sloučenina VII.26.

Výtěžek: 3,9 g,
M(NH₄)⁺ = 291,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,60 (2H, m),
3,50 (2H, t),
4,25 (1H, m),
7,85 (1H, s) (olej).

Metoda B

Použití kyseliny monomagnesiumperoxyftalové

Příprava 5-brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)thiazolu
(sloučenina VII.15)

Sloučenina VII.14 (1,50 g) se rozpustí v dichlormethanu (10 cm³) a k získanému roztoku se přidá hexahydrát kyseliny monomagnesiumperoxyftalové (1,6 g, 80% peroxykyselina) a voda (15 cm³). Získaná směs se potom míchá při okolní teplotě po dobu jedné hodiny, načež se zředí dichlormethanem (90 cm³) a organická fáze se promyje vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a vodou. Organická fáze se vysuší nad síranem hořečnatým za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a ethylacetátu v objemovém poměru 10:1, přičemž se izoluje sloučenina VII.15.

Výtěžek: 1 g,

$$M(\text{NH}_4)^+ = 321,$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,38 (1H, m),
2,60 (1H, m),
3,20 (2H, m),
4,20 (1H, m),
7,85 (1H, s) (olej).

10

Za použití výše uvedené metody B se z odpovídajících thioesterů připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)thiazol (sloučenina VII.2),

15

$$\text{MH}^+ = 224,$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,36 (1H, m),
2,50–2,70 (1H, m),
3,20 (2H, m),
4,22 (1H, m),
7,67 (1H, d),
7,98 (1H, d) (olej).

20

25 ze sloučeniny VII.1 a jednoho ekvivalentu oxidačního činidla,

ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)thiazol (sloučenina VII.3),

$$\text{MH}^+ = 240.$$

30

 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,55 (2H, m),
3,45 (2H, t),
4,24 (1H, m),
7,78 (1H, d),
8,08 (1H, d) (olej),

35

ze sloučeniny VII.1 a dvou ekvivalentů oxidačního činidla,

40 iii) 5-brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)thiazol (sloučenina VII.16),

$$M(NH_4)^+ = 335,$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,58 (2H, m),
3,46 (2H, t),
4,25 (1H, m),
7,96 (1H, s), (olej),

45

ze sloučeniny VII.14 a dvou ekvivalentů oxidačního činidla,

50

iv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-methylthiazol (sloučenina VII.22),

 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta - 2,38 (1H, m),

2,50–2,65 (4H, m),
 3,15 (1H, m),
 4,23 (1H, m),
 7,60 (1H, q) (olej),

5

ze sloučeniny VII.21 a za použití jednoho ekvivalentu oxidačního činidla,

- v) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-methylthiazol
 (sloučenina VII.23),

10

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,55 (2H, m),
 2,60 (3H, s),
 3,45 (2H, t),
 4,25 (1H, m),
 7,73 (1H, q) (olej),

15

ze sloučeniny VII.21 a za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla,

- vi) 5-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)thiazol
 (sloučenina VII.25),

20

$M(NH_4)^+ = 275$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,38 (1H, m),
 2,60 (1H, m),
 4,25 (1H, m),
 7,74 (1H, s) (olej),

25

ze sloučeniny VII.24 a za použití jednoho ekvivalentu oxidačního činidla,

30

- vii) 5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)thiazol (sloučenina VII.83),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50 (2H, m),
 3,05 (1H, m),
 3,20 (1H, m),
 4,28 (1H, m),
 8,20 (1H, s),
 9,12 (1H, s) (olej),

35

40

ze sloučeniny VII.82 a za použití jednoho ekvivalentu oxidačního činidla,

- viii) 5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)thiazol (sloučenina VII.84),

45

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50 (2H, m),
 3,30 (2H, m),
 4,25 (1H, m),
 8,20 (1H, s),
 9,12 (1H, s) (olej),

50

ze sloučeniny VII.82 a za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla,

- 2

5

10

15

20

25

30

- 35

40

45

50

- 89 -

4,48 (2H, q),

teplota tání: 72 až 73 °C,

5 ze sloučeniny VII.11 za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla,

xiii) 5-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-methylthiazol (sloučenina VII.28),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

10 delta – 2,55 (2H, m),
2,45 (3H, s),
3,40 (2H, t),
4,25 (1H, m) (olej),

15 ze sloučeniny VII.27 za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla,

xiv) methyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-methylthiazol-5-karboxylát (sloučenina VII.43),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20 delta – 2,60 (2H, m),
2,85 (3H, s),
3,50 (2H, t),
3,95 (3H, s),
25 4,25 (1H, m) (olej),

ze sloučeniny VII.41 za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla,

xv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-methylthiazol-5-sulfonylfluorid (sloučenina VII.53),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

30 delta – 2,60 (2H, m),
2,85 (3H, s),
3,55 (2H, t),
35 4,28 (1H, m),

teplota tání: 67 °C,

ze sloučeniny VII.52 a za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla.

40

Příklad VIII.1

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-methylimidazolu (sloučenina VIII.5).

45

K roztoku 2-merkapt-1-methylimidazolu (9,78 g) v acetonu (300 cm³) se přidá uhličitán draselný (14,2 g) a 4-brom-1,1-difluorbut-1-en (16,12 g) v roztoku v acetonu (100 cm³). Reakční směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 18 hodin, načež se ponechá vychladnout. Anorganický pevný podíl se odstraní filtrací reakční směsi přes vrstvu silikagelu Sorbsil-C30 za promývání ethylacetátem. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá sloučenina VIII.5.

50

Výtěžek: 17,8 g.

Tato sloučenina je vhodná pro další reakci (viz příklad VIII.7).

Část produktu (1 g) se přečistí chromatografií na Sorbsilu-30 za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 3:7, přičemž se izoluje čistá sloučenina VIII.5.

Výtěžek: 0,776 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

10	delta –	2,3–2,4 (2H, m),
		3,05–3,15 (2H, t),
		3,60 (3H, s),
		4,15–4,35 (1H, m),
		6,95 (1H, s),
15		7,05 (1H, s) (olej).

Výše uvedeným postupem se za použití příslušného merkptoimidazolu připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

- 20 i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-fenylimidazol (sloučenina VIII.3),
M⁺ = 266,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25	delta –	2,3–2,4 (2H, m),
		3,1–3,15 (2H, t),
		4,1–4,25 (1H, m),
		7,1–7,2 (2H, m),
		7,3–7,55 (5H, m) (olej),

- 30 ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-ethylimidazol (sloučenina VIII.10),
M⁺ = 218,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

35	delta –	1,4 (3H, t),
		2,3–2,4 (2H, m),
		3,15 (2H, t),
		4,0 (2H, q),
		4,2–4,35 (1H, m),
		6,95 (1H, s),
40		7,1 (1H, s) (olej),

- iii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-ethyl-5-methylimidazol
(sloučenina VIII.27),

45 M⁺ = 232,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

50	delta –	1,15 (3H, t),
		2,15 (3H, s),
		2,35–2,45 (2H, m),
		2,5–2,6 (2H, q),
		2,95 (2H, t),
		4,1–4,3 (1H, m),

teplota tání: 54 až 56 °C,

- iv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methylimidazol (sloučenina VIII.58),

$$M^+ = 204,$$

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

5	delta –	2,25–2,35 (5H, m), 3,0 (2H, t), 4,15–4–3 (1H, m), 6,75 (1H, s) (olej),
---	---------	---

- 10 v) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-ethoxykarbonylimidazol
(sloučenina VIII.64),

$$M^+ = 262,$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

15	delta –	1,3–1,35 (3H, t), 2,25–2,35 (2H, m), 3,05–3,15 (2H, t), 4,1–4,25 (1H, m), 4,3–4,4 (2H, q), 20 7,8 (1H, šir. s).
----	---------	--

teplota tání: 57,8 až 61 °C,

- vi) 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)imidazo-/1,5a/-pyridin
(sloučenina VIII.151),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

	delta –	2,30 (2H, m),
		3,00 (2H, t),
30		4,20 (1H, m),
		6,65 (1H, m),
		6,80 (1H, m),
		7,45 (1H, dt),
		7,55 (1H, s),
35		8,15 (1H, dd) (olej),

z 2,3-dihydroimidazo-/1,5a/-pyridin-3-thionu.

40 **Příklad VIII.2**

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)imidazolu (sloučenina VIII.1) a 1-(4,4-difluorbut-3-enyl)-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)imidazolu (sloučenina VIII.8) ve formě směsi obou produktů oddělitelných chromatografií.

45 K roztoku 2-merkaptimidazolu (10,01 g) v acetonu (400 cm³) se přidá uhličitán draselný (20,73 g) a 4-brom-1,1-difluorbut-1-en (18,79 g). Směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 18 hodin, načež se ponechá vychladnout. Anorganické podíly se odstraní
50 filtrací reakční směsi přes vrstvu silikagelu Sorbsil-C30 za promývání ethylacetátem. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá světlehnědý olej (19,2 g), který se chromatografuje na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 15% ethylacetátem v hexanu až postupně 50% ethylacetátem v hexanu. Získají se dvě hlavní frakce, přičemž první z nich (7,4 g) je podle analýzy plynovou chromatografií tvořena dvěma produkty. Druhá frakce (10,75 g) má formu bílého pevného produktu a je podle analýzy plynovou chromatografií tvořena sloučeninou VIII.1.

První frakce byla podrobena ještě jedné stejné chromatografii, přičemž byla izolována sloučenina VIII.8.

Výtěžek: 1,61 g,

5 $M^+ = 280$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,3–2,45 (4H, m),
 3,1–3,15 (2H, t),
 3,9–4,0 (2H, t),
 10 4,05–4,3 (2H, m),
 6,95 (1H, s),
 7,05 (1H, s) (olej).

15 Současně byla izolována také sloučenina VIII.1, která byla rekrystalizována z ethylacetátu a hexanu.

Výtěžek: 4,2 g,

$M^+ = 190$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20 delta – 2,3–2,4 (2H, m),
 3,0–3,1 (2H, t),
 4,15–4,3 (1H, m),
 7,0–7,1 (2H, šir. s),
 9,2 (1H, šir. s),

25 teplota tání: 58,6 až 59,6 °C.

Příklad VIII.3

30 Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-fenylimidazolu (sloučenina VIII.19).

Fenacylbromid (1,611 g) v chloroformu (7 cm³) se přidá k 4,4-difluorbut-3-enylisothiuronium-hydrobromidu (2 g) v 84% směsi ethanol/voda (20 cm³), načež se ke směsi pozvolna a za
 35 míchání přidá hydrogenuhličitan sodný (2,72 g). Rezultující žlutá suspenze se potom zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin. Reakční směs se potom ochladí a rozpouštědlo se odstraní odpařením za sníženého tlaku. Zbytek po odpaření se dvakrát promyje teplou vodou (2 x 20 cm³), načež se směs dekantuje za účelem odstranění anorganického podílu. Takto získaný surový produkt se přečistí chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy
 40 tvořené 20% ethylacetátem v hexanu, načež se frakce obsahující produkt opětovně chromatografují za použití eluční soustavy tvořené 5% ethylacetátem v toluenu. Takto se izoluje sloučenina VIII.19.

Výtěžek: 0,78,

45 $M^+ = 266$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,3–2,4 (2H, m),
 3,05–3,1 (2H, t),
 4,15–4,3 (1H, m),
 50 7,2–7,4 (4H, m),
 7,6–7,75 (2H, šir. s).

Získaná sloučenina je prostá vedlejšího produktu tvořeného odpovídajícím N-fenacyl-derivátem.

Výše uvedeným postupem byly připraveny také následující sloučeniny podle vynálezu:

- i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-methyl-4-fenylimidazol
(sloučenina VIII.22),

$M^+ = 280$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,35–2,45 (2H, m),
3,10–3,18 (2H, t),
3,65 (3H, s),
4,19–4,35 (3H, s),
7,2–7,25 (2H, m),
7,33–7,38 (2H, t),
7,72–7,78 (2H, d) (olej),

za použití N-methyl-4,4-difluorbut-3-enylisothiuroniumhydrobromidu,

- ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-ethyl-4-methoxykarbonyl-1-methylimidazol (sloučenina VIII.68),

$M^+ = 290$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,2–1,25 (3H, t),
2,35–2,45 (2H, m),
2,8–2,9 (2H, q),
3,2–3,25 (2H, t),
3,78 (3H, s),
3,85 (3H, s),
4,16–4,32 (1H, m) (olej),

za použití N-methyl-4,4-difluorbut-3-enylisothiuroniumhydrobromidu a methyl-2-brom-3-oxopentanoátu.

Příklad VIII.4

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4,5-dimethylimidazolu (sloučenina VIII.29).

K roztoku 3-brombutan-2-onu (10,32 g) v dimethylformamidu (100 cm³) se přidá uhličitán draselný (18,9 g) a 4,4-difluorbut-3-enylisothiuroniumhydrobromid (16,9 g) a směs se míchá při teplotě 60 °C po dobu 90 minut a potom ještě při teplotě 80 °C po dobu 30 minut. Rezultující směs se ochladí, načež se k ní přidá voda a produkt se extrahuje diethyletherem. Sloučené organické fáze se promyjí vodou a solankou a potom vysuší nad síranem hořečnatým. Po zahuštění odpařením za sníženého tlaku se získá světleoranžová kapalina (12,2 g), která se přečistí chromatografií na Sorbsilu C30 (silikagel) za použití eluční soustavy tvořené 30% ethylacetátem v hexanu. Získají se tři složky. První eluovaná složka byla identifikována jako 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)butan-2-on.

Výtěžek: 0,68 g),

$M^+ = 194$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,4 (3H, d),

2,15–2,3 (5H, m),
 2,45 (2H, t),
 3,3–3,4 (1H, q),
 4,1–4,35 (1H, m),

5

Druhou eluovanou složkou byla požadovaná sloučenina VIII.29.

Výtěžek: 4,1 g,

$M^+ = 218$,

10 ^1H –nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,15 (6H, s),
 2,25–2,35 (2H, m),
 2,9–3,0 (2H, t),
 4,15–4,3 (1H, m),

15

teplota tání: 81,4 až 84,4 °C.

Třetí složka byla identifikována jako produkt další N–alkylace sloučeniny VIII.29 s dodatečným
 3–brombutan–2–onem, tj. N–(1–methylpropan–2–on)–2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–4,5–dime-
 20 thylimidazol.

Výtěžek: 1,11 g,

$M^+ = 217$,

^1H –nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25

delta – 1,55 (3H, s),
 2,0 (3H, s),
 2,05 (3H, s),
 2,15 (3H, s),
 2,3–2,4 (2H, m),
 30 3,0–3,05 (2H, t),
 4,15–4,35 (1H, m),
 5,0–5,1 (1H, m) (olej).

35 Příklad VIII.5

Tento příklad ilustruje přípravu 2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–1–propylimidazolu (sloučenina
 VIII.12) z odpovídajícího N–H–imidazolu (sloučenina VIII.1) alkylací za použití propyljodidu.

40 Sloučenina VIII.1 (2 g) se po částech přidává (kypění) k suspenzi hydridu sodného (0,736 g 60%
 pevného podílu v oleji) v dimethylformamidu (20 cm³) pod dusíkovou atmosférou. Po 30
 minutovém míchání reakční směsi se přidá n–propyljodid (2,68 g) a reakční směs se míchá při
 okolní teplotě po dobu 18 hodin. Potom se přidává voda a diethylether a produkt se extrahuje
 45 etherem. Sloučené organické fáze se promyjí vodou a nasycenou solankou a vysuší nad síranem
 hořečnatým. Po filtraci se rozpouštědlo odstraní odpařením za sníženého tlaku, přičemž se získá
 surový produkt (2,7 g), který se přečistí chromatografií na Sorbsilu C–30 za použití eluční
 soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 3:7, přičemž se izoluje
 sloučenina VIII.12.

50 Výtěžek: 2,15 g,

$M^+ = 232$,

^1H –nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 0,9–0,95 (3H, t),
 1,75–1,85 (2H, m),

5
2,3–2,45 (2H, m),
3,1–3,15 (2H, t),
3,85–3,95 (2H, t),
4,15–4,35 (1H, m),
4,35 (1H, m),
6,9 (1H, s),
7,1 (1H, s) (olej).

10 Výše popsaným postupem a za použití příslušného alkylačního činidla a výchozího N–H–imidazolu se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–1–(1–methylethyl)–imidazol (sloučenina VIII.14),
M^r = 232,
¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:
15 delta – 1,4 (6H, d),
2,3–2,4 (2H, m),
3,1–3,15 (2H, t),
4,15–4,3 (1H, m),
4,5–4,6 (1H, m),
20 7,0 (1H, s),
7,1 (1H, s) (olej),

ze sloučeniny VIII. 1,

25 ii) 2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–1,4,5–trimethylimidazol
(sloučenina VIII.31),
¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:
30 delta – 2,15 (6H, dva s),
2,25–2,35 (2H, m),
2,95 (2H, t),
3,5 (3H, s),
4,15–4,3 (1H, m) (olej),

35 ze sloučeniny VIII.29,

iii) 1–ethyl–2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–4,5–dimethylimidazol (sloučenina VIII.33),
¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:
40 delta – 1,25 (3H, t),
2,15 (6H, šir. s),
2,3–2,4 (2H, m),
3,0 (2H, t),
3,9–3,95 (3H, q),
45 4,15–4,3 (1H, m) (olej),

ze sloučeniny VIII.29,

50 iv) směs 2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–1,5–dimethylimidazolu (sloučenina VIII.35) a 2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–1,4–dimethylimidazolu (sloučenina VIII.60),
¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 2,15 (3H, s),
2,3–2,4 (2H, m),

3,0–3,05 (2H, t),
 3,5 a 3,55 (3H, dva s),
 4,15–4,3 (1H, m),
 6,65 a 6,80 (1H, dva s),

5

ze sloučeniny VIII.58,

- v) směs 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-methyl-1-(1-methylethyl)imidazolu (sloučenina VIII.37) a 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-methyl-1-(1-methylethyl)imidazolu (sloučenina VIII.62), přičemž posledně uvedený izomer je v převažujícím množství,

10

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,35 (6H, d),
 2,2 (3H, s),
 2,3–2,4 (2H, m),
 3,05 (2H, t),
 4,15–4,3 (1H, m),
 4,5–4,6 (1H, m),
 6,70 (1H, s),

15

20

ze sloučeniny VIII. 58,

- vi) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-ethoxykarbonyl-1-methylimidazol (sloučenina VIII.52),

25

$M^+ = 276$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,32–1,40 (3H, t),
 2,37–2,47 (2H, m),
 3,2–3,3 (2H, t),
 3,82 (3H, s),
 4,17–4,32 (1H, m),
 4,25–4,35 (2H, q),
 7,7 (1H, s) (olej),

30

35

ze sloučeniny VIII.64. Tato reakce produkuje chromatograficky rozdělitelnou směs sloučeniny VIII.52 a VII.65, přičemž první z uvedených sloučenin eluuje jako první,

- vii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-ethoxykarbonyl-1-methylimidazol (sloučenina VIII.65),
 $M^+ = 276$,

40

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,35–1,40 (3H, t),
 2,35–2,42 (2H, m),
 3,20–3,27 (2H, t),
 3,63 (3H, s),
 4,15–4,30 (1H, m),
 4,3–4,4 (2H, q),
 7,60 (1H, s) (olej),

45

50

ze sloučeniny VIII.64.

Příklad VIII.6

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-N-(methansulfonyl)imidazolu (sloučenina VIII.18).

5

K suspenzi hydridu sodného (55% v oleji, 0,12 g, před použitím promytá hexanem) v bezvodém tetrahydrofuranu (5 cm³) chlazené na lázni s ledovou vodou se po kapkách přidá roztok sloučeniny VIII.1 (0,49 g) v bezvodém tetrahydrofuranu (3 cm³). Reakční směs se potom míchá při okolní teplotě po dobu 2 hodin, načež se k ní přidá methansulfonylchlorid (0,3 g) a reakční směs se míchá po dobu dalších 16 hodin. Tato reakční směs se potom nalije do směsi ethylacetátu a vody a vrstvy se oddělí. Vodná vrstva se extrahuje ethylacetátem a sloučené organické fáze se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá žlutý olej. Přechištěním sloupcovou chromatografií za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 3:7 se izoluje sloučenina VIII.18.

15

Výtěžek: 0,31 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,40–2,50 (2H, m),
3,30 (2H, t),
4,25 (1H, m),
7,05 (1H, d),
7,35 (1H, d) (olej).

20

25 Příklad VIII.7

Tento příklad ilustruje metodu vhodnou pro přípravu sloučenin podle vynálezu, při které se atom síry 4,4-difluorbut-3-enylthio-substituentu odpovídající neoxidované sloučeniny oxiduje na sulfoxid (sulfinyl) nebo sulfon (sulfonyl).

30

Příprava sloučeniny VIII.7 ze sloučeniny VIII.5

Sloučenina VIII.5 (18,1 g) se ochladí na teplotu 0 °C v dichlormethanu (400 cm³), načež se přidá kyselina 3-chlorperbenzoová (61,2 g vodou zvlhčeného pevného podílu, 2 ekvivalenty). Směs se potom míchá při okolní teplotě po dobu 18 hodin, načež se nalije do nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Produkt se extrahuje dichlormethanem, organická fáze se promyje vodou a nasycenou solankou a vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku se získá surová sloučenina VIII.7, která se chromatografuje na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 15% ethylacetátem v hexanu až postupně 50% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje čistá sloučenina VIII.7.

40

¹H-Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,55–2,6 (2H, m),
3,5–3,55 (2H, t),
4,0 (3H, s),
4,15–4,3 (1H, m),
7,01 (1H, s),
7,15 (1H, s) (olej).

45

Výše uvedeným postupem podle příkladu VIII a za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla, pokud není uvedeno jinak, a příslušného výchozího thioetheru se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

50

- i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)imidazol (sloučenina VIII.2),

$$\text{MH}^+ = 233,$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,4–2,6 (2H, m),
3,4–3,45 (2H, t),
4,1–4,3 (1H, m),
7,3–7,4 (3H, šir. s),
(bílý pevný produkt),

teplota tání: 113 až 114 °C,

- ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-fenylimidazol
(sloučenina VIII.4),

$$M^+ = 298,$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45–2,55 (2H, m),
3,45–3,55 (2H, t),
4,15–4,3 (1H, m),
7,2 (1H, d),
7,25 (1H, d),
7,45–7,55 (5H, m) (olej),

- iii) 1-(4,4-difluorbut-3-enyl)-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)imidazol (sloučenina VIII.9),

$$M^+ = 312,$$

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,5–2,65 (4H, m),
3,5–3,6 (2H, t),
4,1–4,35 (2H, m),
4,4–4,45 (2H, t),
7,05 (1H, s),
7,15 (1H, s) (olej),

- iv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-ethylimidazol
(sloučenina VIII.11),

$$M^+ = 250,$$

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,15 (3H, t),
2,5–2,65 (2H, m),
3,5–3,6 (2H, t),
4,15–4,35 (1H, m),
4,4–4,45 (2H, q),
7,05 (1H, s),
7,15 (1H, s) (olej),

- v) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-propylimidazol
(sloučenina VIII.13),

$$\text{MH}^+ = 265,$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta — 0,9–1,0 (3H, t),
1,8–2,0 (2H, m),

5
2,5–2,6 (2H, m),
3,5–3,6 (2H, t),
4,15–4,35 (3H, m),
7,05 (1H, s),
7,15 (1H, s) (olej),

vi) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-(1-methylethyl)imidazol (sloučenina VIII.15),

10 $M^+ = 264$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 1,5 (6H, d),
2,55–2,65 (2H, m),
3,5–3,6 (2H, m),
15 4,15–4,35 (1H, m),
5,15–5,35 (1H, m),
7,15 (2H, šir.) (olej),

vii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-4-fenylimidazol
(sloučenina VIII.20),

20 $M^+ = 282$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 2,35–2,65 (2H, m),
3,25–3,4 (2H, t),
25 4,15–4,3 (1H, m),
7,25–7,5 (4H, m),
7,6–7,8 (2H, m) (olej),

za použití 1,5 ekvivalentu oxidačního činidla,

30 viii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-fenylimidazol
(sloučenina VIII.21),

35 $M^+ = 298$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 2,45–2,6 (2H, m),
3,4–3,5 (2H, t),
4,1–4,28 (1H, m),
7,3–7,55 (4H, m),
40 7,7–7,75 (2H, d),

teplota tání: 109,6 až 110,4 °C),

za použití 1,5 ekvivalentu oxidačního činidla,

45 ix) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-1-methyl-4-fenylimidazol (sloučenina VIII.23),

50 $M^+ = 296$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 2,5–2,65 (2H, m),
3,4–3,65 (2H, m),
4,0 (3H, s),
4,25–4,4 (1H, m),
7,25–7,45 (4H, m),

7,7–7,75 (2H, dd),

teplota tání: 106 až 106,6 °C,

5 za použití 1,5 ekvivalentu oxidačního činidla,

x) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-methyl-4-fenylimidazol (sloučenina VIII.24),
M⁺ = 312,10 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:delta – 2,6–2,7 (2H, m),
3,58–3,65 (2H, t),
4,02 (3H, s),
4,2–4,35 (1H, m),
15 7,26–7,42 (4H, m),
7,7–7,75 (2H, dd),

teplota tání: 78,6 až 79,6 °C,

za použití 1,5 ekvivalentu oxidačního činidla,

20 xi) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-ethyl-5-methylimidazol (sloučenina VIII.28),

M⁺ = 264,¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:delta – 1,15–1,3 (3H, q),
25 2,25 (3H, dva s (tautomeryl)),
2,45–2,7 (4H, m),
3,35–3,45 (2H, t),
4,1–4,3 (2H, t),
30 11,3 (1H, šir. s) (olej),xii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4,5-dimethylimidazol
(sloučenina VIII. 30),M⁺ = 250,35 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:delta – 2,25 (6H, dva s),
2,45–2,55 (2H, m),
3,35 (2H, t),
4,1–4,25 (1H, m),
40 10,3–10,6 (1H, šir. s),

teplota tání: 113,4 až 114,6 °C,

45 xiii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,4,4-trimethylimidazol (sloučenina VIII.32),

M⁺ = 264,¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:delta – 2,2 (6H, šir. s),
2,5–2,6 (2H, m),
50 3,4–3,5 (2H, t),
3,85 (3H, s),
4,15–4,3 (1H, m) (olej),

xiv) 1-ethyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4,5-dimethylimidazol (sloučenina VIII.34),

$M^+ = 278$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,4 (3H, t),
 2,15 (6H, šir. s),
 2,5–2,6 (2H, m),
 3,5 (2H, t),
 4,15–4,3 (1H, m) (olej),

xv) směs 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,5-dimethylimidazolu (sloučenina VIII.36) a 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,4-dimethylimidazolu (sloučenina VIII.61),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,20 (3H, s),
 2,25 (3H, s),
 2,5–2,6 (4H, m),
 3,45–3,55 (4H, m),
 3,85 (3H, s),
 3,95 (3H, s),
 4,15–4,3 (2H, m),
 6,75 (1H, s),
 6,95 (1H, s),

ze směsi sloučeniny VIII.35 a VIII.60 připravené v příkladu VIII.5(iv),

xvi) směs 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-methyl-1-(1-methylethyl)imidazolu (sloučenina VIII.38),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,55 (6H, d),
 2,4 (3H, s),
 2,55–2,65 (2H, m),
 3,6 (2H, t),
 4,15–4,35 (1H, m),
 5,15–5,30 (1H, m),
 6,85 (1H, s),

a 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-4-methyl-1-(1-methylethyl)imidazolu (sloučenina VIII.63),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,45 (5H, d),
 2,25 (3H, s),
 2,55–2,65 (2H, m),
 3,55 (2H, t),
 4,15–4,35 (1H, m),
 5,15–5,30 (1H, m),
 6,90 (1H, s),

v poměru 18:82, ze směsi sloučenin VIII.37 a VIII.62 připravené v příkladu VIII.5(v),

xvii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-ethoxykarbonyl-1-methylimidazol (sloučenina VIII.53),

$M^+ = 308$,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,37–1,42 (3H, t),
2,55–2,67 (2H, m),
3,6–3,65 (2H, t),
4,2–4,35 (1H, m),
4,25 (3H, s),
4,32–4,4 (2H, q),
7,7 (1H, s) (olej),

xviii) 2–(4,4–difluorbut–3–enylsulfonyl)–4–methylimidazol
(sloučenina VIII.59),

$M^+ = 236$,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,3–2,4 (3H, šir.),
2,45–2,55 (2H, t),
3,4 (2H, t),
4,2–4,4 (1H, m),
7,0 (1H, šir.) (olej),

xix) 2–(4,4–difluorbut–3–enylsulfinyl)–4–ethoxykarbonyl–1–methylimidazol (sloučenina VIII.66),

$M^+ = 292$,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,35–1,4 (3H, t),
2,49–2,7 (2H, m),
3,35–3,6 (2H, m),
4,02 (3H, s),
4,2–4,38 (1H, m),
4,35–4,42 (2H, q),
7,67 (1H, s) (olej),

za použití 1,5 ekvivalentu oxidačního činidla,

xx) 2–(4,4–difluorbut–3–enylsulfonyl)–4–ethoxykarbonyl–1–methylimidazol (sloučenina VIII.67),

$M^+ = 308$,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,35–1,4 (3H, t),
2,55–2,56 (2H, m),
3,65–3,70 (2H, t),
4,02 (3H, s),
4,2–4,38 (1H, m),
4,35–4,42 (2H, q),
7,65 (1H, s) (olej),

za použití 1,5 ekvivalentu oxidačního činidla,

xxi) 3–(4,4–difluorbut–3–enylsulfonyl)imidazo–1,5a–pyridin (sloučenina VIII.152),

$M^+ = 272$,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50 (2H, m),
 3,50 (2H, t),
 4,15 (1H, m),
 6,90 (1H, m),
 7,10 (1H, m),
 7,20 (1H, s),
 7,65 (1H, m),
 8,95 (1H, dd) (olej).

10 Příklad IX.1

Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3-dimethyl-4-nitropyrazolu (sloučenina IX.82).

15 4,4-Difluorbut-3-enylisothiuroniumhydrobromid (2,46 g) se míchá při okolní teplotě s vodným roztokem hydroxidu sodného (1,2 g ve 12 cm³ vody) po dobu 0,3 hodiny. Potom se při okolní teplotě přidá 5-chlor-1,3-dimethyl-4-nitropyrazol (1,76 g) v dichlormethanu (12 cm³) obsahujícím tetra-n-butylamoniumbromid (0,01 g, katalyzátor) a reakční směs se míchá po dobu 18 hodin pod dusíkovou atmosférou. Reakční směs se zředí vodou (100 cm³) a produkt se
 20 extrahuje dichlormethanem (100 cm³). Organické fáze se sloučí, promyjí vodou, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá světležlutá kapalina (2,6 g). Vzorek této kapaliny (0,9 g) se frakcionuje za použití chromatografie na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a ethylacetátu v objemovém poměru 10:1, přičemž se izoluje sloučenina IX.82.

25

Výtěžek: 0,78 g,

M⁺ = 263,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,25 (2H, m),
 2,55 (3H, s),
 3,08 (2H, t),
 3,94 (3H, s),
 4,20 (1H, m), (olej).

30

35

Příklad IX.2

Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3-dimethyl-4-nitropyrazolu (sloučenina IX.84).

40

K roztoku sloučeniny IX.82 (0,526 g) v dichlormethanu (10 cm³) se přidá kyselina 3-chlorperbenzoová (1,74 g, 50% sušina) a reakční směs se míchá při okolní teplotě po dobu 3 dnů. Reakční směs se potom zředí dichlormethanem (100 cm³), promyje vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a potom vodou, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za
 45 sníženého tlaku, přičemž se získá olejovitý produkt. Tento surový produkt se frakcionuje chromatograficky, přičemž se izoluje sloučenina IX.84.

50

Výtěžek: 0,15 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,52 (3H, m),
 2,60 (2H, m),
 3,74 (2H, t),
 4,20 (3H, s),
 4,25 (1H, m) (guma).

Příklad IX.3

Tento příklad ilustruje třístupňovou přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3-dimethyl-4-jodpyrazolu (sloučenina IX.61).

5

Stupeň 1

Příprava 4-amino-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3-dimethylpyrazolu

- 10 Sloučenina IX.82 (1,0 g) se rozpustí ve 2-propanolu (10 cm³) obsahujícím vodu (2 cm³) a koncentrovanou kyselinu chlorovodíkovou (katalyzátor, 0,1 cm³), načež se k získanému roztoku přidá železný prášek (1,0 g). Reakční směs se míchá a zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin, načež se ochladí, neutralizuje pevným hydrogenuhličitanem sodným a zfiltruje přes silikagel. Nerozpuštěný podíl se promyje 2-propanolem a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá aminopyrazolový meziprodukt ve formě červenohnědého oleje.

15

Výtěžek: 1,0 g,
M⁺ = 233.

20 Stupeň 2

- Produkt ze stupně 1 (4,6 g) se rozpustí v bezvodém dichlormethanu (25 cm³) a tento roztok se přidá k míchanému roztoku bortrifluorid-diethyletherátu (4,26 g) v bezvodém dichlormethanu (25 cm³) při teplotě -15 °C. Potom se přidá terc.butylnitrit v dichlormethanu (10 cm³), přičemž se tento přírůstek provádí po kapkách. Reakční směs se potom ponechá ohřát na teplotu 5 °C v průběhu 0,3 hodiny, zředí hexanem a požadovaná diazoniumtetrafluorborátová sůl se odfiltruje z roztoku ve formě hnědého pevného produktu.

25

Výtěžek: 6,7 g.

30

Stupeň 3

Sloučenina IX.61

- 35 K míchanému roztoku jodidu draselného (1,7 g) ve vodě (5 cm³) se při teplotě 35 °C po částech přidá produkt ze stupně 1 (1,33 g). Reakční směs v průběhu reakce uvolňuje plyn, přičemž dojde k vyloučení červenohnědého oleje. Po jedné hodině při teplotě 35 °C se reakční směs ochladí, zředí vodou, extrahuje diethyletherem (100 cm³), načež se organická fáze postupně promyje pyrosiřičitanem sodným a potom vodou a vysuší nad síranem hořečnatým. Rozpouštědlo se odstraní za sníženého tlaku a zbylý olej se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a ethylacetátu v objemovém poměru 10:1, přičemž se izoluje sloučenina IX.61 ve formě hnědého oleje.

40

Výtěžek: 0,2 g,
M⁺ = 344.

45

Příklad IX.4

- 50 Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3-dimethylpyrazolu (sloučenina IX.55). Diazoniová sůl z příkladu IX.3 (stupeň 2) (2,0 g) se míchá v methanolu (20 cm³) při teplotě 0 °C, načež se k této směsi po částech přidá borohydrid sodný (prášek, 0,25 g). Dochází k uvolňování plynu a roztok změní barvu z bezbarvého zbarvení do oranžovohnědého zbarvení. Reakční směs

se potom ponechá ohřát na teplotu 15 °C v průběhu 0,5 hodiny a potom ponechá v klidu při okolní teplotě po dobu 18 hodin, načež se zředí vodou, extrahuje diethyletherem, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se izoluje červenohnědá kapalina. Tato kapalina se potom frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a diethyletheru v objemovém poměru 1:1, přičemž se izoluje sloučenina IX.55.

Výtěžek: 0,42 g,

$M^+ = 218$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,20–2,30 (5H, m),
2,74 (2H, m),
3,75 (3H, s),
4,23 (2H, m),
6,12 (1H, s) (olej).

Příklad IX.5

Tento příklad ilustruje přípravu ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-methylpyrazol-4-ylkarboxylátu (sloučenina IX.34).

Bis-(4,4-difluorbut-3-enyl)disulfid (2,90 g) a tercbutylnitrit (1,22 g) v acetonitrilu (40 cm³) se zahřívá na teplotu 60 °C pod dusíkovou atmosférou. K míchanému roztoku se potom po kapkách přidá ethyl-5-amino-1-methylpyrazol-4-ylkarboxylát (1,00 g) v acetonitrilu (10 cm³). Po ukončení reakce se roztok zahřívá po dobu dvou hodin na teplotu 60 °C, načež se odpaří za sníženého tlaku a frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a diethyletheru v objemovém poměru 5:1, přičemž se izoluje sloučenina IX.34.

Výtěžek: 42 %,

$M^+ = 276$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,38 (3H, t),
2,20 (2H, m),
3,05 (2H, t),
3,97 (3H, s),
4,25 (1H, m),
4,34 (2H, q),
7,98 (1H, s) (olej).

Za použití výše popsaného způsobu a příslušného aminopyrazolu se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 4-brom-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-methylpyrazol (sloučenina IX.31),

$M^+ = 282$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,32 (2H, m),
2,95 (2H, t),
3,88 (3H, s),
4,30 (1H, m),
7,38 (1H, s) (olej),

ii) 4-kyano-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3-dimethylpyrazol (sloučenina IX.73),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

5 delta – 1,38 (3H, t),
2,20 (2H, m),
2,38 (3H, s),
3,02 (2H, t),
3,97 (3H, s),
4,25 (1H, m) (olej),

10 iii) ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-fenylpyrazol-4-ylkarboxylát (sloučenina IX.124),

$$M^+ = 338.$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

15	delta –	1,40 (3H, t), 2,05 (2H, m), 2,88 (2H, t), 3,97 (1H, m), 4,37 (2H, q), 7,50 (5H, m), 8,16 (1H, s) (olej).
----	---------	--

Příklad IX.6

25 Tento příklad ilustruje přípravu 4-kyano-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3-dimethylpyrazolu (sloučenina IX.75).

Ke sloučenině IX.73 (1,32 g) v dichlormethanu (120 cm³) se při okolní teplotě přidá kyselina 3-chlorperbenzoová (3,94 g obsahující 50 % perkyseliny). Reakční směs se potom míchá po dobu 18 hodin, načež se zředí dalším podílem dichlormethanu a postupně promyje vodnými roztoky uhličitanu sodného a pyrosiřičitanu sodného. Potom se provede další promytí vodou, vodným roztokem uhličitanu sodného a nakonec zase vodou a organická fáze se vysuší nad síranem hořečnatým. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku a zbytek po odpaření se frakcionuje chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a diethyletheru v objemovém poměru 1:1, přičemž se izoluje sloučenina IX.75.

Výtěžek: 0,47 g.

$$M^+ = 275,$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

40	delta –	2,42 (3H, s), 2,30 (2H, m), 2,58 (3H, s), 3,38 (2H, t), 4,14 (3H, s),
45		4,36 (1H, m),

teplota tání: 78 až 81 °C.

Za použití výše uvedeného postupu a příslušného pyrazolu se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

50 i) 4-brom-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-methylpyrazol (sloučenina IX.33),

delta – 2,54 (2H, m),
3,35 (2H, t),

4,00 (3H, s),
4,27 (1H, m),
7,55 (1H, s),

5 teplota tání: 42,6 až 43,6 °C,
ze sloučeniny IX.31,

ii) ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-methylpyrazol-4-karboxylát (sloučenina IX.36),

10

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,38 (3H, t),
2,50 (2H, m),
3,78 (2H, t),
15 4,15–4,30 (1H, m),
4,36 (2H, q),
7,95 (1H, s) (olej),

ze sloučeniny IX.34,

20

iii) ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1-fenylpyrazol-4-karboxylát (sloučenina IX.126),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25

delta – 1,42 (3H, t),
2,45 (2H, m),
3,72 (2H, t),
4,18 (1H, m),
4,40 (2H, q),
30 7,35–7,55 (5H, m),
8,13 (1H, s),

teplota tání: 62,5 až 63,0 °C),
ze sloučeniny IX.124.

35

Příklad IX.7

40 Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-methylpyrazol-4-karboxylové kyseliny (sloučenina IX.40) a propan-2-yl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-methylpyrazol-4-karboxylátu (sloučenina IX.37).

Sloučenina IX.34 (1,5 g) se rozpustí ve 2-propanolu (40 cm³) a k získanému roztoku se přidá 2M vodný roztok hydroxidu sodného (8 cm³) a směs se míchá při okolní teplotě po dobu 18 hodin. Reakční směs se potom zředí vodou (100 cm³), okyselí 2M vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové a extrahuje ethylacetátem (3 x 50 cm³). Sloučená organická fáze se vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá žlutý olej, který tuhne při zpracování ve směsi hexanu a diethyletheru. Pevný podíl se z roztoku odfiltruje, promyje hexanem a na filtru odsaje k suchu, přičemž se získá sloučenina IX.40.

50

Výtěžek: 0,7 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,24 (2H, m),
3,06 (2H, t),

4,00 (3H, s),
4,20 (1H, m),
8,08 (1H, s),

5 teplota tání: 59,4 až 60,0 °C.

Hexan/diethyletherový filtrát se odpaří za sníženého tlaku a získaný olej (obsahující sloučeninu IX.37 s asi 10 % ethylesterového výchozího produktu ze stupně 1) se zpracuje 2-propanolem (20 cm³) obsahujícím methoxid sodný (transesterifikační katalyzátor, 10 mg), načež se získaná
10 směs zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 5 hodin. Reakční směs se ochladí, zředí vodou a produkt se extrahuje diethyletherem. Organická fáze se vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá sloučenina IX.37.

Výtěžek: 0,1 g,

15 $MH^+ = 291$,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,35 (6H, d),
2,22 (2H, m),
3,97 (3H, s),
20 4,20 (1H, m),
5,20 (1H, septuplet),
7,95 (1H, s) (olej).

25 Příklad IX.8

Tento příklad ilustruje přípravu 5–(4,4–difluorbut–3–enylsulfonyl)–1–methylpyrazol–4–karboxylové kyseliny (sloučenina IX.42).

30 Sloučenina IX.36 (0,83 g) se rozpustí v ethanolu (35 cm³) a k získanému roztoku se přidá monohydrát hydroxidu lithného (0,34 g) ve vodě (7 cm³) při okolní teplotě. Reakční směs se míchá po dobu 18 hodin, načež se ethanol odpaří za sníženého tlaku, vodná fáze se okyslí 2M kyselinou chlorovodíkovou a produkt se extrahuje ethylacetátem. Organická fáze se vysuší nad
35 síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odežene za sníženého tlaku, přičemž se získá gumovitý produkt, který se rozetře se směsí diethyletheru a hexanu, což poskytne sloučeninu IX.42.

Výtěžek: 0,43 g,

$M(NH_4)^+ = 298$,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

40 delta – 2,52 (2H, m),
3,72 (2H, t),
4,10–4,30 (3H, m),
8,05 (1H, s),

45 teplota tání: 118,4 až 122,0 °C.

Příklad X.1

50 Tento příklad ilustruje dvě příbuzné syntézy merkpto–1,2,4–oxadiazolů potřebných jako meziproducty pro přípravu sloučenin podle vynálezu. Obecná metoda syntézy 5–merkpto–1,2,4–oxadiazolů spočívá v cyklizaci amidoximu a aktivované thiokarbonylové sloučeniny, jakou je thiofosgen nebo 1,1–thiokarbonyldiimidazol. Použití prvního z těchto činidel je ilustrováno přípravou 5–merkpto–3–fenyl–1,2,4–oxadiazolu.

- Benzonitril (15 g), hydroxylaminhydrochlorid (10 g), uhličitán draselný (10 g), ethanol (150 cm³) a voda (15 cm³) se zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 6 hodin, načež se ponechají přes noc vychladnout. Reakční směs se potom zfiltruje a oddělený pevný podíl se promyje ethanolem. Filtrát a promývací podíly se sloučí a odpaří a získaný hnědý zbytek se rozdělí mezi ethylacetát a vodu. Organická fáze se oddělí, promyje solankou a vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření se získá hnědý olej, který po přidání ethylacetátu a hexanu krystalizuje za vzniku šedého pevného produktu (10,3 g). Tento pevný produkt (4,4 g) se míchá v etheru (50 cm³), načež se ke směsi přidá thiofosgen (0,55 cm³), což způsobí vyloučení bílé hutné sraženiny. Reakční směs se potom zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny, načež se ponechá vychladnout. Přidá se roztok hydroxidu sodného ve vodě (50 cm³) a reakční směs se zahřívá po dobu dalších 4 hodin, načež se ponechá vychladnout za vzniku žluté dvojfázové reakční směsi. Organická fáze se oddělí a vodná vrstva se extrahuje dvakrát etherem. Vodná vrstva se okyslí na hodnotu pH 1, což způsobí vytvoření žluté sraženiny. Vodná vrstva se extrahuje ethylacetátem a sloučené ethylacetátové vrstvy se vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří, přičemž se získá 5-merkaptó-3-fenyl-1,2,4-oxadiazol ve formě oranžovohnědého pevného produktu, který se použije bez dalšího čištění.

Výtěžek: 0,554 g,

- ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 7,45–7,63 (3H, m),
7,70–7,90 (2H, m).

- Použití alternativního reakčního činidla, kterým je 1,1-thiokarbonyldiimidazol, je ilustrováno přípravou 5-merkaptó-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadiazolu.

- Methoxyacetonitril (7,1 g), hydroxylaminhydrochlorid (7 g), uhličitán draselný (13,8 g), ethanol (90 cm³) a voda (9 cm³) se zahřívají na teplotu 50 °C po dobu 9 hodin, načež se tato směs ponechá vychladnout. Reakční směs se potom zfiltruje a bílý pevný zbytek se promyje ethylacetátem. Filtrát a promývací podíly se sloučí a odpaří a získaný zbytek po odpaření se rozpustí v dichlormethanu. Nerozpuštěný podíl se odstraní filtrací a filtrát se odpaří, přičemž se získá viskózní olej (9,2 g). Tento olej se přidá k toluenu (60 cm³) a bezvodému dimethylformamidu (4 cm³) obsahujícímu 1,1-thiokarbonyldiimidazol (5,655 g) a získaná směs se míchá při okolní teplotě po dobu dvou hodin. Po odstavení na dobu 60 hodin se získá béžově zbarvený pevný produkt, který se izoluje filtrací (získá se 5,2 g). Z nukleárního magnetickorezonančního spektra vyplývá, že jde o necyklizovaný produkt reakce hydroxy-skupiny amidoximu a thiokarbonylové skupiny. Část tohoto produktu (2 g) se přidá k suspenzi hydridu sodného (0,33 g) v bezvodém dimethylformamidu (30 cm³) (pěnění) a směs se míchá při okolní teplotě po dobu 5 hodin, načež se ponechá v klidu po dobu 18 hodin. Reakční produkt se nalije do vody a produkt se extrahuje ethylacetátem. Sloučené organické fáze se oddělí, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku a nakonec za hlubokého vakua za účelem odstranění stop dimethylformamidu, přičemž se získá surový 5-merkaptó-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadiazol, který se použije bez dalšího čištění.

- ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 3,2 (3H, s),
4,10 (2H, s),
6,92–6,98 (1H, šir. s).

50 Příklad X.2

Tento příklad ilustruje obecnou metodu přípravy 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-substitovaných 1,2,4-oxadiazolů za použití odpovídajícího 5-merkaptó-meziproduktu, připraveného ve

výše uvedeném příkladu. Tento reakční mechanismus je ilustrován následující přípravou 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadiazolu (sloučenina X.26).

5 K roztoku 5-merkpto-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadiazolu (2,78 g) v acetonu (150 cm³) se přidá 4-brom-1,1-difluorbut-1-en (4,87 g) a uhličitán draselný (3,15 g) a tato směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 18 hodin. Analýza vzorku reakční směsi plynovou chromatografií ukazuje, že reakce proběhla do konce. Anorganický podíl se odstraní filtrací reakční směsi přes vrstvu silikagelu Sorbsil-C30 za promývání acetonem. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku a žlutý olejovitý zbytek se chromatografuje na Sorbsilu C30 za použití
10 eluční soustavy tvořené 5% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina X.26.

Výtěžek: 1,6 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

15 delta – 2,47–2,58 (2H, m),
3,28–3,35 (2H, t),
3,49 (3H, s),
4,18–4,36 (1H, m),
4,54 (2H, s) (olej).

20 Za použití výše uvedeného postupu a příslušných meziproductů se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadiazol (sloučenina X.32),

25 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,37 (3H, s),
2,45–2,55 (2H, m),
3,22–3,30 (2H, t),
4,16–4,35 (1H, m) (olej),

30 z 5-merkpto-3-methyl-1,2,4-oxadiazolu,

ii) 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-fenyl-1,2,4-oxadiazol
(sloučenina X.1),

35

M⁺ = 268,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

40 delta – 2,58 (2H, m),
3,35 (2H, t),
4,31 (1H, m),
7,45–7,56 (3H, m),
8,07 (2H, d) (olej),

45 z 5-merkpto-3-fenyl-1,2,4-oxadiazolu.

Příklad X.3

50 Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methoxymethyl-1,2,4-oxadiazolu (sloučenina X.27) ze sloučeniny X.26.

Sloučenina X.26 (0,6 g) se ochladí na teplotu 0 °C v dichlormethanu (50 cm³), načež se přidá kyselina 3-chlorperbenzoová (2,19, 2,5 ekvivalentu) v průběhu pěti minut. Získaná směs se míchá při okolní teplotě po dobu jedné hodiny, načež se ponechá v klidu po dobu 40 hodin.

Reakční směs se potom nalije do nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a produkt se extrahuje dichlormethanem. Organická vrstva se promyje nasyceným vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného, vodou a nasycenou solankou, načež se vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku se získá světlehnědý pevný produkt, který se chromatografuje na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 10% ethylacetátem v hexanu až postupně 20% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina X.27.

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,6–2,7 (2H, m),
 3,51 (3H, s),
 3,58–3,65 (2H, t),
 4,21–4,37 (1H, m),
 4,69 (2H, s) (olej).

Ukázalo se, že tato látka je nestabilní a že se po 60 hodinovém stání při okolní teplotě významnou měrou hydrolyzuje.

Příklad XI.1A

Tento příklad ilustruje obecné metody přípravy 5–chlor–3–substituovaných 1,2,4–thiadiazolů, jak je to demonstrováno následující přípravou 5–chlor–3–chlormethyl–1,2,4–thiadiazolu z chloracetamidinhydrochloridu.

Suspenze chloracetamidinhydrochloridu (12,9 g) v dichlormethanu (100 cm³) se ochladí na teplotu –5 °C, načež se k ní přidá perchlormethylmerkaptan (20,44 g). Po kapkách se přidá hydroxid sodný ve vodě (20 g ve 30 cm³) (exotermní průběh), přičemž se udržuje teplota reakční směsi pod 5 °C. Po ukončení přidavku se reakční směs ponechá ohřát na okolní teplotu a při této teplotě se míchá přes noc. Reakční směs se potom zředí vodou a dichlormethanem a zfiltruje přes vrstvu pomocného filtračního prostředku celit za účelem odstranění nerozpuštěného podílu. Organická fáze se oddělí, promyje nasycenou solankou a vysuší nad síranem hořečnatým. Roztok produktu se potom zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej, který se použije bez dalšího čištění.

Výtěžek: 9,72 g,
 M⁺ = 168,
¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 4,75 (s).

Za použití postupu podle příkladu XI.1A se připraví následující meziprodukty. Výchozí látky jsou známými sloučeninami:

- i) 5–chlor–3–trifluormethyl–1,2,4–thiadiazol,
 M⁺ = 188 (teplota varu: 50 °C při 1,6 kPa),
- ii) 5–chlor–3–methylmerkapt–1,2,4–thiadiazol,
 M⁺ = 166,
- iii) 5–chlor–3–methoxy–1,2,4–thiadiazol,
 M⁺ = 150,
- iv) 5–chlor–3–(2–pyrazinyl)–1,2,4–thiadiazol,
 M⁺ = 198.

Podobný postup byl použit pro přípravu sloučeniny XI.102 podle vynálezu.

Příprava 5-chlor-3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazolu

5 Suspenze 4,4-difluorbut-3-enylisothiuroniumhydrobromidu (8,68 g) ve vodě (200 cm³) obsahující laurylsulfát sodný (0,1 g, katalyzátor) a perchlormethylmerkaptan (7,17 g) se ochladí na teplotu 0 °C, načež se k ní přidá hydroxid sodný ve vodě (5,6 g ve 200 cm³) po kapkách, přičemž se udržuje teplota reakční směsi nižší než 5 °C. Po ukončení přidavku se reakční směs
10 ponechá ohřát na okolní teplotu a při této teplotě se míchá přes noc. Reakční směs se potom extrahuje dvakrát ethylacetátem, organická fáze se oddělí a promyje nasycenou solankou a vysuší nad síranem hořečnatým. Roztok produktu se potom zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej (8,2 g), který se chromatografuje na silikagelu (Sorbisil C30) za použití eluční soustavy tvořené 3% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina
15 XI.102.

Výtěžek: 2,82 g,

M⁺ = 242,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20 delta – 2,4–2,6 (2H, m),
3,2–3,3 (3H, t),
4,2–4,4 (1H, m) (olej).

25 Příklad XI.1B

Obecný postup pro přípravu 5-/(4-methylfenyl)sulfonyl/-3-substituovaných 1,2,4-thiadiazolů je ilustrován následující dvoustupňovou přípravou 3-methoxymethyl-5-/(4-methylfenyl)sulfonyl/-1,2,4-thiadiazolu z methoxyacetamidu.

30

Stupeň 1

Příprava 5-methoxymethyl-1,3,4-oxathiazol-2-onu

35 K suspenzi methoxyacetamidu (5 g) v toluenu (30 cm³) se přidá chlorkarbonylsulfenylchlorid (7,35 g). Reakční směs se míchá a zahřívá na teplotu 90 až 100 °C po dobu 5 hodin, načež se ochladí. Rozpouštědlo se odežene odpařením za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý gumovitý produkt.

40 Výtěžek: 6,6 g,

M⁺ = 147,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

45 delta – 3,30 (3H, s),
4,30 (2H, s).

Tento produkt se použije v následujícím stupni bez dalšího čištění.

Stupeň 2

50 Příprava 3-methoxymethyl-5-/(4-methylfenyl)sulfonyl/-1,2,4-thiadiazolu

K emulzi 5-methoxymethyl-1,3,4-oxathiazol-2-onu (6,6 g) v dodekanu (60 cm³) se přidá 4-methylbenzensulfonylkyanid (16,26 g). Reakční směs se potom míchá a zahřívá na teplotu 150 °C po dobu 18 hodin, načež se ochladí. Přidá se voda a produkt se extrahuje ethylacetátem.

Sloučené organické fáze se vysuší nad síranem hořečnatým a ethylacetát se odežene odpařením za sníženého tlaku. Zbytek po odpaření se rozdělí na hnědou kapalinu a čirou dodekanovou vrstvu, která se odstraní. Chromatografie hnědé kapaliny na silikagelu (Sorbsil C30) za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 3:7 poskytne světleoranžový olej, který po odstavení ztuhne.

Výtěžek: 6,94 g,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,40 (3H, s),
3,45 (3H, s),
4,7 (2H, s),
7,4 (2H, d),
8,0 (2H, d),

teplota tání: 43,4 až 45,4 °C.

Dvoustupňovým postupem podle příkladu XI.1B se připraví také následující meziprodukty. Výchozí látky jsou známými sloučeninami.

i) 3-ethyl-5-/(4-methylfenyl)sulfonyl/-1,2,4-thiadiazol,

$M^+ = 268$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,3–1,4 (3H, t),
2,45 (3H, s),
2,95–3,05 (2H, q),
7,4 (2H, m),
8,0 (2H, m),

z propionamidu,

ii) 3-(E-prop-1-enyl)-5-/(4-methylfenyl)sulfonyl/-1,2,4-thiadiazol,

$M^+ = 280$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,95 (3H, dd),
2,45 (3H, s),
6,5–6,6 (1H, m),
7,0–7,1 (1H, m),
7,4 (2H, m),
8,0 (2H, m),

z krotonamidu.

Příklad XI.2

Tento příklad ilustruje způsob přípravy 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-substituovaných 1,2,4-thiadiazolů za použití jednoho nebo druhého odpovídajícího 5-chlor- nebo 5-/(4-methylfenyl)-sulfonyl/-1,2,4-thiadiazolového meziproduktu, jejich způsob přípravy byl, popsán výše. Tento obecný postup je ilustrován následující přípravou 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methoxymethyl-1,2,4-thiadiazolu (sloučenina XI.34).

K 4,4-difluorbut-3-enylisothiuroniumhydrobromidu (1,75 g) se přidá hydroxid sodný ve vodě (0,848 g v 10 cm³) a směs se míchá při okolní teplotě po dobu 20 minut. Ke směsi se potom přidá roztok 3-methoxymethyl-5-/(4-methylfenyl)sulfonyl-1,2,4-thiadiazolu (2,01 g) v dichlormethanu (10 cm³) a tetrabutylamoniumbromid (0,1 g, katalyzátor) a získaná směs se míchá po dobu 20 minut. Chromatografie na tenké vrstvě vzorku reakční směsi prokázala, že došlo k vytvoření produktu. Směs se zředí dalším podílem dichlormethanu (10 cm³) a organická fáze se oddělí, promyje nasycenou solankou, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá oranžověžlutá kapalina. Chromatografií získaného surového produktu na silikagelu (Sorbisil C30) za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:4 se získá sloučenina XI.34.

Výtěžek: 1,67 g,

$M^+ = 252$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45–2,55 (2H, m),
3,25–3,35 (2H, t),
3,5 (3H, s),
4,15–4,35 (1H, m),
4,65 (2H, s) (olej).

Za použití výše uvedeného postupu a odpovídajících meziproduktů se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-trifluormethyl-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.9),

$M^+ = 276$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,5–2,6 (2H, m),
3,3–3,4 (2H, t),
4,2–4,4 (1H, m) (olej),

ii) 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-(E-prop-1-enyl)-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.11),

$M^+ = 248$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,95 (3H, dd),
2,5–2,6 (2H, m),
3,3 (2H, t),
4,2–4,4 (1H, m),
6,45–6,55 (1H, m),
6,9–7,1 (olej),

iii) 3-ethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.23),

$M^+ = 236$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,3–1,4 (3H, t),
2,45–2,55 (2H, m),
2,9–3,0 (2H, t),
4,2–4,4 (1H, m) (olej),

iv) 3-chlormethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.25),

$M^+ = 256$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45–2,55 (2H, m),
3,35 (2H, t),
4,2–4,35 (1H, m),
4,7 (2H, s) (olej),

Při této reakci byly připraveny dva další produkty, které byly rozděleny v průběhu chromatografie a charakterizovány. Těmito produkty byly 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio-methyl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.38),

$M^+ = 344$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,25–2,35 (2H, m),
2,65 (2H, t),
3,3 (2H, t),
3,9 (2H, s),
4,15–4,35 (2H, m) (olej),

a 5-chlor-3-(4,4-difluorbut-3-enylthiomethyl)-1,2,4-thiadiazol,

$M^+ = 256$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,2–2,3 (2H, m),
2,65 (2H, t),
3,9 (2H, s),
4,1–4,3 (1H, m) (olej),

v) 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methoxy-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.87),

$M^+ = 238$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45–2,55 (2H, m),
3,3 (2H, t),
4,1 (3H, s),
4,2–4,35 (1H, m) (olej),

vi) 3,5-bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.109),

$M^+ = 330$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45–2,6 (4H, m),
3,2–3,35 (4H, m),
4,2–4,4 (2H, m) (olej),

ze sloučeniny XI.102,

vii) 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-(2-pyrazinyl)-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.125),

$M^+ = 286$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,55–2,65 (2H, m),
3,35–3,45 (2H, t),
4,25–4,40 (1H, m),

8,65 (1H, d),
8,75 (1H, dd),
9,55 (1H, d) (olej).

5

Příklad XI.3

Tento příklad ilustruje přípravu 3-butoxymethyl-5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-thiadiazolu (sloučenina XI.30).

10

K roztoku sloučeniny XI.25 (0,275 g) v dimethylformamidu (2 cm³) se přidá uhličitan draselný (0,444 g) a n-butanol (0,397 g) a směs se míchá při okolní teplotě po dobu 18 hodin. Chromatografií na tenké vrstvě bylo stanoveno, že v reakční směsi je ještě přítomna sloučenina XI.25 a tak byl k reakční směsi přidán hydrid sodný (0,1 g) a n-butanol (0,4 g) a v míchání
15 reakční směsi se pokračuje po dobu dalších 24 hodin. Přidá se voda a produkt se extrahuje diethyletherem. Organická fáze se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá olej (0,442 g), který se přečistí chromatografií na silikagelu (Sorbisil C30) za použití eluční soustavy tvořené 10% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina XI.30.

20

Výtěžek: 0,131 g),

M⁺ = 294,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25

delta – 0,95–1,0 (3H, t),
1,4–1,55 (2H, m),
1,75–1,9 (2H, m),
2,25–2,45 (2H, m),
2,6–2,7 (2H, t),
3,75 (2H, s),
30 4,15–4,3 (1H, m),
4,4–4,5 (2H, t) (olej).

Za použití výše uvedeného postupu a n-propanolu namísto n-butanolu se připraví následující sloučenina podle vynálezu:

35

i) 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-propoxymethyl-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.31),

M⁺ = 280,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

40

delta – 1,0–1,1 (3H, t),
1,8–1,95 (2H, m),
2,25–2,35 (2H, m),
2,6–2,7 (2H, t),
3,75 (2H, s),
4,15–4,4 (1H, m),
45 4,4–4,45 (2H, t) (olej).

Příklad XI.4

50

Tento příklad ilustruje dvoustupňový způsob přípravy

5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methyl-1,2,4-thiadiazolu (sloučenina XI.40).

Stupeň 1

Příprava 3-methyl-1,2,4-thiadiazol-5(4H)-thionu

- 5 K roztoku acetamidinu (5 g) v methanolu (100 cm³) se přidá sirouhlík (4 g), síra (1,7 g) a methoxid sodný (5,7 g) a směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 6 hodin. Reakční směs se potom ochladí, zfiltruje přes filtr pomocný filtrační prostředek hi-flo za účelem odstranění nadbytku síry a filtrát se rozdělí mezi vodu a ethylacetát. Ethylacetát se odpaří, přičemž se získá hnědý pevný produkt a po okyselení vodné vrstvy se vytvoří červený
- 10 pevný produkt, který se odfiltruje. Oba pevné produkty získané z filtráty jsou směsí 3-methyl-1,2,4-thiadiazol-5(4H)-thionu a síry. Oba tyto pevné podíly se sloučí a použijí v následujícím reakčním stupni.

Stupeň 2

15

Příprava sloučeniny XI.40

- K roztoku 3-methyl-1,2,4-thiadiazol-5(4H)-thionu (1,2 g) v acetonu (100 cm³) se přidá 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonát (2,4 g) a uhlíčan draselný (1,2 g) a získaná směs se
- 20 zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin, přičemž po uplynutí této doby je z výsledku analýzy vzorku reakční směsi chromatografií na tenké vrstvě zřejmé, že došlo k úplné spotřebě výchozí látky. Reakční směs se potom nalije do ethylacetátu a vody a vrstvy se rozdělí. Vodná vrstva se extrahuje ethylacetátem a sloučené organické vrstvy se vysuší nad síranem hořečnatým. Roztok produktu se potom zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se
- 25 získá hnědý olej, který se přečistí mžikovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 7% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methyl-1,2,4-thiadiazol ve formě hnědého oleje.

Výtěžek: 0,645 g,

30

 $M^+ = 222$,¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

- delta – 2,56 (2H, šir. q),
2,63 (3H, s),
3,30 (2H, t),
35 4,30 (1H, m).

Za použití výše uvedeného postupu, avšak z 3-fenyl-1,2,4-thiadiazolu-5(4)-thionu jako výchozí látky, se připraví následující sloučenina podle vynálezu:

- 40 i) 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-fenyl-1,2,4-thiadiazol
(sloučenina XI.5),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

- delta – 2,53 (2H, q),
45 3,30 (2H, t),
4,24 (1H, m),
7,38 (3H, m),
8,2 (2H, m).

Příklad XI.5

Tento příklad ilustruje přípravu 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-methoxy-1,2,4-thiadiazolu (sloučenina XI.108).

5

K roztoku sloučeniny XI.102 (1 g) v methanolu (5 cm³) se přidá hydroxid sodný (0,182 g) a směs se míchá při okolní teplotě po dobu 45 minut, přičemž po uplynutí této doby ukazuje analýza vzorku reakční směsi provedená chromatografií na tenké vrstvě, že došlo ke spotřebě veškeré výchozí látky. Přidá se voda a diethylether k reakční směsi a produkt se extrahuje diethyletherem. Organická fáze se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá žlutý olej (0,9 g). Přechištěním tohoto produktu mžikovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 5% ethylacetátem v hexanu) se získá sloučenina XI.108.

15 Výtěžek: 0,78 g),

 $M^+ = 238$,¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,4–2,5 (2H, m),

3,2 (2H, t),

20

4,15 (3H, s),

4,2–4,35 (1H, m) (olej).

Příklad XI.6

25

Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazolu (sloučenina XI.110)

K 5-chlor-3-methylthio-1,2,4-thiadiazolu (1,5 g) v ethanolu (10 cm³) se přidá nonahydrát sulfidu sodného (0,555 g) a směs se míchá a zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 18 hodin. Reakční směs se potom ochladí a rozpouštědlo se odežene odpařením za sníženého tlaku, přičemž se získá žlutý pevný produkt (1,76 g), který se rozpustí v acetonu (30 cm³). Přidá se uhličitán draselný (2,22 g) a 4-brom-1,1-difluorbut-1-en (1,83 g) a směs se míchá a zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 18 hodin. Reakční směs se potom ochladí, zfiltruje přes pomocný filtrační prostředek hi-flo za účelem odstranění anorganického podílu při promývání ethylacetátem, načež se rozpouštědlo odstraní odpařením za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý gumovitý produkt, který se přechiští chromatografií na silikagelu (Sorbsil C30) za použití eluční soustavy tvořené 5% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina XI.110.

40

Výtěžek: 0,392g,

 $M^+ = 254$,¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45–2,55 (2H, m),

45

2,65 (3H, s),

3,25–3,35 (2H, t),

4,2–4,4 (1H, m) (olej).

50 Příklad XI.7

Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-(3-nitrofenyl)-1,2,4-thiadiazolu (sloučenina XI.127).

Skrze míchanou směs methoxidu draselného (2,2 g) a absolutního ethanolu (25 cm³), ochlazenou na teplotu asi -10 °C, se probublává po dobu 40 minut sirovodík. Reakční baňka se potom odstraní z chladicí lázně a k reakční směsi se přidá 5-chlo-3-(3-nitrofenyl)-1,2,4-thiadiazol (3 g) a směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny. Reakční směs se potom ochladí a nalije do etheru a vyloučená sraženina se odfiltruje. Filtrát obsahující 5-merkpto-3-(3-nitrofenyl)-1,2,4-thiadiazol se potom převede do baňky, do které se přidá 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonát (1,5 g) a asi 1 gram uhličitanu draselného a směs se potom zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin, přičemž po uplynutí této doby analýza vzorku reakční směsi provedená plynou chromatografií ukazuje, že došlo ke spotřebě veškerého tosylátu. Reakční směs se potom nalije do ethylacetátu a vody a vrstvy se oddělí. Vodná vrstva se extrahuje ethylacetátem a sloučené organické vrstvy se vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření za sníženého tlaku se získá hnědá kapalina, která se přečistí mžikovou chromatografií za použití eluční soustavy tvořené 5% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina XI. 127.

Výtěžek: 0,901 g,
 $M^+ = 329$,
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,60 (2H, šir. q),
 3,44 (2H, t),
 4,34 (1H, m),
 7,65 (1H, t),
 8,32 (1H, dd),
 8,6 (1H, d),
 9,1 (1H, d) (olej).

Příklad XI.8

Tento příklad ilustruje metodu vhodnou pro přípravu sloučenin podle vynálezu, při které se atom síry 4,4-difluorbut-3-enythio-substituentu odpovídající neoxidované sloučeniny (připravené postupy popsány v předcházejících příkladech) oxiduje na sulfoxid (sulfiny) nebo sulfon (sulfonyl).

Příprava sloučenin XI.35 a XI.36 ze sloučeniny XI.34

Sloučenina XI.34 (0,85 g) se míchá při okolní teplotě v dichlormethanu (10 cm³) a potom se přidá kyselina 3-chlorperbenzoová (0,814 g, 1,4 ekvivalentu). Po třech hodinách a třiceti minutách ukazuje analýza vzorku reakční směsi provedená chromatografií na tenké vrstvě, že došlo ke spotřebě veškeré výchozí látky za tvorby dvou produktů. K reakční směsi se přidá nasycený vodný roztok hydrogenuhličitanu sodného a produkty se extrahují do dichlormethanu. Organická fáze se oddělí, promyje nasycenou solankou a vysuší nad síranem hořečnatým. Po filtraci a zahuštění odpařením za sníženého tlaku se získá bílý pevný produkt (1,2 g), který se přečistí chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 3:7, přičemž se jako první získá 5-(4,4-difluorbut-3-enyl)sulfonyl/3-methoxymethyl-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.36), výtěžek: 0,298 g,

$M^+ = 284$,
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,55–2,65 (2H, m),
 3,55 (3H, s),
 3,5–3,6 (2H, t),
 4,2–4,35 (1H, m),
 4,80 (2H, s) (olej).

V průběhu další eluce se získá 5-/(4,4-difluorbut-3-enyl)sulfinyl/-3-methoxymethyl-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.35).

5 Výtěžek: 0,402 g),

$M^+ = 268$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

10	delta –	2,3–2,75 (2H, m), 3,15–3,4 (2H, m), 3,55 (3H, s), 4,15–4,35 (1H, m), 4,75 (2H, s) (olej).
----	---------	---

15 Za použití výše uvedeného postupu a dvou ekvivalentů oxidačního činidla se získá následující sloučenina:

i) 5-/(4,4-difluorbut-3-enyl)sulfonyl/-3-ethyl-1,2,4-thiadiazol (sloučenina XI.24),

$M^+ = 268$,

20 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25	delta –	1,4–1,5 (3H, t), 2,55–2,65 (2H, m), 3,05–3,15 (2H, q), 3,5–3,55 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m) (olej).
----	---------	--

Příklad XII.1

30 Metody pro syntézu merkpto-1,3,4-oxadiazolů potřebných jako meziprodukty pro přípravu sloučenin podle vynálezu jsou velmi dobře známy. Dvě reprezentativní metody tohoto typu jsou popsány v následujícím textu.

Metoda A

35

Příprava 2-merkpto-5-methyl-1,3,4-oxadiazolu

40 K roztoku hydrazidu kyseliny octové (5 g) v ethanolu (10 cm³) se přidá sirouhlík (7,7 g) a potom ještě roztok hydroxidu draselného v ethanolu (5,7 g ve 20 cm³), což způsobí vyloučení bílé sraženiny. Reakční směs se potom míchá při okolní teplotě po dobu dvou hodin, načež se ponechá v klidu přes noc. Reakční směs se potom zfiltruje, přičemž se získá bílý pevný produkt (11 g). Tato sůl (5 g) se vyjme pyridinem (10 cm³) a směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu celkem 14 hodin. Po ochlazení se reakční směs okyselí a dvakrát extrahuje diethyletherem. Etherová vrstva se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří

45 za sníženého tlaku, přičemž se získá oranžový pevný produkt. Tento produkt se rekrystalizuje z ethylacetátu, přičemž se získá 2-merkpto-5-methyl-1,3,4-oxadiazol.

Výtěžek: 0,655 g,

$M^+ = 116$,

50 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta –	2,43 (3H, s), 10,9 (1H, šir. s).
---------	-------------------------------------

Metoda B

Příprava 5-(4-methoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thionu

5 Stupeň I

Příprava hydrazidu kyseliny (4-methoxyfenyl)octové

10 K ethyl-(4-methoxyfenyl)acetátu (3,73 g) se po kapkách přidá hydrazinhydrát (4,7 cm³), načež se k této směsi přidá methanol (20 cm³) za vzniku homogenní reakční směsi. Tato směs se potom míchá po dobu 18 hodin při okolní teplotě, přičemž se v průběhu této doby vyloučí bílá sraženina. Tato sraženina se izoluje filtrací a promyje methanolem a vodou, načež se vysuší na vzduchu k získání hydrazidu kyseliny (4-methoxyfenyl)octové.

15 Výtěžek: 2 g,

$M^+ = 180$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

	delta –	3,50 (2H, s),
		3,80 (3H, s),
20		3,85 (2H, šir. s),
		6,70 (1H, šir. s),
		6,90 (2H, d),
		7,20 (2H, d),
		(pevný produkt).

25

Výše uvedenými metodami se připraví následující meziprodukty:

i) hydrazid kyseliny 2-methylpropanové,

30 $M^+ = 102$, pevný produkt,

ii) hydrazid kyseliny cyklopropyloctové,

$M^+ = 100$, pevný produkt,

35

iii) hydrazid kyseliny butanové,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

	delta –	0,95 (3H, t),
40		1,60–1,75 (2H, m),
		2,15 (2H, t),
		3,90 (2H, šir. s),
		6,95 (1H, šir. s),
		(pevný produkt),

45

iv) hydrazid kyseliny propanové,

$M^+ = 88$, pevný produkt,

50 v) hydrazid kyseliny pentanové,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

	delta –	0,90 (3H, t),
		1,30–1,40 (2H, m),

5
1,60–1,70 (2H, m),
2,20 (2H, t),
3,90 (2H, šir. s),
6,80 (1H, šir. s),
(pevný produkt),

vi) hydrazid kyseliny hexanové,

10 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 0,90 (3H, t),
1,20–1,35 (4H, m),
1,60–1,70 (2H, m),
2,15 (2H, t),
3,90 (2H, šir. s),
15 6,70 (1H, šir. s),
(pevný produkt),

vii) hydrazid kyseliny (4-nitrofenyl)octové,

20 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 3,50 (2H, s),
7,50 (2H, d)
8,10 (2H, d),
(pevný produkt),

25 viii) hydrazid kyseliny (2,6-difluorfenyl)octové,

$M^+ = 186$,
30 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 3,60 (2H, s),
6,90–7,00 (2H, m),
7,2–7,30 (1H, m),
(pevný produkt),

35 ix) hydrazid kyseliny 2-methylbenzoové,

$M^+ = 150$
40 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 2,45 (3H, s),
4,10 (2h, šir. s),
7,00 (1H, šir. s),
7,20–7,40 (4H, m),
(pevný produkt).

45 Stupeň 2

Příprava 5-(4-methoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thionu

50 K míchanému roztoku hydrazidu kyseliny (4-methoxyfenyl)octové (1,99 g) v ethanolu (30 cm³) se přidá roztok hydroxidu draselného (0,7 g) ve vodě (30 cm³). Přidá se sirouhlík (0,7 cm³) a reakční směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 6 hodin, načež se ponechá vychladnout. Reakční směs se odpaří k suchu za sníženého tlaku a pevný zbytek se rozpustí ve vodě. pH se potom nastaví na hodnotu 1 koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, což má za následek vytvoření bílé sraženiny. Sraženina se izoluje filtrací, promyje vodou a

etherem a potom vysuší na vzduchu, přičemž se získá 5-(4-methoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion.

Výtěžek: 1,96 g),

5 $M^+ = 222$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 3,80 (3H, s),
3,95 (2H, s),
6,90 (2H, d),
10 7,20 (2H, d),
(pevný produkt).

Výše uvedenou metodou a za použití příslušného meziproduktu (buď známého nebo připraveného ve stupni 1) se připraví následující sloučeniny:

15

i) 1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion-5-karboxamid,

$M^+ = 145$ (pevný produkt),

20

ii) 5-thienyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

$M^+ = 184$ (pevný produkt),

25

iii) 5-isopropyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

$M^+ = 144$ gumovitý produkt),

30

iv) 5-cyklopropyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

$M^+ = 142$ (gumovitý produkt),

35

v) 5-propyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

$M^+ = 144$ (olej),

40

vi) 5-ethyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

$M^+ = 130$ (olej),

45

vii) 5-(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

$M^+ = 179$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

45

delta – 7,75 (2H, d),
8,75 (2H, d),
(pevný produkt),

viii) 5-butyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

50

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 0,95 (3H, t),
1,35–1,50 (2H, m),
1,65–1,75 (2H, m),
2,70 (2H, t),

2,90 (1H, šir. s) (olej),

ix) 5-pentyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

5 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 0,90 (3H, t),
1,25–1,45 (4H, m),
1,75 (2H, m),
2,70 (2H, m) (olej),

10 x) 5-(4-nitrobenzyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

$M^+ = 237$

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

15 delta – 4,20 (2H, s),
7,50 (2H, d),
8,50 (2H, d),
(pevný produkt),

xi) 5-(2,6-difluorbenzyl)-1,3,4-thiadiazol-2H(3H)-thion,

20

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 4,10 (2H, s),
6,90–7,00 (2H, m),
7,25–7,40 (1H, m),
25 (pevný produkt),

xii) 5-(4-methoxyfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

30 delta – 3,80 (3H, s),
7,10 (2H, d),
7,75 (2H, d),
(pevný produkt),

35 xiii) 5-(2-methylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(DMSO- d_6) delta – 2,50 (3H, s),
7,30–7,40 (2H, m),
40 7,40–7,50 (1H, m),
7,50 (1H, šir. d),
(pevný produkt),

xiv) 5-(2-methoxyfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

45

$M^+ = 208$ (pevný produkt),

xv) 5-(4-nitrofenyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,

50

$M^+ =$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 8,05 (2H, d),
8,30 (2H, d)
(pevný produkt),

5

xvi) 5-benzyl-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 4,00 (2H, s),
7,25–7,40 (5H, m),
(pevný produkt).

10

Příklad XII.2

15 Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-fenyl-1,3,4-oxadiazolu (sloučenina XII.3).

K roztoku 2-merkpto-5-fenyl-1,3,4-oxadiazolu (0,499 g) v acetonu (15 cm³) se přidá uhličitan draselný (0,387 g) a 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonát (0,7 g) a směs se zahřívá na
20 teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 1,5 hodiny, přičemž po uplynutí této doby došlo ke spotřebování veškeré výchozí látky. Reakční směs se potom nalije do diethyletheru a vody a vrstvy se oddělí. Vodná vrstva se extrahuje etherem a sloučené organické vrstvy se promyjí vodou a vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku se získá světležlutá kapalina, která se přečistí mžikovou chromatografií, přičemž se izoluje sloučenina
25 XII.3 ve formě bezbarvého oleje, který v průběhu stání ztuhne.

Výtěžek: 0,293 g,
M⁺ = 268,

30 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,58 (2H, m),
3,32 (2H, t),
4,31 (1H m),
7,45–7,57 (3H, m),
35 8,01 (2H, d),

teplota tání: 38 až 40 °C.

40 Za použití výše uvedeného postupu, avšak za použití 4-brom-1,1-difluorbut-1-enu jako alkylačního činidla namísto 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonátu, se z příslušného meziproductu (bud' známého nebo připraveného podle příkladu XII.1) se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

45 i) 5-cyklopropyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.1),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,10–1,15 (4H, m),
2,10–2,20 (1H, m),
2,45–2,55 (2H, m),
3,20 (2H, t),
50 4,30 (1H, m) (olej),

50

ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-isopropyl-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.8),
M⁺ = 234,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,19 (6H, d),
2,50–2,60 (2H, m),
3,15 (1H, septet),
3,30 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej),

iii) 5–(2,6–difluorbenzyl)–2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–1,3,4–oxadiazol (sloučenina XII.11),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45–2,55 (2H, m),
3,25 (2H, t),
4,20 (2H, s),
4,25 (1H, m),
6,90–7,00 (2H, m),
7,25–7,35 (1H, m) (olej),

iv) 2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–5–(4–nitrobenzyl)–1,3,4–oxadiazol (sloučenina XII.12),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50–2,60 (2H, m),
3,30 (2H, t),
4,20 (1H, m),
4,30 (2H, s),
7,50 (2H, d),
8,20 (2H, d) (olej),

v) 2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–5–isobutyl–1,3,4–oxadiazol (sloučenina XII.23),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,00 (6H, d),
2,10–2,20 (1H, m),
2,50–2,60 (2H, m),
2,70 (2H, d),
3,25 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej)

vi) 2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–5–pentyl–1,3,4–oxadiazol (sloučenina XII.25),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 0,90 (3H, t),
1,30–1,40 (4H, m),
1,70–1,80 (2H, m),
2,50–2,55 (2H, m),
2,80 (2H, t),
3,25 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej)

vii) 5–butyl–2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–1,3,4–oxadiazol (sloučenina XII.28),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 0,95 (3H, t),
1,35–1,50 (2H, m),
1,70–1,80 (2H, m),

2,50–2,60 (2H, m),
 2,80 (2H, t),
 3,25 (2H, t),
 4,30 (1H, m) (olej),

5

viii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-propyl-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.31),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

10

delta – 1,00 (3H, t),
 1,75–1,90 (2H, m),
 2,50–2,60 (2H, m),
 2,80 (2H, t),
 3,25 (2H, t),
 4,30 (1H, m) (olej),

15

ix) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-ethyl-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.35),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20

delta – 1,40 (3H, t),
 2,50–2,60 (2H, m),
 2,85 (2H, t),
 3,25 (2H, t),
 4,30 (1H, m) (olej),

25

x) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthiol)-5-methyl-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.49),

M⁺ = 206,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

30

delta – 2,51 (2H, m),
 2,73 (3H, s),
 3,27 (2H, t),
 4,25 (1H, m) (olej),

35

xi) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-oxadiazol-5-karboxamid (sloučenina XII.55),

M⁺ = 235,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

40

delta – 2,50–2,60 (2H, m),
 3,35 (2H, t),
 4,30 (1H, m),

teplota tání: 113 °C,

45

xii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-(2-methylfenyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.128),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

50

delta – 2,55–2,65 (2H, m),
 2,70 (3H, s),
 3,35 (2H, t),
 4,30 (1H, m),
 7,30–7,45 (3H, m),
 7,90 (1H, d) (olej),

xiii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-(2-furyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.131),

$M^+ = 258$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50–2,60 (2H, m),
3,35 (2H, t),
4,30 (1H, m),
6,60 (1H, m),
7,10 (1H, d),
7,60 (1H, d) (olej),

xiv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-(2-methoxyfenyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.132),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50–2,60 (2H, m),
3,30 (2H, t),
3,95 (3H, s),
4,30 (1H, m),
7,10 (2H, m),
7,50 (1H, dt),
7,90 (1H, dd),

teplota tání: 35 až 37 °C,

xv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-(2-thienyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII. 133),

$M^+ = 274$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50–2,60 (2H, m),
3,30 (2H, t),
4,30 (1H, m),
7,10–7,20 (1H, m),
7,55 (1H, d),
7,70 (1H, d) (olej),

xvi) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-(3-furyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.134),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50–2,60 (2H, m),
3,30 (2H, t),
4,30 (1H, m),
6,90 (1H, m),
7,50–7,55 (1H, m),
8,05 (1H, šir. s) (olej),

xvii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-(4-methoxyfenyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.144),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50–2,60 (2H, m),
3,30 (2H, t),
3,90 (3H, s),
4,30 (1H, m),
7,00 (2H, d),
8,00 (2H, d) (olej),

xviii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.148),

$M^+ = 269$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50–2,65 (2H, m),
3,40 (2H, t),
4,30 (1H, m),
7,90 (2H, d),
8,80 (2H, d) (olej).

Příklad XII.3

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-fenyl-1,3,4-oxadiazolu (sloučenina XII.4).

K roztoku sloučeniny XII.3 (1 g) v bezvodém dichlormethanu se za míchání a při teplotě 0 °C přidá kyselina 3-chlorperbenzoová (1,3 g 50% sušiny, 1 ekvivalent). Reakční směs se potom ponechá ohřát na okolní teplotu, načež se při této teplotě 3 hodiny míchá a potom se ponechá v klidu přes noc. Analýza vzorku reakční směsi provedená chromatografií na tenké vrstvě ukazuje, že došlo ke spotřebě veškeré výchozí látky. Reakční směs se zfiltruje a filtrát se rozdělí mezi dichlormethan a roztok hydrogenuhličitanu sodného. Vodná vrstva se extrahuje dichlormethanem a sloučené organické fáze se vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku se získá žlutý olej, který se přečistí mžikovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 25% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina XII.4.

Výtěžek: 0,474 g,
 $M^+ = 284$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,67 (2H, m),
3,52 (2H, m),
4,32 (1H, m),
7,50 (3H, m),
8,12 (2H, d) (olej).

Výše uvedeným postupem se za použití příslušného thioesteru připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-(4-methoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.14),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45–2,70 (2H, m),
3,30–3,50 (2H, m),
3,80 (3H, s),
4,25 (1H, m),
4,25 (2H, s),
6,90 (2H, d),
7,25 (2H, d) (olej).

ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-pentyl-1,3,4-oxadiazol (Sloučenina XII.26),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

- delta – 0,95 (3H, t),
1,30–1,40 (4H, m),
1,80–1,90 (2h, m),
2,50–2,75 (2H, m),
2,95 (2H, t),
3,35–3,55 (2H, m),
4,30 (1H, m) (olej),
- 5
- iii) 5-butyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.29),
10
- ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 1,00 (3H, t),
1,40–1,50 (2H, m),
1,80–1,90 (2H, m),
15 2,50–2,75 (2H, m),
3,00 (2H, t),
3,35–3,55 (2H, m),
4,30 (1H, m) (olej),
- 20 iv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-propyl-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.32),
- ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 1,05 (3H, t),
1,80–1,95 (2H, m),
25 2,50–2,75 (2H, m),
2,95 (2H, t),
3,35–3,55 (2H, m),
4,30 (1H, m) (olej),
- 30 v) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-(2-methylfenyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.129),
- ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 2,55–2,80 (2H, m),
35 2,70 (3H, s),
3,40–3,60 (2H, m),
4,30 (1H, m),
7,30–7,40 (1H, m),
7,45–7,50 (1H, m),
40 8,00 (1H, d) (olej),
- vi) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-(4-nitrofenyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.142),
- ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 2,55–2,80 (2H, m),
45 3,45–3,70 (2H, m),
4,35 (1H, m),
8,35 (2H, d),
8,45 (2H, d) (olej),
- 50 vii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-(4-methoxyfenyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.145),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50–2,80 (2H, m),
 3,40–3,60 (2H, m),
 3,90 (3H, s),
 4,30 (1H, m),
 7,05 (2H, d),
 8,05 (2H, d) (olej).

Výše popsanou obecnou metodou, avšak za použití 2 ekvivalentů kyseliny 3-chlorperbenzoové jako oxidačního činidla se z příslušného thioetheru připraví následující sloučeniny:

viii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-fenyl-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.5),

$M^+ = 300$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,71 (2H, m),
 3,67 (2H, m),
 4,33 (1H, m),
 7,52–7,70 (3H, m),
 8,25 (2H, d),

teplota tání: 104 až 106 °C,

ix) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-isopropyl-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.9),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 1,50 (6H, d),
 2,60–2,70 (2H, m),
 3,20–3,40 (1H, m),
 3,60 (2H, t),
 4,30 (1H, m),
 (gumovitý produkt),

x) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-nitrobenzyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.13),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,60–2,70 (2H, m),
 3,60 (2H, t),
 4,30 (1H, s),
 4,40 (2H, s),
 7,55 (2H, d),
 8,25 (2H, d) (olej),

ix) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-methoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.15),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,60–2,70 (2H, m),
 3,65 (2H, t),
 3,80 (3H, s),
 4,20 (1H, m),
 4,25 (2H, s),
 6,90 (2H, d),
 7,25 (2H, d),

teplota tání: 60 až 63 °C,

xii) 5-benzyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.19),

5 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,60 (2H, m),
3,60 (2H, t),
4,25 (1H, m),
4,30 (2H, s),
10 7,25–7,40 (5H, m), (olej),

xiii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-pentyl-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.27),

15 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 0,95 (3H, t),
1,30–1,45 (4H, m),
1,80–1,90 (2H, m),
2,60–2,70 (2H, m),
3,00 (2H, t),
20 3,60 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej),

xiv) 5-butyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.30),

25 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,00 (3H, t),
1,40–1,50 (2H, m),
1,80–1,90 (2H, m),
2,60–2,70 (2H, m),
30 3,00 (2H, t),
3,60 (2H, t),
4,30 (1H, m), (olej),

xv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-propyl-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.33),

35 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,10 (3H, t),
1,85–2,00 (2H, m),
2,60–2,70 (2H, m),
40 2,95 (2H, t),
3,60 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej),

xvi) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-methyl-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.51),

45 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,20–2,30 (2H, m),
2,30 (3H, s),
3,60 (2H, t),
50 4,30 (1H, m) (olej),

xviii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(2-methylfenyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.130),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,70–2,80 (2H, m),
2,75 (3H, s),
3,70 (2H, t),
4,30 (1H, m),
7,40 (1H, d),
7,50 (1H, d),

teplota tání 90 až 93 °C,

xviii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsufonyl)-5-(4-nitrofenyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.143),
M⁺ = 345,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,70–2,80 (2H, m).
3,70 (2H, t),
4,35 (1H, m),
8,35 (2H, d),
8,45 (2H, d) (olej),

xix) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-methoxyfenyl)-1,3,4-oxadiazol (sloučenina XII.146),

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,70–2,80 (2H, m),
3,65 (2H, t),
3,90 (3H, s),
4,30 (1H, m),
7,05 (2H, d),
8,10 (2H, d),

teplota tání: 60 °C.

Příklad XIII.1

Tento příklad ilustruje obecný postup pro přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-substitovaných 1,3,4-thiazolů z odpovídajících thiadiazol-3(3H)-thionů, které jsou známými sloučeninami. Tento reakční mechanismus je ilustrován přípravou 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-methylamino-1,3,4-thiadiazolu (sloučenina XIII.70) z odpovídajícího thionu a 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonátu. Mohou být použita i jiná alkylační činidla, například 4-brom-1,1-difluorbut-1-en.

Příprava sloučeniny XIII.70

K roztoku 5-methylamino-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thionu (0,393 g) v acetonu (10 cm³) se přidá uhličitán draselný (0,369 g) a 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonát (0,7 g) a směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin, přičemž po uplynutí této doby analýza vzorku reakční směsi provedená plynovou chromatografií ukazuje, že došlo ke spotřebě veškeré výchozí látky. Reakční směs se potom zfiltruje přes pomocný filtrační prostředek hi-flo a vrstva tohoto prostředku se potom důkladně promyje diethyletherem. Filtrát se nalije do etheru a vody a vrstvy se oddělí. Vodná vrstva se dvakrát extrahuje etherem a sloučené organické fáze se vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku se získá hnědý

olej, který se přečistí mžikovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu, přičemž se izoluje sloučenina XIII.70.

Výtěžek: 0,273 g

5 $M^+ = 237$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,43 (2H, m),
3,04 (3H, s),
3,15 (2H, t),
10 4,29 (1H, m),
5,36 (1H, šir. s),

teplota tání: 52,5 až 53,5 °C.

15 Výše uvedenou obecnou metodou se za použití příslušných merkaptotiadiazolů a v některých případech 4-brom-1,1-difluorbut-1-enu jako alkylačního činidla se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

20 i) 5-cyklopropyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.6),

$M^+ = 248$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,10–1,30 (4H, m),
2,30–2,40 (1H, m),
25 2,45–2,55 (2H, m),
3,30 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej),

30 ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-fenyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.9),

$M^+ = 284$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50–2,65 (2H, m),
3,40 (2H, t),
35 4,50 (1H, m),
7,40–7,50 (3H, m),
7,85–7,95 (2H, m),

teplota tání: 39 °C,

40 iii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-isopropyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.16),

$M^+ = 250$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,40 (3H, s),
45 1,45 (3H, s),
2,45–2,60 (2H, m),
3,35 (2H, t),
3,35–3,50 (1H, m),
4,30 (1H, m) (olej),

50

iv) 5-benzyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.20),

$M^+ = 298$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45–2,55 (2H, m),
 3,30 (2H, t),
 4,30 (1H, m),
 4,40 (2H, s),
 7,25–7,40 (5H, m) (olej),

v) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-methyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.40),

$M^+ = 222$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,50 (2H, m),
 2,73 (3H, s),
 3,35 (2H, t),
 4,29 (1H, m) (olej),

vi) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol-5-karboxamid (sloučenina XIII.45),

$M^+ = 151$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,50–2,60 (2H, m),
 3,45 (2H, t),
 4,30 (1H, m),
 6,80 (1H, šir. s),
 7,15 (1H, šir. s),

teplota tání: 168 °C,

vii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.63),

$M^+ = 208$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,45 (2H, m),
 3,20 (2H, t),
 4,30 (1H, m),
 5,20 (2H, šir. s)

teplota tání: 138 °C,

ix) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-(3-trifluormethylbenzylthio)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.110),

$M^+ = 304$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,51 (2H, m),
 3,31 (2H, t),
 4,27 (1H, m),
 4,56 (2H, s),
 7,42–7,70 (4H, m) (olej),

x) 5-cyklopropylmethylthio-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.114),

$M^+ = 294$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 0,35 (2H, m),
1,25 (1H, m),
2,50 (2H, m),
3,25 (2H, d),
3,30 (2H, t),
4,25 (1H, m) (olej),

xi) 2,5-bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol sloučenina XIII.117),

$M^+ = 330$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 2,51 (4H, m),
3,32 (4H, t),
4,29 (2H, m) (olej),

xii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.119),

$M^+ = 254$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 2,51 (2H, m),
2,77 (3H, s),
3,31 (2H, t),
4,20 (1H, m) (olej),

xiii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-(sulfonamidofenyl)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.143),

$M^+ = 363$,
 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:
delta – 2,55–2,65 (2H, m),
3,50 (2H, t),
4,30 (1H, m),
4,95 (2H, šir. s),
8,05 (4H, m),

teplota tání: 154 °C.

Příklad XIII.2

Tento příklad ilustruje obecný postup pro přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-substituovaných 1,3,4-thiadiazolů z 2-amino-5-substituovaných thiadiazolů. Tento postup je ilustrován přípravou 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-ethyl-1,3,4-thiadiazolu (sloučenina XIII.27) z 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazolu.

Příprava sloučenin XIII.27

Roztok 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazolu (0,786 g) a di-4,4-difluorbut-3-enyldisulfidu (1,5 g) v dichlormethanu (25 cm³) se míchá a chladí na lázni ledu a vody. Přidá se terc.butylnitrit (1,2 g), ledová lázeň se odstaví a reakční směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 1,3 hodiny. Reakční směs se potom nalije do směsi diethyletheru a vody a vrstvy se oddělí. Vodná vrstva se extrahuje etherem a sloučené organické fáze se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Přechlazením

sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 2:8 se izoluje sloučenina XIII.27.

Výtěžek: 0,959 g,

5 $M^+ = 236$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

10 delta – 1,40 (3H, t),
2,45–2,60 (2H, m),
3,10 (2H, q),
3,35 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej).

Výše uvedeným postupem se za použití příslušných meziproduktů připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

15

i) 5-brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.1),

$M^+ = 286$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20 delta – 2,45–2,60 (2H, m),
3,40 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej),

ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-terc.butyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.3),

25

$M^+ = 264$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

30 delta – 1,48 (9H, s),
2,45–2,60 (2H, m),
3,35 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej)

iii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.14),

35

$M^+ = 276$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

40 delta – 2,50–2,60 (2H, m),
3,45 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej).

Příklad XIII.3

45 Tento příklad ilustruje přípravu 2,5-bis-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazolu (sloučenina XIII.133) za použití kyseliny 3-thiadiazolu (sloučenina XIII.133) za použití kyseliny 3-chlorperbenzoové jako oxidačního činidla.

50 Roztok sloučeniny XIII.117 (0,49 g) v dichlormethanu (30 cm³) se chladí v methanolu na ledové lázni na teplotu asi -10 °C, načež se přidá kyselina 3-chlorperbenzoová (1 g 50% sušiny, 2 ekvivalenty) a reakční směs se ponechá postupně za míchání ohřát na okolní teplotu, načež se míchá při této teplotě po dobu 7 hodin a potom se ponechá v klidu po dobu 18 hodin. Směs se potom nalije do roztoku hydrogenuhličitanu sodného a produkt se extrahuje diethyletherem. Sloučené organické fáze se promyje roztokem hydrogenuhličitanu sodného a vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku se získá světležlutá kapalina, která se

přečistí mžikovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 30% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina XIII.133.

Výtěžek: 0,168 g,

5 $M^+ = 362$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,58 (4H, m),
3,36 (4H, m),
4,26 (2H, m),

10

teplota tání: 46 až 48 °C.

Výše popsaným obecným postupem se za použití příslušného počtu ekvivalentů kyseliny 3-chlorperbenzoové připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

15

i) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfynyl)-5-fenyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.10),

$M^+ = 300$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20

delta – 2,40–2,80 (2H, m),
3,30–3,40 (2H, m),
4,30 (1H, m),
7,45–7,60 (3H, m),
7,95–8,00 (2H, m),

25

teplota tání: 67 °C,

ii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-fenyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.11),

30

$M^+ = 316$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,60–2,75 (2H, m),
3,65 (2H, t),
4,30 (1H, t),
7,45–7,65 (3H, m),
7,95–8,05 (2H, m),

35

teplota tání: 80 °C,

40 iii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfynyl)-5-methyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.41),

$M^+ = 238$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

45

delta – 2,35–2,55 (1H, m),
2,55–2,75 (1H, m),
2,90 (3H, s),
3,20–3,40 (2H, m),
4,30 (1H, m) (olej),

50

iv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-methyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.42),

$M^+ = 255$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,55–2,70 (2H, m),
2,95 (3H, s),
3,60 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej),

5

v) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.64),

$M^+ = 225$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

10

delta – 2,35–2,50 (1H, m),
2,60–2,75 (1H, m),
3,25–3,45 (2H, m),
4,30 (1H, m),
9,35 (1H, s) (olej),

15

vi) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.65),

$MH^+ = 241$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20

delta – 2,60–2,70 (2H, m),
3,70 (2H, t),
4,30 (1H, m),
9,40 (1H, s) (olej),

25

vii) 2,5-bis-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.124),

$M^+ = 394$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

30

delta – 2,69 (4H, m),
3,70 (4H, t),
4,30 (2H, m),

teplota tání: 88 až 91 °C,

35

viii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.134),

$M^+ = 378$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

40

delta – 2,38–2,55 (1H, m),
2,60–2,79 (3H, m),
3,38 (2H, m),
3,62–3,74 (2H, m),
4,19–4,39 (2H, m),

45

teplota tání: 45 až 47 °C.

Výše uvedeným obecným postupem, avšak za použití příslušného počtu ekvivalentů magnesiummonoperoxyftalátu jako oxidačního činidla se připraví následující sloučeniny podle
50 vynálezu:

ix) 5-brom-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.2),

$MH^+ = 319$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,60–2,70 (2H, m),
3,65 (2H, t),
4,30 (1H, m) (olej),

5

x) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-terc.butyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.4),

MH⁺ = 297,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

10

delta – 1,55 (9H, s),
2,60–2,70 (2H, m),
3,65 (2H, t),
4,30 (1H, m),

15

teplota tání: 37 °C,

xi) 5-cyklopropyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.7,

MH⁺ = 281,

20

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,25–1,45 (4H, m),
2,40–2,55 (1H, m),
2,55–2,65 (2H, m),
3,60 (2H, t),
4,30 (1H, m),
(gumovitý produkt),

25

xii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.15),

30

M-SO₂H⁺ = 243,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,60–2,75 (2H, m),
3,75 (2H, t),
4,20–4,40 (1H, m),
(gumovitý produkt),

35

xiii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-isopropyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.17),

M⁺ = 283,

40

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,50 (3H, s),
1,55 (3H, s),
2,60–2,70 (2H, m),
3,50–3,70 (3H, m),
4,30 (1H, m),

45

teplota tání: 43 °C,

xiv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-ethyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.28),

50

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,50 (3H, t),
2,40–2,50 (1H, m),
3,20 (2H, q),
3,25–3,35 (2H, m),

4,25 (1H, m),
(gumovitý produkt),

xv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-ethyl-1,3,4-thiadiazol (sloučenina XIII.29),

$M^+ = 269$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,50 (3H, t),
2,60–2,70 (2H, m),
3,20 (2H, q),
3,65 (2H, t),
4,30 (1H, m)
(gumovitý produkt).

Příklad XIII.4

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-methoxy-1,3,4-thiadiazolu (sloučenina XIII.101) ze sloučeniny XIII.1.

K míchané suspenzi hydridu sodného (0,030 g) v toluenu (3 cm³) se přidá methanol (0,022 g), což způsobí kypění směsi. Po 10 minutovém míchání se přidá sloučenina XIII.1 (0,20 g) a reakční směs se míchá při okolní teplotě po dobu 18 hodin. Reakční směs se potom analyzuje plynovou chromatografií, načež se přidá další podíl hydridu sodného a methanol až do doby, kdy je uvedenou analýzou zjištěna úplná spotřeba výchozí látky. Reakční směs se potom nalije do vody a vrstvy se oddělí. Produkt se extrahuje diethyletherem a sloučené organické fáze se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá světležlutý olej. Přechištěním sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí etheru a hexanu v objemovém poměru 3:17 se izoluje sloučenina XIII.101.

Výtěžek: 0,069 g,

$M^+ = 238$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,40–2,55 (2H, m),
3,25 (2H, t),
4,20 (3H, s),
4,30 (1H, m) (olej).

Příklad XIV.1

Tento příklad ilustruje přípravu 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1-methyltetrazolu (sloučenina XIV.1).

Sodná sůl 5-merkpto-1-methyltetrazolu se alkyluje 4-brom-1,1-difluorbut-1-enem za použití postupu podle příkladu XIII.1, přičemž se získá sloučenina XIV.1.

$M^+ = 206$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,53 (2H, m),
3,38 (2H, t),
3,92 (3H, s),
4,28 (1H, m) (olej).

Příklad XVI.1

Tento příklad ilustruje přípravu 1-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-4-nitrobenzenu (sloučenina XV.1).

5

4-Nitrothiofenol (0,5 g), uhličitan draselný (0,448 g), 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzen-sulfonát (0,846 g) a jodid draselný (0,388 g) se za míchání na teplotu varu pod zpětným chladičem v acetonu (15 cm³) celkem po dobu 6 hodin, přičemž po uplynutí této doby nebyl chromatografií na tenké vrstvě prokázán v reakční směsi žádný výchozí tosylát. Reakční směs se
10 potom nalije do vody a extrahuje třemi podíly ethylacetátu. Sloučené organické fáze se třikrát promyjí 2M hydroxidem sodným a nasycenou vodnou solankou, načež se vysuší nad síranem hořečnatým. Po odstranění rozpouštědla odpařením se získá tmavěžlutý olej, který se přečistí mžikovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 5% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina XV.1.

15

Výtěžek: 0,474 g,

M⁺ = 245,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20

delta – 2,42 (2H, m),
3,09 (2H, t),
4,30 (1H, m),
7,35 (2H, d),
8,14 (2H, d) (olej).

25

Příklad XVI.1

Tento příklad ilustruje přípravu 2-chlor-4-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyridinu (sloučenina XVI.1).

30

K roztoku 4-amino-2-chlorpyridinu a bis-(4,4-difluorbut-3-enyl)disulfidu (1,9 g) v dichlormethanu (20 cm³) se za míchání a při teplotě 0 °C přidá terc. butylnitrit (0,442 g) v dichlormethanu (20 cm³), přičemž tento přídavek se provede po kapkách. Reakční směs se
35 míchá po dobu 4 hodin, načež se ponechá v klidu při okolní teplotě po dobu 18 hodin. Přidá se voda a produkt se extrahuje ethylacetátem. Sloučené organické fáze se promyjí nasycenou solankou, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá oranžovo-hnědý gumovitý produkt. Chromatografií na silikagelu (Sorbisil C30) za použití eluční soustavy tvořené 4% ethylacetátem v hexanu se izoluje sloučenina XVI.1.

40

Výtěžek: 0,134 g,

M⁺ = 235,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

45

delta – 2,35–2,46 (2H, m),
2,98–3,7 (2H, t),
4,18 (1H, m),
7,02 (1H, d),
7,11 (1H, d),
8,14–8,21 (1H, d) (olej).

50

Příklad XVI.2

Tento příklad ilustruje dvoustupňovou přípravu 4-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-2,3,5,6-tetrafluorpyridinu (sloučenina XVI.2).

Stupeň 1

Příprava sodné soli 2,3,5,6-tetrafluorpyridin-4-thiolu

- 5 4-Chlor-2,3,5,6-tetrafluorpyridin (2 g) a dihydrát hydrogensulfidu sodného se za míchání zahřívají v isopropanolu (40 cm³) na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin. Reakční směs se potom míchá při okolní teplotě po dobu 18 hodin. Vyloučený pevný podíl se oddělí filtrací, promyje diethyletherem a odstraní. Sloučené organické roztoky se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá 2,3,5,6-tetrafluorpyridin-4-thiol ve formě sodné soli (2,21 g), která se použije ve druhém reakčním stupni bez dalšího čištění.

Stupeň 2

15 Příprava sloučeniny XVI.2

- Meziprodukt ze stupně 1 (1,7 g), 4-brom-1,1-difluorbut-1-en (1,99 g) a uhličitan draselný (1,53 g) se míchají a zahřívají v acetonu (30 cm³) na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 18 hodin. Anorganická sraženina se odstraní filtrací a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá tmavohnědý olej. Chromatografií na silikagelu (Sorbsil C30) za použití hexanu jako elučního činidla se izoluje sloučenina XVI.2.

Výtěžek: 1,82 g,

$M^+ = 273$,

- 25 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,3–2,42 (2H, m),
 3,15–3,25 (2H, t),
 4,15–4,34 (1H, m) (olej).

- 30 Postupem podle stupně 2 se připraví následující sloučeniny podle vynálezu. Alkylačním činidlem je 4-brom-1,1-difluorbut-1-en nebo 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonát.

i) 4-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-pyridin (sloučenina XVI. 5),

35 $M^+ = 201$,

- ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 delta – 2,40 (2H, m),
 3,04 (2H, t),
 4,30 (1H, m),
 40 7,11 (2H, d),
 8,41 (2H, d) (olej),

z 4-merkaptopyridinu,

- 45 ii) 4,4-difluorbut-3-enyl-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-pyridin-3-karboxylát (sloučenina XVI.10),

$M^+ = 335$,

- ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
 50 delta – 2,43 (4H, m),
 3,22 (2H, t),
 4,29 (2H, m),
 4,36 (2H, t),
 7,09 (1H, dd),

8,20 (1H, dd),
8,57 (1H, dd) (olej),

5 z 2-merkaptopyridin-3-karboxylové kyseliny, přičemž se použije jodid draselný k převedení dvou ekvivalentů 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonátu na reakčnější 4-jod-1,1-difluorbut-1-en in situ v reakční směsi,

iii) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-trifluormethylpyridin (sloučenina XVI.11),

10 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,40 (2H, m),
3,25 (2H, t),
4,25 (1H, m),
7,25 (1H, dd),
15 7,45 (1H, dd),
8,40 (1H, d) (olej),

z 2-merkpto-5-trifluormethylpyridinu,

20 iv) 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyridin (sloučenina XVI.19),

$M^+ = 201$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25 delta – 2,40 (2H, m),
3,20 (2H, t),
4,30 (1H, m),
6,90 (1H, dd),
7,20 (1H, dd),
7,45 (1H, td),
30 8,40 (1H, dd) (olej),

v) 2-4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-nitropyridin (sloučenina XVI.21),

$M^+ = 246$,

35 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45 (2H, m),
3,30 (2H, t),
4,28 (1H, m),
7,30 (1H, d),
40 8,23 (1H, dd),
9,25 (1h, d) (olej),

z 2-merkpto-5-nitropyridinu.

45

Příklad XVI.3

Tento příklad uvádí obecný postup přípravy 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-substituovaných pyridinů. Tato metoda je ilustrována přípravou 5-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyridinu (sloučenina XVI.13) z 2,5-dichlorpyridinu.

50

K roztoku 2,5-dichlorpyridinu (1,48 g), v dimethylformamidu (20 cm³) se přidá dihydrát hydrogensulfidu sodného (0,672 g), což způsobí zabarvení směsi do modra a potom po zahřátí na 100 °C do zelena. Reakční směs se potom zahřívá po dobu 7 hodin, načež se ke směsi přidá 4-

brom-1,1-difluorbut-1-en (1,71 g) a uhličitán draselný (1,38 g). Reakční směs se potom zahřívá po dobu 2 hodin, načež se ponechá vychladnout. Reakční směs se nalije do diethyletheru a 2M kyseliny chlorovodíkové a vrstvy se oddělí. Vodná vrstva se extrahuje etherem. Sloučené organické fáze se potom promyjí 2M kyselinou chlorovodíkovou, vodou a solankou (střídavě
 5 třikrát každým), vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 2% diethyletherem v hexanu se izoluje sloučeniny XVI.13.

Výtěžek: 0,805 g,

10 $M^+ = 235$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,40 (2H, m),
 3,20 (2H, t),
 4,25 (1H, m),
 15 7,15 (1H, dd),
 7,45 (1H, dd),
 8,40 (1H, d) (olej).

Za použití výše uvedeného postupu se připraví následující sloučenina podle vynálezu:

20

i) 5-kyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyridin (sloučenina XVI.15),

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,40 (2H, m),
 25 3,25 (2H, t),
 4,25 (1H, m),
 7,25 (1H, dd),
 7,70 (1H, dd),
 8,65 (1H, d),

30

teplota tání: 34 °C.

Příklad XVI.4

35

Tento příklad uvádí obecný postup pro přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-substituovaných pyridinů z 2-chlor-3-substituovaných pyridinů a 4,4-difluorbut-3-enylisothiuroniumhydrobromidu. Tato metoda je ilustrována přípravou 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-3-nitropyridinu (sloučenina XVI.24) z 2-chlor-3-nitropyridinu.

40

K roztoku hydroxidu sodného (0,6 g) ve vodě (10 cm³) se přidá 4,4-difluorbut-3-enylisothiuroniumhydrobromid (1,24 g) a reakční směs se intenzivně míchá při okolní teplotě po dobu 20 minut. Přidá se roztok 2-chlor-3-nitropyridinu (0,795 g) v dichlormethanu (10 cm³), načež se k reakční směsi přidá ještě tetra-n-butylamoniumbromid (katalyzátor). Reakční směs se
 45 intenzivně míchá po dobu 3 hodin. Směs se potom zředí a vrstvy se oddělí. Organická vrstva se promyje solankou, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá žlutý olej. Sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití 15% diethyletheru v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina XVI.24.

50

Výtěžek: 0,847 g,

$M^+ = 246$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,40 (2H, m),
 3,25 (2H, t),

4,30 (1H, m),
 7,20 (1H, dd),
 8,50 (1H, dd),
 8,70 (1H, dd) (olej).

5

Za použití výše uvedeného postupu se připraví následující sloučenina podle vynálezu:

i) 3-kyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyridin (sloučenina XVI.8),

10

$M^+ = 226$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

15

delta – 2,40 (2H, m),
 3,30 (2H, t),
 4,25 (1H, m),
 7,10 (1H, dd),
 7,80 (1H, dd),
 8,55 (1H, dd) (olej).

20

Příklad XVI.5

Tento příklad ilustruje metodu vhodnou pro přípravu sloučenin podle vynálezu, při které se atom síry 4,4-difluorbut-3-enylthio-substituentu odpovídající neoxidované sloučeniny (připravené postupy podle předcházejících příkladů) oxiduje na sulfoxid (sulfinyl) nebo sulfon (sulfonyl).

25

Příprava sloučeniny XVI.3 ze sloučeniny XVI.2 za použití jednoho ekvivalentu oxidačního činidla

30

Sloučenina XVI.2 (0,8+8 g) se ochladí na teplotu 0 °C v dichlormethanu (30 cm³) se přidá se kyselina 3-chlorperbenzoová (0,99 g) v průběhu pěti minut. Směs se potom míchá při okolní teplotě po dobu 6 hodin, načež se ponechá v klidu po dobu 40 hodin. Reakční směs se nalije do nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a produkt se extrahuje dichlormethanem. Organická vrstva se promyje vodou a vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku se získá žlutý olej, který se chromatografuje na silikagelu (Sorbsil C30) za použití eluční soustavy tvořené 15% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje 4-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-2,3,5,6-tetrafluorpyridin.

35

Výtěžek: 0,711 g,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

40

delta – 2,45–2,8 (2H, m),
 3,15–3,3 (1H, m),
 3,5–3,65 (1H, m),
 4,2–4,4 (olej).

45

Příprava 5-kyano-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)pyridinu (sloučenina XVI.16) ze sloučeniny XVI.15 za použití dvou ekvivalentů oxidačního činidla

50

K míchanému roztoku sloučeniny XVI.15 (1,03 g) v dichlormethanu (30 cm³) se při teplotě 0 °C po částech přidá kyselina 3-chlorperbenzoová (3,14 g 50% sušiny). Reakční směs se potom ponechá ohřát na okolní teplotu, načež se při této teplotě míchá po dobu 4 hodin. Reakční směs se nalije do 2M vodného roztoku hydroxidu sodného a vrstvy se oddělí. Vodná vrstva se extrahuje dichlormethanem a sloučené organické vrstvy se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá žlutý olej, který v průběhu stání

krystalizuje. Sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 3:7, přičemž se izoluje sloučenina XVI.16.

Výtěžek: 0,785 g,

5 ¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,40 (2H, m),
3,25 (2H, t),
4,25 (1H, m),
7,25 (1H, dd),
10 7,70 (1H, dd),
8,65 (1H, d),

teplota tání: 34 °C.

Za použití výše uvedeného postupu se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

15

i) 4–(4,4–difluorbut–3–enylsulfonyl)pyridin (sloučenina XVI.6),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20

delta – 2,50 (2H, m),
3,20 (2H, t),
4,25 (1H, m),
7,80 (2H, d),
8,95 (2H, d) (olej),

25

ii) 2–(4,4–difluorbut–3–enylsulfonyl)–5–trifluormethylpyridin (sloučenina XVI.12),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

30

delta – 2,50 (2H, m),
3,50 (2H, t),
4,25 (1H, m),
8,25 (2H, d),
9,00 (1H, šir. s),

teplota tání: 60 °C,

35

iii) 2–(4,4–difluorbut–3–enylsulfonyl)pyridin (sloučenina XVI.20),

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

40

delta – 2,50 (2H, m),
3,50 (2H, t),
4,25 (1H, m),
7,55–7,50 (1H, m),
8,00 (1H, dt),
8,10 (1H, d),
45 8,75 (1H, d) (olej).

Příklad XVII.1

50

Tento příklad ilustruje dvoustupňovou přípravu 3–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–6–methylpyridazuinu (sloučenina XVII.1).

Stupeň 1

Příprava 3–merkpto–6–methylpyridazinu

5

3–Chlor–6–methylpyridazin (5 g) a thiomočovina (2,96 g) se za míchání zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem v ethanolu (50 cm³) po dobu 7,5 hodiny. Reakční směs se ochladí a odstaví na dobu 18 hodin. Vyloučená pevná sraženina se odfiltruje a promyje diethyletherem, přičemž se izoluje 3–merkpto–6–methylpyridazin, který se použije v následujícím reakčním stupni bez dalšího čištění.

10

Výtěžek: 2,3 g,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

15

delta – 2,40 (3H, s),
7,30 (1H, d),
7,63 (1H, d),
14,5–14,7 (1H, šir. s).

20 Stupeň 2

Příprava sloučeniny XVII.1

Směs produktu ze stupně 1 (0,337 g), 4,4–difluorbut–3–enyl–4–methylbenzensulfonátu (0,70 g), jodidu draselného (0,444 g) a uhličitanu draselného (0,369 g) se míchá a zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem v acetonu (20 cm³) po dobu 11 hodin. Anorganický podíl se odstraní filtrací a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Chromatografií tohoto produktu na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:4, se izoluje sloučenina XVII.1.

30

Výtěžek: 0,15 g

M⁺ = 216,¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

35

delta – 2,48 (2H, m),
2,62 (3H, s),
3,36 (2H, t),
4,20–4,40 (1H, m),
7,10 (1H, d),
7,21 (1H) (olej).

40

Za použití výše uvedeného postupu podle stupňů 1 a 2 a odpovídajících meziproduktů se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 3–(4,4–difluorbut–3–enylthio)–6–chlorpyridazin (sloučenina XVII.2),

45

M⁺ = 236,¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

50

delta – 2,50 (2H, m),
3,39 (2H, t),
4,20–4,40 (1H, m),
7,27 (2H, s) (olej),

z 3,6–dichlorpyridazin,

- ii) 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-6-methoxypyridazin (sloučenina XVII.3),

$$M^+ = 232,$$
¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

5	delta –	2,47 (2H, m), 3,31 (2H, t), 4,09 (3H, s), 4,20–4,40 (1H, m), 6,83 (1H, d), 7,20 (1H, d),
10		

teplota tání: 39,3 až 40,1 °C (pevný produkt)

z 3-chlor-6-methoxypyridazinu,

- iii) 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-6-fenylpyridazin (sloučenina XVII.4).

$$M^+ = 278,$$
¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20	delta –	2,54 (2H, m), 3,46 (2H, t), 4,25–4,42 (1H, m), 7,39 (1H, d), 7,51 (3H, m),
25		7,69 (1H, d), 8,05 (2H, m).

teplota tání: 91,7 až 92,1 °C (pevný produkt).

30 z 3-chlor-6-fenylpyridazinu,

- iv) 1-(4,4-difluorbut-3-enylthio)ftalazin (sloučenina XVII.7),

$$M^+ = 252,$$

35 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(CDCl₃) delta – 2,59 (2H, m),
3,55 (2H, t),
4,28–4,45 (1H, m).
7,89 (3H, m),
8,12 (1H, m),
9,25 (1H, s) (olej),

z 1(2H)-ftalazinthionu za použití postupu podle stupně 2 výše uvedeného postupu.

45

Příklad XVII.2

Tento příklad ilustruje přípravu sloučenin XVII.5 a XVII.6 ze sloučeniny XVII.4.

50 Sloučenina XVII.4 se míchá při okolní teplotě (0,5 g) v isopropanolu (20 cm³), načež se přidá hexahydrát kyseliny magnesiummonoperoxyftalové (0,89 g v 10 cm³ vody). Směs se potom míchá při okolní teplotě po dobu 20 hodin. Vyloučený pevný produkt se odfiltruje a promyje vodou. Filtrát se nalije do nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a další produkt se extrahuje ethylacetátem. Sloučené organické vrstvy se promyjí nasycenou solankou a

vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku se získá bělavý pevný produkt, který se sloučí s prvně vyloučeným produktem a sloučený produkt se chromatografuje na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 30% ethylacetátem v hexanu. Prvním izolovaným produktem je 3-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-6-fenylpyridazin (sloučenina XVII.6).

Výtěžek: 0,2 g,

$M^+ = 310$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

10	delta –	2,60 (2H, m),
		3,75 (2H, t),
		4,20–4,40 (1H, m),
		7,60 (3H, m),
		8,11 (1H, d),
15		8,15 (2H, m),
		8,22 (1H, d),

teplota tání: 141,7 až 144,3 °C (pevný produkt).

20 Další elucí se získá 3-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-6-fenylpyridazin (sloučenina XVII.5).

Výtěžek: 0,25 g,

$M^+ = 294$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25	delta –	2,40 až 2,65 (2H, m),
		3,20–3,40 (2H, m),
		4,18–4,32 (1H, m),
		7,59 (3H, m),
		8,11 (1H, d),
30		8,15 (2H, m),
		8,21 (1H, d),

teplota tání: 133 až 134 °C.

35 Příklad XVIII.1

Tento příklad ilustruje třístupňovou přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)chinoxalinu (sloučenina XVIII.1).

40 Stupeň 1

Příprava chinoxalin-2-thionu

2-Chinoxalinol (10 g), sulfid fosforečný (16,72 g) a pyridin (200 cm³) se za míchání zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 7 hodin. Reakční směs se potom ponechá vychladnout a podstatný podíl pyridinu se odstraní odpařením za sníženého tlaku. Zbytek po odpaření se rozdělí mezi ethylacetát a vodu a organická vrstva se oddělí. Vodná vrstva se extrahuje třemi dalšími podíly ethylacetátu a sloučené organické fáze se promyjí nasycenou vodnou solankou, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olejovitý pevný produkt, který se rozetře s horkým ethylacetátem a hexanem v objemovém poměru 1:1 za účelem rozpuštění produktu a získání nerozpuštěného zbytku. Rozpouštědlo se odstraní za sníženého tlaku, přičemž se získá oranžový pevný produkt, jehož část se použije v následujícím stupni 2 bez dalšího čištění.

Stupeň 2

Příprava 2-(4-brom-4,4-difluorbutylthio)chinoxalinu

- 5 Směs produktu ze stupně 1 (1g), 4-brom-4,4-difluorbutylmethansulfonátu (1,65 g) a uhličitanu draselného (0,852 g) se míchají v acetonu (30 cm³) při okolní teplotě po dobu 7 hodin. Anorganické podíly se odstraní filtrací a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:4 se izoluje 2-(4-brom-4,4-difluorbutylthio)chinoxalin.

10 Výtěžek: 1,375 g,

$M^+ = 332$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

- 15 delta – 2,19 (2H, m),
2,50–2,70 (2H, m)
3,43 (2H, t),
7,60–7,73 (2H, m),
7,93 (1H, dd)
8,03 (1H, dd),
20 8,60 (1H, s) (olej).

Stupeň 3

25 Příprava sloučeniny XVIII.1

- 1,8-Diazabicyklu/5.4.0/undec-7-en (DBU) (1,14 cm³ a produkt ze stupně 2 (1,275 g) se za míchání v toluenu (30 cm³) zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 5 hodin. Směs se ochladí, přebytek ethylacetátu a 2M vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové se přidají k reakční směsi a organická fáze se oddělí. Vodná fáze se extrahuje ethylacetátem a sloučené organické fáze se promyjí nasycenou solankou, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené ethylacetátem a hexanem v objemovém poměru 1:4 se izoluje sloučenina XVIII.1.

35 Výtěžek: 0,65 g,

$M^+ = 252$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

- 40 delta – 2,51 (2H, m),
3,39 (2H, t),
4,30–4,40 (1H, m)
7,60–7,75 (2H, m),
7,90 (1H, dd)
8,03 (1H, dd),
45 8,60 (1H, s) (olej).

Za použití postupu podle stupňů 2 a 3 a odpovídajícího meziprojektu se připraví následující sloučenina podle vynálezu:

- 50 i) 6-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)chinoxalin (sloučenina XVIII.4),
 $M^+ = 286$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

- delta – 2,50 (2H, m),
3,35 (2H,t),

4,20–4,40 (1H, m),
 7,65 (1H, dd),
 7,86 (1H, d),
 8,01 (1H, d),
 8,59 (1H, s) (olej),

z 6-chlorchinoxalin-2-thionu přes 2-(4-brom-4,4-difluorbutylthio)-6-chlorchinoxalin,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,08–2,21 (2H, m),
 2,48–2,68 (2H, m).
 3,40 (2H, t),
 7,65 (1H, dd),
 7,88 (1H, d),
 8,00 (1H, d),
 8,60 (1H, s) (olej).

Příklad XVIII.2

Tento příklad ilustruje dvoustupňovou přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyrazinu (sloučenina XVIII.7).

Stupeň 1

Příprava 2-merkaptopyrazinu

2-Chlorpyrazin (5 g) a thiomočovina (3,32 g) se za míchání v methanolu (50 cm³) zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 8 hodin. Reakční směs se potom ochladí a ethanol se odstraní odpařením za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý gumovitý produkt (8,31 g), který se míchá s 2M vodným roztokem hydroxidu sodného (50 cm³) po dobu 16 hodin. Vyloučený pevný podíl se odfiltruje a promyje vodou a acetonem a vysuší za vakua. Tím se získá žlutý pevný produkt.

Výtěžek: 0,72 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 7,69 (1H, d),
 7,89 (1H, d),
 8,6 (1H, s).

Tento produkt se použije ve druhém stupni bez dalšího čištění.

Stupeň 2

Příprava sloučeniny XVIII.7

Produkt ze stupně 1 (0,213 g), 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonát (0,5 g), uhličitán draselný (0,263 g) a jodid draselný (0,317 g) se smísí v acetonu (10 cm³) a zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem, načež se reakční směs ponechá přes víkend vychladnout. Vyloučená sraženina se odstraní filtrací a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:4 se izoluje sloučenina XVIII.7.

Výtěžek: 0,3 g,

M⁺ = 202,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,40 (2H, m),
3,21 (2H, t),
4,20–4,40 (1H, m),
8,20 (1H, d),
8,38 (1H, s) (olej).

Příklad XVIII.3

Tento příklad ilustruje dvoustupňovou přípravu 3–chlor–2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)pyrazinu (sloučenina XVIII.10).

Stupeň 1

Příprava 2–chlor–3–merkaptopyrazinu a 2,3–dimerkaptopyrazinu

2,3–Dichlorpyrazin (1 g) a dihydrát hydrogensulfidu sodného (2,5 g) se sloučí v isopropanolu (20 cm³) a získaná směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny. Reakční směs se potom ochladí a ponechá v klidu po dobu 36 hodin. Vyloučený žlutý pevný produkt se izoluje filtrací, promyje diethyletherem a vysuší za vakua. Filtrát se vylíje. Pevný podíl se rozpustí v horkém ethanolu, přičemž se po ochlazení vyloučí malé množství hydrogensulfidu sodného, které se odstraní filtrací. Zbývající ethanolový roztok se zředí diethyletherem, přičemž se vyloučí žlutá sraženina, která byla identifikována jako dvojsodná sůl 2,3–dimerkaptopyrazinu.

Výtěžek: 0,3 g,

MH⁺ (FAB) = 188,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(DMSO–d₆) delta – 7,35 (1H, d),
7,50 (1H, d).

Odpařením matečného louhu se získá žlutý pevný podíl, který je identifikován jako sodná sůl 2–chlor–3–merkaptopyrazinu.

Výtěžek: 0,8 g,

M⁺ (FAB) = 145,

¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(DMSO–d₆) delta – 7,35 (1H, d),
7,80 (1H, d).

Stupeň 2

Příprava 3–chlor–2–(4,4–difluorbut–3–enylthio)pyrazinu

Mono–thiolátový produkt ze stupně 1 (0,8 g), 4,4–difluorbut–3–enyl–4–methylbenzensulfonát (1,24 g) a uhličitan draselný (0,655 g) se smísí v acetonu (25 cm³) obsahujícím dimethylformamid (5 cm³) a tato směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 15 hodin, načež se ponechá vychladnout. Vyloučená sraženina se odstraní filtrací a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a ethylacetátu v objemovém poměru 95:5 se izoluje sloučenina XVIII.10.

Výtěžek: 0,45 g,

$M^+ = 236$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

5	delta –	2,41 (2H, m),
		3,20 (2H, t),
		4,20–4,40 (1H, m),
		8,05 (1H, d),
		8,30 (1H, d) (olej).

10 Tento produkt obsahuje podle výsledků analýzy provedené plynovou chromatografií 5 % sloučeniny XVIII.13 jako nečistoty.

15 Sloučenina XVIII.13 se získá v čistém stavu zpracováním bis-thiolovaného produktu ze stupně 1 výše uvedeného příkladu dvěma ekvivalenty 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonátu za stejných podmínek, jaké byly uvedeny ve stupni 2 tohoto příkladu. Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí hexanu a ethylacetátu v objemovém poměru 4:1 se izoluje 2,3-bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyrazin.

$M^+ = 324$.

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20	delta –	2,40 (4H, m),
		3,22 (4H, t),
		4,20–4,40 (2H, m),
		8,07 (2H, s) (olej).

25 Za použití výše uvedeného postupu se připraví následující sloučenina podle vynálezu:

i) 6-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)pyrazin (sloučenina XVIII.14),

$M^+ = 236$,

30 ^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

35	delta –	2,42 (2H, m),
		3,21 (2H, t),
		4,20–4,40 (1H,),
		8,20 (1H, s),
		8,35 (1H, s) (olej),

z 2,6-dichlorpyrazinu.

40 Příklad XVIII.4

Tento příklad ilustruje přípravu sloučenin XVIII.2 a XVIII.3 ze sloučeniny XVIII.1

45 Sloučenina XVIII.1 (0,25 g) se míchá při okolní teplotě v ethanolu (10 cm³), načež se v průběhu 5 minut přidá hexahydrát kyseliny magnesiummonoperoxyftalové (0,589 g v 5 cm³ vody). Po 30 minutách se směs zahřívá na teplotu 70 °C po dobu jedné hodiny. Reakční směs se ochladí, nalije do nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a produkty se extrahují ethylacetátem. Organická vrstva se promyje vodou a vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku se získá bělavý pevný produkt (0,15 g), který se
50 chromatografuje na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 10% ethylacetátem v hexanu. Hlavním izolovaným produktem je 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)chinoxalin (sloučenina XVIII.3).

Výtěžek: 0,1 g,

teplota tání 86,5 až 87,5 °C,

$$M^+ = 284,$$
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

5

delta – 2,61 (2H, m),
3,62 (2H, t),
4,20–4,40 (1H, m),
8,00 (2H, m),
8,25 (2H, m),
9,51 (1H, s).

10

Pomocí analýzy provedené chromatografií na tenké vrstvě byla prokázána přítomnost látky s nižším R_f , kterou je 2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfenyl)chinoxalin (sloučenina XVIII.2, v surovém reakčním produktu, přičemž však tato látka nebyla izolována v čistém stavu.

15 Za použití výše uvedeného postupu byly připraveny následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 6-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)pyrazin (sloučenina XVIII.15),

20

$$M^+ = 253.$$
¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,30–2,70 (2H, m),
3,00–3,30 (2H, m),
4,19–4,35 (1H, m),
8,70 (1H, s),
9,10 (1H, s) (olej),

25

ze sloučeniny XVIII.14,

ii) 6-chlor-2-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)pyrazin (sloučenina XVIII.16),

30

$$M^+ = 268.$$
¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,55 (2H, m),
3,50 (2H, t),
4,20–4,35 (1H, m),
8,90 (1H, s),
9,19 (1H, s) (olej).

35

ze sloučeniny XVIII.14.

40

Příklad XIX.1

45 Tento příklad ilustruje třístupňovou přípravu 4-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,3-benzotriazinu (sloučenina XIX.1).

Stupeň 1

Příprava 4-merkapt-1,2,3-benzotriazinu

50

2-Aminobenzonitril (5 g) se míchá v pyridinu (30 cm³) načež se přidá triethylamin (6 cm³) a získanou směsí se probublává po dobu 4 hodin sirovodík. Směs se potom nalije do vody (20 cm³) a olej, který se vyloučí po protřepání, se oddělí a vysuší azeotropní destilací s ethanolem a toluenem. Tím se získá žlutý pevný produkt (2-aminothiobenzamid, 3 g), který se míchá ve 2M

kyselině chlorovodíkové (30 cm³) při teplotě 0 °C. Potom se po kapkách přidá dusitan sodný (1,65 g) ve vodě (10 cm³) a reakční směs se míchá za chladu po dobu jedné hodiny, načež se ponechá ohřát na okolní teplotu a míchá po dobu další jedné hodiny. Vyloučený pevný podíl se odfiltruje, promyje vodou a vysuší promýváním diethyletherem, přičemž se získá hnědý pevný produkt.

Výtěžek: 2,15 g.

Stupeň 2

Příprava 4-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,3-benzotriazin

Produkt ze stupně 1 (1 g), 4-brom-4,4-difluorbutylmethansulfonát (1,65 g) a uhlíčan draselný (0,852 g) se míchají v acetonu (30 cm³) při okolní teplotě po dobu 36 hodin. Anorganické podíly se odstraní filtrací a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu se izolují dva žluté oleje (asi 0,5 g). Prvně eluovaný olej je identifikován jako N-alkylovaný produkt a produktem eluovaným jako druhý je požadovaný S-alkylovaný meziprodukt, tj. 4-(4-brom-4,4-difluorbutylthio)-1,2,3-benzotriazin.

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,18–2,31 (2H, m),
2,58–2,71 (2H, m),
3,63 (2H, t),
7,95 (1H, t),
8,09 (2H, m),
8,40 (1H, d).

Stupeň 3

příprava sloučeniny XIX.1

1,8-Diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (0,45 cm³) a produkt ze stupně 2 0,5 g se míchají v toluenu (15 cm³) a zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 6 hodin. Reakční směs se ochladí, načež se přidá přebytek ethylacetátu a 2M vodný roztok kyseliny chlorovodíkové a organické fáze se oddělí. Vodná fáze se extrahuje ethylacetátem a sloučené organické fáze se promyjí nasycenou solankou, vysuší nad bezvodým síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá žlutý olej. Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu se izoluje sloučenina XIX.1.

Výtěžek: 0,25 g,

MH⁺ = 254,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,60 (2H, m),
3,60 (2H, t),
4,30–4,40 (1H, m),
7,93 (1H, t),
8,09 (2H, m),
8,39 (1H, d) (olej).

Příklad XX.1

V rámci tohoto příkladu jsou popsány dvě metody (A a B) přípravy merkapto-1,2,4-triazinů potřebných jako meziprodukty pro přípravu sloučenin podle vynálezu.

Metoda A

Obecná syntéza 3-merkapto-1,2,4-triazinů spočívá v reakci thiosemikarbazidu s 1,2-dikarbonylovou sloučeninou. Tento reakční mechanismus je ilustrován přípravou 3-merkapto-5-methyl-1,2,4-triazinu.

K suspenzi thiosemikarbazidu (8 g) ve vodě (100 cm³) se přidá roztok hydrogenuhličitanu sodného (8 g) ve vodě (100 cm³). Získaný roztok se ochladí na teplotu nižší než 5 °C a k tomuto roztoku se přidá aldehyd kyseliny pyrohroznové (40 % (hmotn.) roztok ve vodě, 20 cm³). Získaný roztok se udržuje na teplotě 5 °C po dobu 18 hodin, načež se promyje chloroformem (10 x 50 cm³). Hodnota pH vodné vrstvy se nastaví na 2 koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Rezultující sraženina se odfiltruje, promyje hojným množstvím vody a vysuší, přičemž se získá oranžový pevný produkt, který je 3-merkapto-5-methyl-1,2,4-triazin, který se použije v následujících reakčních stupních bez dalšího čištění.

Výše uvedeným postupem se připraví následující meziproduktové merkaptotriaziny. V některých případech může být jako rozpouštědlo použit ethanol namísto vody. Výchozí látky jsou komerčně dostupnými sloučeninami.

i) 3-merkapto-1,2,4-triazin z glyoxalu,

ii) 3-merkapto-5-propyl-6-methyl-1,2,4-triazin z hexan-2,3-dionu,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 0,98 (3H, t),
1,54–1,68 (2H, m).
2,08 (3H, t),
3,04 (2H, t),
8,2 (1H, šir. s),

iii) 3-merkapto-5-fenyl-6-methyl-1,2,4-triazin z 1-fenylpropan-1,2-dionu.

Metoda B

Alternativní metoda pro přípravu merkapto-1,2,4-triazinů zahrnuje reakci odpovídajícího hydroxytriazinu (který může existovat v různých tautomerních formách) s thiolačním činidlem, jakým je sulfid fosforečný. Tento reakční mechanismus je ilustrován přípravou 1,2,4-triazin-3,5-(2H,4H)-dithionu z 1,2,4-triazin-3,5-(2H,4H)-dionu (6-azauracil).

6-Azauracil (2H), sulfid fosforečný (15,72 g) a pyridin (50 cm³) se za míchání zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 56 hodin. Reakční směs se potom ponechá vychladnout a podstatný podíl pyridinu se odstraní odpařením za sníženého tlaku. Zbytek se rozmíchá s diethyletherem a vodou a organická vrstva se oddělí. Vodná vrstva se extrahuje třemi dalšími podíly diethyletheru a sloučené organické fáze se promyjí nasycenou vodnou solankou, vysuší nad síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej, který se chromatografuje na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:5. Izoluje se oranžový pevný produkt, který se použije bez dalšího čištění.

Výtěžek: 1 g,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(DMSO-d₆)

delta – 7,95 (1H, s),

13,8–14,1 (1H, šir. s),

14,3–14,6 (1H, šir. s).

V podstatě stejným postupem se připraví 3-merkapt-1,2,4-benzotriazin z 3-hydroxy-1,2,4-benzotriazinu a 6-methyl-1,2,3-triazin-5(4H)-thio z 6-methyl-1,2,3-triazin-5(4H)-onu.

Příklad XX.2

Tento příklad ilustruje přípravu sloučeniny podle vynálezu, které obsahují 1,2,4-triazin substituovaný 4,4-difluorbut-3-enylthio-skupinou v poloze 3, 5 nebo 6, z odpovídajícím způsobem substituovaného merkaptotriazinu a příslušného difluorbut-1-enového alkylačního činidla. Tento reakční mechanismus je demonstrován následující přípravou 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-hydroxy-1,2,4-triazinu (sloučenina XX.227) z 6-aza-2-thiouracilu a 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonátu.

4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonát (1,5 g) a jodid draselný (0,95 g) se míchají v ethanolu (5 cm³) a zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu tří hodin, načež se reakční směs ponechá vychladnout. V této části postupu se výchozí látka převádí na chemicky reaktivnější a thio-selektivní alkylační činidlo, kterým je takto 4-jod-1,1-difluorbut-1-en. Potom se přidá 6-aza-2-thiouracil (0,744 g) ve formě 1M vodného roztoku hydroxidu sodného (5,73 cm³) a reakční směs se míchá při okolní teplotě po dobu 70 hodin. Reakční směs se potom zpracuje přidáním přebytku 1M vodného roztoku hydroxidu sodného a ethylacetátu. Ethylacetátová vrstva se oddělí a vodná vrstva se promyje dalším podílem ethylacetátu. Tyto extrakty se vylíjí. Vodná vrstva se potom okyslí na pH 4 2M vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové. Produkt se extrahuje ethylacetátem (3 podíly) a tyto sloučené organické vrstvy se promyjí vodou a nasycenou vodnou solankou a vysuší nad síranem hořečnatým. Produkt se izoluje z roztoku odpařením za sníženého tlaku, přičemž se získá krémově zbarvený pevný produkt. Část tohoto produktu se opětovně rozpustí v horkém ethylacetátu a určité malé množství nerozpuštěného podílu se odstraní filtrací. Sloučenina XX.227 se izoluje z roztoku odpařením.

Výtěžek: 0,659 g

teplota tání: 102 až 103 °C,

M⁺ = 219,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(DMSO-d₆)

delta – 2,41 (2H, m),

3,25 (2H, t),

4,55–4,75 (1H, m),

7,69 a 7,79 (celkem

1H, s (tautomerní protony).

Sloučenina XX.247 se připraví podobně následujícím způsobem.

6-Methyl-1,2,3-triazin-5(4H)-thion (0,5 g), 4-brom-1,1-difluorbut-1-en (0,673 g) a uhlíčan draselný (0,543 g) se míchají společně v acetonu (5 cm³) po dobu 60 hodin při okolní teplotě. Anorganický podíl se odfiltruje a promyje acetonem. Ze sloučených acetonových roztoků se odstraní rozpouštědlo odpařením za sníženého tlaku a zbývající hnědý gumovitý produkt se chromatografuje na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 20% ethylacetátem v hexanu, přičemž se izoluje 5-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-6-methyl-1,2,4-triazin (sloučenina XX.247).

Výtěžek: 0,075 g,

$M^+ = 217$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45 (2H, m),
 2,60 (3H, s),
 3,29 (2H, t),
 4,20–4,40 (1H, m),
 9,11 (1H, s) (olej).

10 Příklad XX.3

V případě, že je merkaptotriazin zcela rozpustný v acetonu a nenese žádné další potenciálně interferující nukleofilní skupiny, potom může být použit alternativní postup způsobu popsánoho v příkladu XX.2. Tento postup je ilustrován následující přípravou 3,5-bis-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-triazinu (sloučenina XX.231) z 1,2,4-triazin-3,5-(2H,4H)-dithionu a 4,4-difluor-3-butenyl-4-methylbenzensulfonátu.

1,2,4-Triazin-3,5(2H,4H)-dithion (1 g), 4,4-difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonát (3,6 g), jodid draselný (1,14 g) a uhličitan draselný (0,952 g) se za míchání zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem v acetonu (20 cm³) po dobu 7 hodin. Získaný roztok se ochladí a zfiltruje za účelem odstranění pevného podílu. Filtrát a další acetonové promývací kapaliny pevných podílů se sloučí a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej. Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 15:85 se izoluje sloučenina XX.231 ve formě oranžového oleje.

Výtěžek: 1 g,

$M^+ = 234$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45–2,55 (4H, m),
 3,25 (4H, m),
 4,15–4,40 (2H, m),
 8,70 (1H, s).

35 Příklad XX.4

Tento příklad ilustruje obecný postup pro dvoustupňovou přípravu sloučenin podle vynálezu reakcí merkpto-substituovaného 1,2,4-triazinu s 4-brom-4,4-difluorbutylmethansulfonátem a následnou dehydrobromací rezultujícího meziproduktu, jak je to ilustrováno následující přípravou 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-fenyl-6-methyl-1,2,4-triazinu (sloučenina XX.4).

Stupeň 1

3-(4-Brom-4,4-difluorbutylthio)-5-fenyl-6-methyl-1,2,4-triazinu

Směs 4-brom-4,4-difluorbutylmethansulfonát (0,7 g), 3-merkpto-5-fenyl-6-methyl-1,2,4-triazinu (0,5 g) a uhličitan draselný (0,7 g) se za míchání zahřívají v acetonu (40 cm³) na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 14 hodin. Anorganické pevné podíly se odstraní filtrací a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý olej (1,058 g). Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:4 se izoluje oranžový olej (0,576 g). Tento olej se za míchání zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem v kyselině trifluoroctové (3 cm³) po dobu 6 hodin za účelem recyklizace části produktu, který podstoupil částečnou hydrolýzu a otevření kruhu. Produkt se

izoluje odpařením rozpouštědla za sníženého tlaku a chromatografií na silikagelu, přičemž se izoluje 3-(4-brom-4,4-difluorbutylthio)-5-fenyl-6-methyl-1,2,4-triazin.

Výtěžek: 0,509 g,

5 ¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,12–2,24 (2H, m),
2,48–2,68 (2H, m),
2,78 (3H, s),
3,36 (2H, t),
10 7,50–7,58 (3H, m),
7,68–7,74 (2H, m) (olej).

Stupeň 2

15 3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-fenyl-6-methyl-1,2,4-triazin

K míchanému roztoku produktu ze stupně 1 (0,5 g) v toluenu (10 cm³) se po kapkách přidá 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-enu (DBU) (1 cm³). Získaná směs se udržuje při okolní teplotě po dobu 20 hodin, načež se ke směsi přidá přebytek ethylacetátu a nasyceného vodného roztoku chloridu amonného a organická fáze se oddělí. Vodná fáze se extrahuje ethylacetátem a sloučené organické fáze se promyjí nasyceným vodným roztokem chloridu amonného, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá oranžový olej (0,43 g). Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:4 se izoluje sloučenina XX.4.

25 Výtěžek: 0,281 g,

M⁺ = 293,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

30 delta – 2,48–2,58 (2H, m),
2,76 (3H, s),
3,32 (2H, t),
4,22–4,40 (1H, m),
7,48–7,58 (3H, m),
7,68–7,76 (2H, m) (olej).

Příklad XX.5

40 Tento příklad ilustruje postup vhodný pro přípravu sloučenin podle vynálezu nesoucích alkoxy- nebo substituovanou alkoxy-skupinu v poloze 5 triazinového kruhu ze sloučeniny nesoucí alkenylthio-skupinu v polohách 3 a 5. Tento reakční mechanismus je demonstrován přípravou 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-methoxy-1,2,4-triazinu (sloučenina XX.221) ze sloučeniny XX.231.

45 Sloučenina XX.23 (0,5 g) se míchá po dobu jedné hodiny s methoxidem sodným (0,083 g) v methanolu (15 cm³) při okolní teplotě. Rozpouštědlo se potom odstraní odpařením za sníženého tlaku a zbytek se chromatografuje na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 15:85, přičemž se izoluje sloučenina XX.221.

50 Výtěžek: 0,12 g,

M⁺ = 233,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50 (2H, m),
3,29 (2H, t),

4,02 (3H, s),
4,22–4,42 (1H, m),
8,55 (1H, s).

- 5 Sloučenina se izoluje jako jediný isomer, jehož charakter 5-methoxy-sloučeniny byl potvrzen nukleární magnetickorezonanční spektroskopií.

Za použití výše uvedeného postupu a příslušného alkoxidu v odpovídajícím alkoholu jako rozpouštědla se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

10

- i) 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-(1-methylethoxy)-1,2,4-triazin (sloučenina XX.205),

$M^+ = 261$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

15

delta – 1,4 (6H, d),
2,5 (2H, m),
3,25 (2H, t),
4,2–4,4 (1H, m),
5,4 (1H, m),
8,45 (1H, s),

20

- ii) 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-ethoxy-1,2,4-triazin (sloučenina XX.218),

$M^+ = 247$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

25

delta – 1,43 (3H, t),
2,50 (2H, m),
3,26 (2H, t),
4,2–4,4 (1H, m),
4,46 (2H, q),
8,5 (1H, s).

30

Příklad XX.6

35

Tento příklad ilustruje dvoustupňovou metodu pro přípravu sloučenin XX.52 a XX.116 ve formě směsi v poměru 1:1.

Stupeň 1

40

3-(4-Brom-4,4-difluorbutylthio)-5-methyl-1,2,4-triazin a 3-(4-brom-4,4-difluorbutylthio)-6-methyl-1,2,4-triazin

45

4-Brom-4,4-difluorbutylmethansulfonát (1 g) a thiosemikarbazid (0,475 g) se smísí a zahřívají v ethanolu (20 cm³) na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 5 hodin. Po uplynutí této doby ukazuje analýza vzorku reakční směsi provedená plynovou chromatografií, že došlo ke spotřebě veškerého methansulfonátu. Reakční směs se potom ponechá vychladnout a ke směsi se přidá voda (3 cm³) a hydrogenuhličitan sodný (1 g) (šum v reakční směsi). Potom se přidá 40% (hmotn.) roztok aldehydu kyseliny pyrohroznové (1 cm³) a směs se míchá při okolní teplotě po dobu 4 hodin. Po uplynutí této doby ukazuje analýza vzorku reakční směs provedená chromatografií na tenké vrstvě, že došlo k vytvoření produktu. Tento produkt se extrahuje ethylacetátem a organická vrstva se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří, přičemž se získá olej. Tento meziprodukt se přečistí chromatografií na silikagelu za použití eluční

50

soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:4, přičemž se izoluje žlutý olej.

Výtěžek: 0,464 g,

5 ¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,08–2,20 (2H, m),
2,48–2,62 (2H, m),
2,52 a 2,66 (celkem 3H, ae s),
3,28–3,38 (2H, m),
10 8,28 a 8,84 (celkem 1H, ea s), což ukazuje,
že jde o směs 1:1 5- a 6-methylisomeru.

Stupeň 2

15

3-(4,4-Difluorbut-3-enylthio)-5-methyl-1,2,4-triazin a 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-6-methyl-1,2,4-triazin

20 Směs produktů ze stupně 1 (0,46 g) se dehydrobromuje za použití DBU při postupu, který je analogický s postupem podle stupně 2 příkladu XX.4 a produkt (0,253 g) se přečistí chromatografií na silikagelu za použití dichlormethanu jako elučního činidla. Za těchto podmínek nedošlo k oddělení 5- a 6-methylisomeru, přičemž bylo získáno 0,232 g žlutého oleje.

M⁺ = 217,

25 ¹H–nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,44–2,54 (2H, m),
2,50 a 2,66 (celkem 3H, ea, s),
3,26–3,34 (2H, m),
4,22–4,40 (1H, m),
30 8,28 a 8,82 (celkem 1H, ea, s), což ukazuje,

že jde o směs sloučeniny XX.52 a sloučeniny XX.116 v poměru 1:1.

35 Sloučenina XX.251 podle vynálezu se připraví za použití výše uvedeného postupu, přičemž se však použije ve stupni 1 cyklohexan-1,2-dion namísto aldehydu kyseliny pyrohroznové.

¹H–Nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,86–1,98 (4H, m),
2,42–2,54 (2H, m),
40 2,84–2,92 (2H, m),
3,04–3,12 (2H, m),
3,28 (2H, t),
4,22–4,38 (1H, m) (olej).

45

Příklad XX.7

Tento příklad ilustruje postup použitý pro přípravu sloučenin XX.52 a XX.16 ve formě chromatograficky rozdělitelné směsi.

50

4,4-Difluorbut-3-enyl-4-methylbenzensulfonát (1 g) a thiosemikarbazid (0,4 g) se smísí a zahřívají v ethanolu (20 cm³) na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 6 hodin. Reakční směs se potom ponechá přes noc vychladnout, přičemž v průběhu této doby dojde k vykrystalizování žluté sraženiny S-alkylované sloučeniny. Tato sloučenina se neizoluje, avšak

odpaří se rozpouštědlo za sníženého tlaku a ke zbytku (1,3 g) se přidá hydrogenuhličitan sodný (0,928 g), voda (3 cm³) a ethanol (20 cm³). Potom se přidá 40 % (hmotn.) roztok aldehydu kyseliny pyrohroznové (0,9 cm³) (mírné šumění reakční směsi) a směs se potom míchá při okolní teplotě po dobu jedné hodiny. Reakční směs se nalije do vody a produkt se extrahuje ethylacetátem (3 podíly). Sloučené organické fáze se vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří k suchu, přičemž se získá hnědý gumovitý produkt (0,85 g). Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 10% ethylacetátem v hexanu se izoluje frakce, která je identifikována jako sloučenina XX.116 (0,05 g) (obsahující 10 % sloučeniny XX.52, stanovenou nukleární magnetickorezonanční spektroskopií). Při pokračující eluci se získá směsná frakce tvořená přibližně směsí 1:1 sloučenina XX.52 a XX.116 (0,16 g) a potom ještě frakce identifikovaná jako sloučenina XX.52 (0,1 g) (obsahující 15 % sloučeniny XX.116, stanoveno nukleární magnetickorezonanční spektroskopií).

15 Příklad XX.8

Tento příklad ilustruje obecný postup pro dvoustupňovou přípravu sloučenin podle vynálezu reakcí thiosemikarbazidu s 4-brom-1,1-difluorbut-1-enem a potom cyklizací meziprojektu s 1,2-dikarbonylovou sloučeninou. Tento reakční mechanismus je demonstrován následující přípravou 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,2,4-triazinu (sloučenina XX.137).

Thiosemikarbazid (2,6 g) se míchá se 4-brom-1,1-difluorbut-1-enem v ethanolu (75 cm³) a směs se potom zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 7 hodin, načež se reakční směs ponechá vychladnout na okolní teplotu. Přidá se glyoxal (4,2 g 40% vodného roztoku) a hydrogenuhličitan sodný (7,37 g) a rezultující směs se míchá při okolní teplotě po dobu 18 hodin. Přidá se voda a produkt se extrahuje třemi podíly ethylacetátu. Sloučené organické fáze se promyjí nasycenou solankou, vysuší nad síranem hořečnatým, zfiltrují a odpaří za sníženého tlaku, přičemž se získá hnědý gumovitý produkt. Chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené 20% ethylacetátem v hexanu se izoluje sloučenina XX.137.

$M^+ = 203$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50 (2H, m),
3,30 (2H, t),
4,20–4,40 (1H, m),
8,39 (1H, d),
8,95 (1H, d) (olej).

Za použití výše uvedeného postupu a příslušné 1,2-dikarbonylové sloučeniny namísto glyoxalu se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-propyl-1,2,4-triazin (sloučenina XX.27) z 2-oxopentanal.

$M^+ = 245$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,0 (3H, t),
1,7–1,85 (2H, m)
2,45–2,55 (2H, m)
2,6 (2H, t)
3,3 (2H, t),
4,2–4,4 (1H, m),
8,8 (1H, s) (olej).

V rámci této přípravy se získá také isomerní sloučenina XX.109,

$M^+ = 245$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

5	delta –	1,0 (3H, t), 1,75–1,9 (2H, m), 2,45–2,55 (2H, m), 2,9 (2H, t), 3,3 (2H, t),
10		4,2–4,4 (1H, m), 8,25 (1H, s) (olej),

přičemž tento rychleji eluující isomer tvoří přibližně 8 % z produkované směsi,

- 15 ii) 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-ethyl-1,2,4-triazin (sloučenina XX.30) z 2-oxobutanalu,
 $M^+ = 231$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

20	delta –	1,3–1,4 (3H, t), 2,45–2,55 (2H, m), 2,75–2,85 (2H, q), 3,25–3,35 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m), 8,85 (1H, s) (olej).
----	---------	--

- 25 Isomerní sloučenina XX.110 byla v reakční směsi detekována, avšak nebyla izolována. Nicméně byla hlavním produktem cyklizace v případě, kdy byl použit 1,1-diethoxy-2-butanon namísto 2-oxobutanalu. Počáteční tvorba iminu ve vodě následovaná cyklizací ve vodném acetonu katalyzovaná pyridiumtosylátem poskytuje sloučenina XX.110,

30 $M^+ = 231$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

35	delta –	1,43 (3H, t), 2,50 (2H, m), 2,95 (2H, q), 3,3 (2H, t), 4,2–4,4 (1H, m), 8,29 (1H, s) (olej),
----	---------	---

- 40 iii) 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-6-methyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (sloučenina XX.226)
z kyseliny pyrohroznové,

$M^+ = 233$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

45	(DMSO- d_6)	delta –	2,05 (3H, s), 2,30 (2H, m), 3,12 (2H, t), 4,4–4,6 (1H, m) (gumovitý produkt).
----	----------------	---------	---

- 50 Za použití výše uvedeného postupu a příslušného 2,2-dichloraldehydu namísto glyoxalu se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

- iv) 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-5-(1-methylethyl)-1,2,4-triazin (sloučenina XX.15).

$M^+ = 245$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,32 (6H, d),
2,50 (2H, m),
3,0 (1H, m),
3,3 (2H, t),
4,20–4,40 (1H, m),
8,82 (1H, s) (olej)

10 a chromatograficky rychleji eluující isomer 3-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-6-(1-methylethyl)-1,2,4-triazin (sloučenina XX.98),

$M^- = 245$,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,4 (6H, d),
2,50 (2H, m),
3,18–3,35 (3H, m),
4,20–4,40 (1H, m),
8,30 (1H, s) (olej),

20 z 2,2-dichlor-3-methylbutanalů.

Příklad XX.9

25 Tento příklad ilustruje přípravu 5-dichlormethyl-3-(4,4-difluorbut-3-enyl)-1,2,4-triazinu (sloučenina XX.65) ze sloučeniny XX.52.

30 Sloučenina XX.52 (3,1 g) a N-chlorsukcinimid (2 g) se za míchání v tetrachlormethanu (40 cm³) zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny. Reakční směs se potom ponechá vychladnout, načež se míchá při okolní teplotě po dobu 4 hodin. Rozpouštědlo se odstraní odpařením za sníženého tlaku a černý dehtovitý zbytek se suspenduje v diethyletheru (40 cm³) a potom nechá projít skrze vrstvu pomocného filtračního prostředku hi-flo. Nerozpuštěný podíl se promyje dalším podílem diethyletheru a sloučené roztoky se odpaří za
35 sníženého tlaku. Zbytek se přečistí chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí diethyletheru a hexanu v objemovém poměru 1:1, načež se frakce eluátu obsahující požadovaný produkt odpaří za sníženého tlaku a dále čistí preparativní chromatografií na tenké vrstvě za použití eluční soustavy tvořené 30% diethyletherem v hexanu, přičemž se izoluje sloučenina XX.65.

40 Výtěžek: 0,2 g,

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,50 (2H, m),
3,3 (2H, t),
4,20–4,40 (1H, m),
6,50 (1H, s),
9,37 (1H, s) (olej).

50 Příklad XX.10

Tento příklad ilustruje přípravu 3-(4,4-difluorbut-3-enylsufonyl)-5-propyl-1,2,4-triazinu (sloučenina XX.28) ze sloučeniny XX.27.

Sloučenina XX.27 (0,2 g) se míchá při teplotě 5 °C v dichlormethanu (5 cm³) a 3-chlorperbenzoové kyselině (0,282 g, 2 ekvivalenty). V míchání se potom pokračuje ještě po dobu 18 hodin při okolní teplotě. Reakce se ukončí přidáním nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného k reakční směsi, načež se produkt extrahuje dichlormethanem. Organická fáze se oddělí, promyje nasycenou solankou a vysuší nad síranem hořečnatým. Po filtraci se zahuštění odpařením za sníženého tlaku se získá olej, který se přečistí chromatografií na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 3:7, přičemž se izoluje sloučenina XX.28.

10 Výtěžek: 0,187 g,
M⁺ = 277,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 1,0–1,1 (3H, t),
1,8–1,95 (2H, m),
15 2,6–2,7 (2H, m),
2,9–3,0 (2H, t),
3,7–3,8 (2H, t),
4,2–4,4 (1H, m),
9,3 (1H, s)(olej).

20

Výše uvedeným postupem a za použití 1,75 ekvivalentu oxidačního činidla se připraví následující sloučeniny podle vynálezu:

i) 3-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-5-methyl-1,2,4-triazin (sloučenina XX.53),

25

M⁺ = 233,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,35–2,7 (2H, m),
2,75 (3H, s),
30 3,2–3,4 (2H, m),
4,2–4,35 (1H, m),
9,25 (1H, s) (olej),

35

a 3-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-5-methyl-1,2,4-triazin (sloučenina XX.54),

MH⁺ = 250,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,6–2,7 (2H, m),
2,8 (3H, s),
40 3,7–3,8 (2H, t),
4,25–4,4 (1H, m),
9,35 (1H, s) (olej),

ze sloučeniny XX.52,

45

ii) 3-(4,4-difluorbut-3-enylsulfinyl)-6-methyl-1,2,4-triazin (sloučenina XX.117),

MH⁺ = 234,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,3–2,75 (2H, m),
2,85 (3H, s),
3,2–3,4 (2H, m),
4,15–4,3 (1H, m),
50 8,7 (1H, s) (olej)

a 3-(4,4-difluorbut-3-enylsulfonyl)-6-methyl-1,2,4-triazin (sloučenina XX.118),

$MH^+ = 250$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,6–2,7 (2H, m),
2,9 (3H, s),
3,65–3,75 (2H, t),
4,2–4,4 (1H, m),
8,75 (1H, s) (olej),

ze sloučeniny XX.116.

15 Příklad XXI.1

Tento příklad ilustruje přípravu 2-(4,4-difluorbut-3-enylthio)-1,3,5-triazinu (sloučenina XXI.1).

20 (4,4-Difluorbut-3-enyl)thiomočovina (ve formě 4-methylbenzensulfonátové soli) (0,9 g) a 1,3,5-triazin (0,216 g) se v ethanolu (20 cm³) zahřívají na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin. Reakční směs se potom ochladí a rozpouštědlo se odežene odpařením, přičemž se získá pevný produkt, který se rozetře s hexanem. V hexanu rozpustný produkt se izoluje odpařením za sníženého tlaku. Tím se získá sloučenina XX.1.

Výtěžek: 0,4 g,

$M^+ = 203$,

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

delta – 2,45 (2H, m),
3,20 (2H, t),
4,20–4,40 (1H, m),
8,82 (2H, s) (olej).

35 Sloučeniny obecného vzorce I jsou nematocidně účinné a mohou být použity pro kontrolu hlístic na rostlinách. Takto je dalším předmětem vynálezu způsob hubení nebo kontroly hlístic, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje aplikaci sloučeniny obecného vzorce I na hlístice.

40 Výraz „kontrola“ se vztahuje na neletální účinky, jejichž důsledkem je zabránění poškození hostitelské rostliny a omezení růstu populace hlístic. Tyto účinky mohou být následkem chemicky indukované desorientace, imobilizace nebo prevence nebo indukce líhnutí. Tento chemický účinek může mít rovněž škodlivý vliv na rozvoj nebo reprodukci hlístic.

Sloučeniny podle vynálezu mohou být použity jak proti hlísticím parazitujícím na rostlinách, tak také proti hlísticím volně žijícím v půdě.

45 Příklady hlístic parazitujících na rostlinách, jsou ektoparazité, například Xiphinema spp., Longidorus spp. A Trichodorus spp., semiparazité, například Tylenchulus spp., migrační endoparazité, například Pratylenchus spp., Radopholus spp. A Scutellonema spp., sedontární parazité, například Heterodera spp., Globodera spp. A Meloidogyne spp., a stvoloví a listoví endoparazité, například Ditylenchus spp., Aphelenchoides spp. A Hirschmaniella spp..

Sloučeniny obecného vzorce I rovněž vykazují účinnost proti různým typům hlístic, včetně cystických hlístic.

Sloučeniny podle vynálezu rovněž vykazují účinnost vůči ostatním škůdcům rostoucích nebo skladovaných užitkových plodin, lesních plodin, skleníkových plodin, ozdobných rostlin, užitkových plodin pěstitelských školek, skladovaných potravin a vláknitých produktů. Tito škůdci zahrnují:

5

Heteroptera/Homoptera včetně *Myzus persicae*, *Aphis gossypii*, *Aphis fabae*, *Rhopalosiphum padi*, *Aonidiella* spp., *Trialeurodes* spp., *Bemisia tabaci*, *Milaparvata lugens*, *Nephotettix cincticeps*, *Nezara viridula*, *Dysdercus suturellus*, *Desdercus fasciatus* a *Lygus lineolaris*,

10

Diptera včetně *Ceratitis capitata*, *Tipula* spp., *Oscinella frit*, *Lirimyza* spp., *Delia* spp., a *Peromyza* spp.,

15

Lipidoptera včetně *Pieris brassicae*, *Plutella xylostella*, *Spodoptera littoralis* a ostatní *Spodoptera* spp., *Heliothis virescens* a ostatní *Heliothis* a *Helicoverpa* spp. A *Chilo partellus*,

20

Coleoptera včetně *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Agrotis* spp. A *Leptinotarsa decemlineata*,

25

Blattodea včetně *Blattella germanica*, *Periplaneta americana* a *Blatta orientalis*,

Orthoptera včetně *Chortiocetes terminifera*, *Schistocerca* spp., *Locusta* spp. a *Scapteriscus* spp.,

30

Uvedené sloučeniny mohou být rovněž použity proti škůdcům dobytka, domácích zvířat a proti škůdcům veřejného zdraví a škůdcům ohrožujícím zvěř, přičemž těmito škůdci jsou například:

Siphonaptera včetně *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis* a *Pulex irritans*,

35

Mallophaga včetně *Menopon gallinae* a *Cuclotogaster heterographus*,

Anoplura včetně *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus* a *Phthirus pubis*,

40

Diptera včetně *Musca Domestica*, *Aedes aegypti*, *Anopheles gambiae*, *Culex quinquefasciatus*, *Chrysops discalis* a *Tabanus nigrovittatus*,

Sarcophagidae včetně *Sarcophaga haemorrhoidalis* a *Wohlfahrtia magnifica*,

45

Calliphoridae včetně *Lucilia cuprina* a *Cordylobia anthropophaga*, a

Oestridae včetně *Oestrus ovis*.

50

Obecně mohou být sloučeniny podle vynálezu použity pro hubení a kontrolu škůdců způsobujících nemoci člověka a zvířat nebo/a zúčastňujících se přenosu nemocí člověka a zvířat. Škůdci, kteří mohou být hubeni nebo kontrolováni použitím sloučenin podle vynálezu jsou hlístice parazitující na živočiších, včetně člověka, které lze nalést v gastrointestinálním traktu, ve vzdušných cestách nebo krevním řečišti respiračního traktu a srdce a v přidruženém krevním řečišti.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být použity k ošetření obratlovců, jakými jsou savci (například člověk, vepř, ovce, hovězí dobytek, kůň, kočka a pes), ptáci (například drůbež, kachna, krocan, krůta, husa, kanár a andulka) a ryby (například losos, pstruh a ozdobné ryby).

- 5 Hlístice a ostatní škůdci mohou být hubeny/kontrolovány aplikací účinného množství jedné nebo více sloučenin podle vynálezu do životního prostředí těchto škůdců, na plochu, která má být chráněna nebo přímo na škůdce.

- 10 Za účelem aplikace uvedené sloučeniny podle vynálezu na lokalitu hlísticových, hmyzích nebo akaridních škůdců nebo na rostlinu náchylnou k napadení hlísticovým, hmyzím nebo akaridním škůdcem se tato sloučenina obvykle formuluje do formy kompozice, která kromě sloučeniny obecného vzorce I obsahuje vhodné ředidlo nebo vhodný nosič nebo/a povrchově aktivní činidla. Takto je dalším předmětem vynálezu nematocidní, insekticidní nebo akaricidní kompozice, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje účinné množství sloučeniny obecného vzorce I definované
15 výše a inertní ředidlo nebo nosič a případně povrchově aktivní látku.

Množství této kompozice aplikované za účelem kontroly hlísticových škůdců odpovídá dávce účinné látky 0,01 až 10 kg na hektar, výhodně 0,1 až 6 kg na hektar.

- 20 Uvedené kompozice mohou být aplikovány na půdu, rostlinu, semena nebo na jinou plochu, která má být chráněna, na lokalitu škůdců nebo na výskyt škůdců ve formě popraší, smáčitelných prášků, granulí (s pomalým nebo rychlým uvolňováním účinné látky), emulzních nebo suspenzních koncentrátů, kapalných roztoků, emulzí, povlakových formulací pro ovrstvení semen, mlžných nebo kouřových formulací nebo kompozic s regulovaným uvolňováním účinné
25 látky, jakými jsou mikrozapouzdřené granule nebo suspenze.

- Popraše jsou formulovány smíšením účinné látky s jedním nebo více jemně rozdržených pevných nosičů nebo/a ředidel, jakými jsou například přírodní hlínky, kaolín, pyroflyt, bentonit, alumina, montmorillonit, křemelina, křída, rozsivková zemina, fosforečnany vápenaté, uhličitán
30 vápenatý a uhličitán hořečnatý, síra, vápno, moučky, talek a další organické a anorganické pevné nosiče.

- Granule se připraví buď absorpcí účinné látky v porézním granulárním materiálu, jakým je například pemza, attapulgitové hlínky, valchařská hlínka, křemelina, rozsivková zemina, rozemleté kukuřičné klasy a podobně, nebo na tvrdozrný materiál, jakým je písek, křemičitany,
35 minerální uhličitany, sírany, fosforečnany a podobně. Činidla, která se obvykle používají k podpoře impregnace, vázání na ovrstvení pevných nosičů, zahrnují alifatická a aromatická ropná rozpouštědla, alkoholy, polyvinylacetáty, polyvinylalkoholy, ethery, ketony, estery, dextriny, cukry, a rostlinné oleje, použité společně s účinnou látkou. Mohou být použity i další přísady, jakými jsou emulgační činidla, smáčecí činidla nebo dispergační činidla.
40

Rovněž mohou být použity mikrozapouzdřené formulace (suspenze mikrokapslí CS) a další formulace s regulovaným uvolňováním účinné látky, zejména s pomalým uvolňováním účinné látky po určitou prolongovanou časovou periodu, nebo formulace pro ošetření semen.

- 45 Alternativně mohou být kompozice podle vynálezu ve formě kapalných přípravků určených k použití ve formě mořicích lázní, závlahových přísad nebo postřiků, které jsou obecně vodnými disperzemi nebo emulzemi účinné látky v přítomnosti jednoho nebo více smáčecích činidel, dispergačních činidel nebo emulgačních činidel (povrchově aktivní činidla). Kompozice podle
50 vynálezu, které jsou určeny k použití ve formě vodných disperzí nebo emulzí, jsou obvykle dodávány ve formě emulgovatelného koncentrátu (EC) nebo suspenzního koncentrátu (SC) obsahujícího vysoký podíl účinné látky nebo účinných látek. Emulgovatelný koncentrát je homogenní kapalnou kompozicí, která obvykle obsahuje účinnou látku rozpuštěnou ve v podstatě netěkavém rozpouštědle. Suspenzní koncentrát je tvořen disperzí jemných částic účinné látky ve

vodě. Za účelem vlastní aplikace se tyto koncentráty ředí vodou a obvykle aplikují postřikem na plochu, která má být ošetřena. Pro zemědělské a zahradnické účely se zejména používá vodná kompozice obsahující 0,001 a 0,1 hmotnostní % účinné látky, což je přibližně ekvivalentní 5 až 2000 g/ha).

5

Vhodná kapalná rozpouštědla pro emulgovatelné koncentráty zahrnují methylketon, methyliso-butylketon, cyklohexanon, xyleny, toluen, chlorbenzen, paradiny, petrolej, bílý olej, alkoholy (například butanol), methylnaftalen, trimethylbenzen, trichlorethylen, N-methyl-2-pyrrolidon a tetrahydrofurfurylalkohol (THFA).

10

Smáčecími činidly, dispergačními činidly a emulgačními činidly mohou být činidla kationtového, aniontového nebo neiontogenního typu. Vhodná činidla kationtového typu zahrnují například kvartérní amoniové sloučeniny, například cetyltrimethylamoniumbromid. Vhodná činidla aniontového typu zahrnují například mýdla, soli alifatických monoesterů kyseliny sírové, například laurylsulfát sodný, soli sulfonovaných aromatických sloučenin, například dodecylbenzensulfonát sodný, lignosulfát sodný, vápenatý nebo amonný nebo butyl-naftalensulfonát, a směsi sodných solí diisopropyl- a triisopropyl-naftalensulfonátů. Vhodná činidla neiontogenního typu zahrnují například kondenzační produkty ethylenoxidu s mastnými alkoholy, jakými jsou oleylalkohol nebo cetylalkohol, nebo s alkylfenoly, jakými jsou oktylfenol, nonylfenol a oktylkresol. Dalšími neiontogenními činidly jsou částečné estery odvozené od mastných kyselin s dlouhým řetězcem a hexitolanhydridů, kondenzační produkty uvedených částečných esterů s ethylenoxide, a lecitiny.

15

20

25

Mnohdy je žádoucí, aby tyto koncentráty byly stabilní v průběhu dlouhodobého skladování a aby po takovém skladování byly schopné zředění vodou za vzniku vodných kompozic, které zůstanou homogenní po dobu dostatečnou k tomu, aby mohly být aplikovány konvenčním postřikovacím zařízením. Tyto koncentráty mohou obsahovat 1 až 85 hmotnostních % účinné látky nebo účinných látek. Po zředění na vodnou kompozici, mohou takto získané vodné kompozice obsahovat různá množství účinné látky a to v závislosti na účelu, ke kterému mají být tyto vodné kompozice použity.

30

35

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být také formulovány jako prášky (DS – pro suché ošetření semen nebo WS – vodou dispergovatelné prášky) nebo kapaliny (FS – roztékavé koncentráty nebo LS – pro mokré ošetření semen) nebo jako suspenze mikrokapslí CS pro použití při ošetření semen. Tyto formulace mohou být aplikovány na semena standardními technikami za pomoci konvenčních aplikátorů. Při použití jsou tyto kompozice aplikovány na hlístice, lokalitu hlístic, výskyt hlístic nebo na rostoucí rostliny nachylné k zamoření hlísticemi a to libovolným známým prostředkem pro aplikaci pasticidních kompozic, například poprášením, postřikem nebo inkorporací granulí.

40

Sloučeniny podle vynálezu mohou být v kompozici obsaženy jako jediná účinná látka nebo zde mohou být ve směsi s jednou nebo více dodatečných účinných látek, jakými jsou nematocidy nebo činidla, která modifikují chování hlístic, jakými jsou faktory líhnutí, insekticidy, synergická činidla, herbicidy, fungicidy nebo případně regulátory růstu rostlin.

45

50

Vhodnými takovými dodatečnými účinnými látkami pro přimísení ke sloučeninám podle vynálezu mohou být sloučeniny, které rozšíří spektrum účinku sloučenin podle vynálezu nebo zvýší jejich persistenci v lokalitě škůdců. Tyto sloučeniny mohou synergizovat účinnost sloučenin podle vynálezu nebo mohou doplňovat účinnost sloučenin podle vynálezu, například zvýšením rychlosti účinku nebo překonáním repelence. Kromě toho mohou vícesložkové směsi tohoto typu napomáhat k překonání nebo inhibici rozvoje rezistence vůči individuálním složkám. Konkrétní dodatečná účinná látka určená k použití ve směsi se sloučeninami podle vynálezu bude záviset na zamýšleném použití výsledné kompozice a tyto požadované komplementární účinné látky. Příklady vhodných insekticidů zahrnují:

- a) pyrethroidy, jakými jsou permerthrin, esfenvalerate, deltamethrin, cyhalothrin, zejména labda-cyhalothrin, bifenthrin, fenpropathrin, cyfluthrin, tefluthrin, ryby chránící pyrethroidy, například ethofenprox, přírodní pyrethrin, tetramethrin, s-bioallethrin, fenfluthrin, prallethrin a 5-benzyl-3-furylmethyl-(E)-(1R,3S)-2,2-dimethyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenmethyl)cyklopropankarboxylát,
- b) organofosfáty, jakými jsou profenofos, sulprofos, methylparathion, azinphos-methyl, demeton-s-methyl, heptenophos, thiometon, fenamiphos, monocrotophos, triazophos, methamidophos, dimethoate, phosphamidon, malathion, chloropyrifos, phosalone, terbusos, fensulfothion, fonofos, phorate, phoxim, pyrimiphos-methyl, pyrimiphosethyl, fenitrothion nebo diazinon,
- c) karbamáty (včetně arylkarbamátů), jakými jsou primicarb, cloethocarb, carbofuran, furathiocarb, ethiofencarb, aldicarb, thiofurox, carbosulfan, bendiacarb, fenobucarb, propoxur nebo oxamyl,
- d) benzoylmočoviny, jakými jsou triflumoron nebo chlorofluazuron,
- e) organocínové sloučeniny, jakými jsou cyhexatin, fenbutatin-oxid, azocyclotin,
- d) makrolidy, jakými jsou avermectiny nebo milbemyciny, jako například abamectin, ivermectin a milbemycin,
- g) hormony a feromony,
- h) organochlorové sloučeniny, jakými jsou benzenhexachlorid, DDT, endosulphan, chlordane nebo dieldrin,
- i) amidiny, jakými jsou chlordimeform nebo amitraz,
- j) kouřová desinfekční činidla a
- k) nitromethyleny, jako imidacloprid.

Vedle hlavních výše uvedených chemických tříd insekticidů mohou být ve směsi použity i další insekticidy mající specifický účel v případě, že je tento účel v rámci zamýšleného použití rezultující směsí. Tak mohou být například použity insekticidy, které jsou selektivní pro specifické dané užitkové plodiny, například specifické insekticidy pro použití v rýži, jakými jsou cartap nebo buprofezin. Alternativně mohou být použity insekticidy, které jsou specifické pro jednotlivé hmyzí druhy a jednotlivá stadia jejich vývoje, například ovo-larvicidy, jakými jsou clofentezine, flubenzimine, hexythiazox s tetradifon, motilicidy, jakými jsou dicofol nebo propargite, obecné acaricidy, jakými jsou bromopropylate, chlorobenzilate, nebo regulátory růstu rostlin, jakými jsou hydramethylnon, cyromazine, methoprene, chlorfluazuron a diflubenzuron.

Příklad vhodných synergizujících činidel pro použití v kompozicích podle vynálezu zahrnují piperonylbutoxid, sesamax, safroxan a dodecylimidazol.

Volba vhodných herbicidů, fungicidů a regulátorů růstu rostlin určených pro přidání do kompozic podle vynálezu bude záviset na zamýšleném použití a účinku kompozice podle vynálezu.

Jako například pro rýži selektivního herbicidu, který může být přidán do kompozice podle vynálezu, lze uvést propanil, jako například růstového egulátoru rostlin pro použití v bavlníku lze uvést produkt Pix a jako příklady fungicidů pro použití v rýži lze uvést blasticidy, jakým je například blasticidin-A. Poměr množství sloučeniny podle vynálezu k množství dodatečné účinné látky v kompozici podle vynálezu bude záviset na různých faktorech, mezi které patří zejména zamýšlené použité a požadovaný účinek, který má být dosažen kompozicí podle vynálezu. Nicméně obecně bude dodatečná účinná složka aplikována v rámci kompozice podle vynálezu v množství, které se v případě této složky obvykle používá nebo v množství, které je poněkud menší než uvedené obvyklé množství, a to v případě, že zde dochází k realizaci synergie.

Příklad 1

Účinnost sloučenin podle vynálezu obecného vzorce I byla stanovena za použití různých škůdců. Na tyto škůdce byla aplikována kapalná kompozice obsahující 500 ppm (hmotn.) sloučeniny, pokud není uvedeno jinak. Kompozice byly připraveny rozpuštěním sloučeniny ve směsi acetonu a vody v objemovém poměru 50:50 a ředěním získaných roztoků vodou obsahující 0,05 hmotnostního % smáčecího činidla komerčně dostupného pod označením Synperonic NP8 až do okamžiku, kdy je dosaženo požadované koncentrace sloučeniny. Označení Synperonic je zapsanou ochrannou známkou.

Testovací metoda použitá v případě každého škůdce byla ve všech případech v podstatě stejná a spočívala v tom, že se určitý počet škůdců umístil na nosném médiu, kterým je obvykle hostitelská rostlina nebo potrava, kterou hmyz konzumuje, načež se na uvedeném médiu nebo/a škůdce aplikuje výše uvedená kompozice. V časových intervalech pohybujících se obvykle od jednoho do tří dnů po aplikaci kompozice se potom vyhodnotí úmrtnost škůdců.

Výsledky těchto testů jsou pro každou ze sloučenin uvedeny v následující tabulce A. Výsledky jsou v této tabulce uvedeny jako známky A, B nebo C, přičemž známka A označuje úmrtnost nižší než 40 %, známka B označuje úmrtnost mezi 40 až 79 % a známka C označuje úmrtnost mezi 80 a 100 %. Znaménko „-“, v tabulce označuje tu skutečnost, že buď nebyla sloučenina testována nebo nebyl získán významnější výsledek.

Informace týkající se druhů škůdců, nosného média nebo potravy a typu a doby trvání testu jsou uvedeny v dále zařazené tabulce B. Druhy škůdců jsou v tabulce A uvedeny jejich písmenovým kódem.

40 Tabulka A

Sloučenina		Druhy (viz tabulka B)				
č.	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
II.1	B	A	A	A	A	-
II.2	C	C	A	A	A	-
II.3	A	A	A	A	A	-
II.4	A	A	A	A	A	-
II.5	A	C	A	A	A	-
II.6	C	A	A	A	A	-
II.7	A	A	A	B	A	-
II.8	C	C	A	C	B	-
II.9	B	C	A	A	A	-
III.1	A	C	A	A	A	B

Tabulka A – pokračování

Sloučenina		Druhy (viz tabulka B)				
č.	TU	Mpa	MD	HV	SE	DB
III.2	C	C	A	C	A	–
III.3	A	C	A	A	A	–
III.4	A	A	A	A	A	–
III.5	A	A	A	A	A	–
III.6	A	A	A	C	A	–
III.7	A	A	A	B	A	–
III.8	A	A	A	A	A	–
III.9	B	C	A	A	A	–
III.10	A	C	A	B	A	–
III.11	A	A	A	A	A	–
III.12	B	A	A	A	A	–
IV.1	C	C	A	C	B	X
IV.2	C	C	A	C	B	C
IV.3	C	C	A	B	A	B
IV.7	C	C	A	C	A	–
IV.8	C	C	A	C	A	–
IV.9	C	C	A	C	A	–
IV.10	C	C	–	B	A	–
IV.23	C	C	A	C	B	–
IV.24	C	C	A	A	A	–
IV.26	C	C	A	A	A	–
V.2	C	C	A	C	C	–
V.12	C	C	A	C	A	–
V.15	C	C	A	A	A	–
VI.1	A	C	A	A	A	–
VI.4	A	A	A	A	A	–
IV.5	C	C	A	A	A	–
IV.6	C	A	A	A	A	–
VI.13	B	C	–	A	A	–
VI.14	C	C	–	A	A	–
VI.15	A	C	–	A	A	–
VI.16	C	C	–	B	A	–
VI.18	C	C	A	B	A	C
VI.19	C	C	B	B	A	A
VI.20	C	C	A	A	A	C
VI.25	C	C	A	B	A	–
VI.31	C	C	A	A	A	–
VI.32	C	C	A	A	A	–
VI.36	C	A	A	A	A	–
VI.37	C	C	A	A	A	–
VI.38	C	C	A	A	A	–
VI.40	C	C	A	C	A	–
VII.1	C	C	B	A	A	B
VII.2	C	C	A	C	B	–
VII.3	C	A	A	B	A	–
VII.4	A	B	A	A	A	–
VII.6	C	C	A	B	A	–
VII.7	C	C	A	B	A	–
VII.8	C	C	A	A	A	–

Tabulka A - pokračování

Sloučenina		Druhy (viz tabulka B)				
č.	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
VII.9	C	C	A	B	A	–
VII.10	C	B	A	B	A	–
VII.11	C	C	A	B	A	–
VII.13	C	C	A	B	A	–
VII.14	C	C	A	A	A	–
VII.15	C	C	A	B	A	–
VII.16	C	C	A	A	A	–
VII.17	C	C	A	A	A	C
VII.21	B	C	A	A	A	–
VII.23	A	B	A	A	A	–
VII.24	A	C	A	A	A	–
VII.25	C	C	A	C	A	–
VII.26	C	C	A	C	A	–
VII.27	C	C	–	A	A	–
VII.28	C	C	–	A	A	–
VII.32	C	C	A	C	A	–
VII.36	C	C	A	B	A	–
VII.41	C	C	A	C	A	–
VII.43	C	C	A	B	A	–
VII.45	C	C	A	C	A	–
VII.47	C	C	A	C	A	–
VII.52	C	C	A	A	B	–
VII.53	C	C	A	A	A	–
VII.56	C	C	A	C	A	–
VII.82	C	C	A	B	A	–
VII.83	A	C	–	C	A	–
VII.84	A	C	–	A	A	–
VII.90	C	C	A	B	A	–
VII.94	C	C	A	C	A	–
VII.98	C	C	A	C	A	–
VII.102	A	A	A	A	A	–
VII.114	C	A	A	A	A	–
VII.115	A	C	A	A	A	–
VII.116	B	A	A	A	A	–
VII.128	C	C	A	A	A	–
VII.130	C	C	–	A	A	–
VII.134	A	A	A	C	A	A
VIII.1	C	C	A	B	A	–
VIII.2	A	C	A	A	A	–
VIII.3	C	C	A	B	A	–
VIII.4	A	A	A	A	C	–
VIII.5	C	C	A	C	A	C
VIII.7	C	C	A	A	A	–
VIII.8	C	A	A	A	A	–
VIII.9	A	A	A	A	A	–
VIII.10	C	C	A	A	A	–
VIII.11	C	C	A	B	A	–
VIII.12	C	C	A	B	A	–
VIII.13	A	C	A	A	A	–

Tabulka A - pokračování

Sloučenina		Druhy (viz tabulka B)				
č.	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
VIII.14	C	C	A	A	A	—
VIII.15	C	B	A	A	A	—
VIII.18	C	C	A	A	A	—
VIII.19	C	C	A	A	A	—
VIII.20	C	C	A	A	A	—
VIII.21	A	A	A	A	A	—
VIII.22	C	C	A	A	A	—
VIII.23	C	C	A	A	B	—
VIII.24	C	C	A	A	B	—
VIII.27	C	C	A	B	A	—
VIII.28	A	C	A	A	A	—
VIII.29	C	C	A	C	A	—
VIII.30	A	C	A	A	A	—
VIII.31	C	C	A	A	A	—
VIII.32	B	C	A	A	A	—
VIII.33	C	C	A	A	A	—
VIII.34	B	B	A	A	A	—
VIII.36	C	C	A	A	A	—
VIII.52	A	C	—	A	A	—
VIII.53	A	C	A	A	A	—
VIII.58	C	C	A	C	A	—
VIII.59	C	C	A	A	A	—
VIII.61	C	C	A	A	A	—
VIII.63	A	A	A	A	C	—
VIII.64	C	C	A	A	A	—
VIII.65	A	B	—	A	A	—
VIII.66	A	A	A	A	A	—
VIII.67	A	A	A	A	A	—
VIII.68	C	C	A	A	A	—
VIII.151	C	C	A	B	A	—
VIII.152	C	C	—	A	A	—
IX.31	C	C	A	A	A	—
IX.34	B	C	A	A	A	—
IX.36	A	C	A	A	A	—
IX.37	C	C	A	A	B	—
IX.40	A	A	A	A	A	—
IX.42	A	A	A	A	A	—
IX.55	C	A	A	A	A	—
IX.61	A	C	A	A	A	—
IX.73	C	C	A	A	C	—
IX.75	C	C	A	A	A	—
IX.82	C	C	A	C	B	—
IX.84	C	A	A	C	A	—
IX.124	C	A	A	A	A	—
IX.126	A	A	A	A	A	—
X.3	C	C	A	C	C	—
X.26	C	C	A	C	A	—
X.32	C	A	A	A	A	—
XI.5	C	C	A	C	C	C

Tabulka A - pokračování

Sloučenina		Druhy (viz tabulka B)				
č.	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
XI.9	A	A	A	A	A	–
XI.11	C	C	A	C	A	–
XI.24	A	C	A	A	A	–
XI.25	C	C	A	B	A	–
XI.30	A	C	A	A	A	–
XI.34	C	C	A	B	A	–
XI.35	C	C	A	C	A	–
XI.36	C	C	A	C	A	–
XI.38	C	C	A	C	A	–
XI.40	C	C	A	A	A	C
XI.87	C	C	A	C	A	–
XI.102	B	C	A	A	A	–
XI.108	B	C	A	B	A	–
XI.109	C	A	A	C	B	–
XI.110	C	C	A	B	A	–
XI.125	C	C	A	C	A	–
XI.127	C	C	A	B	B	B
XII.1	C	C	A	C	B	–
XII.3	C	C	A	C	C	B
XII.4	C	C	A	B	A	C
XII.5	C	C	A	A	A	B
XII.8	C	C	A	A	A	–
XII.9	A	B	A	B	A	–
XII.11	C	C	A	B	A	–
XII.12	C	C	A	B	A	–
XII.13	C	C	A	B	A	–
XII.14	C	C	A	C	A	–
XII.15	C	C	A	A	A	–
XII.19	C	C	A	A	B	–
XII.23	C	C	A	C	A	–
XII.25	C	C	A	C	A	–
XII.26	C	C	A	B	A	–
XII.27	C	C	A	A	A	–
XII.28	C	C	A	C	A	–
XII.29	C	C	A	C	A	–
XII.30	C	C	A	B	A	–
XII.31	C	C	A	A	A	–
XII.32	C	C	A	C	A	–
XII.35	C	C	A	A	A	–
XII.49	C	C	A	C	A	–
XII.51	C	C	A	C	A	–
XII.54	C	C	A	C	A	–
XII.55	C	A	A	C	A	–
XII.68	C	A	A	A	A	–
XII.128	C	C	A	B	C	–
XII.129	C	C	A	C	A	–
XII.130	B	C	A	A	A	–
XII.131	C	C	A	C	A	–
XII.132	C	C	A	B	C	–

Tabulka A - pokračování

Sloučenina		Druhy (viz tabulka B)				
č.	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
XII.133	C	C	A	A	A	–
XII.134	C	C	A	C	B	–
XII.142	C	C	A	C	A	–
XII.143	C	B	A	A	A	–
XII.144	C	C	A	A	A	–
XII.145	C	C	A	C	A	–
XII.146	B	C	A	A	A	–
XII.147	C	C	A	A	A	–
XII.148	C	C	A	C	A	–
XIII.1	C	A	A	B	A	–
XIII.2	C	C	A	C	A	–
XIII.3	C	C	A	B	A	–
XIII.4	C	C	A	A	A	–
XIII.6	C	A	A	C	A	–
XIII.7	C	C	A	C	A	–
XIII.9	C	C	A	C	A	–
XIII.10	C	C	A	B	A	–
XIII.11	C	C	A	A	A	–
XIII.14	A	A	A	A	A	–
XIII.15	C	C	A	A	A	–
XIII.16	C	A	A	B	A	–
XIII.17	C	C	A	C	A	–
XIII.18	C	C	A	B	A	–
XIII.20	C	C	A	B	A	–
XIII.24	C	C	A	B	A	–
XIII.27	C	A	A	C	A	–
XIII.28	C	C	A	B	A	–
XIII.29	C	C	A	B	A	–
XIII.40	C	C	A	C	A	B
XIII.41	C	C	A	C	A	–
XIII.42	C	C	A	C	A	–
XIII.45	C	C	A	A	A	–
XIII.63	A	A	A	A	A	B
XIII.64	C	C	A	C	A	–
XIII.65	C	C	A	C	A	–
XIII.66	C	C	A	B	A	–
XIII.69	C	B	A	B	A	–
XIII.70	A	C	A	B	A	A
XIII.101	C	C	A	A	A	–
XIII.110	C	C	A	C	A	C
XIII.114	C	C	A	C	A	–
XIII.115	C	C	A	C	A	–
XIII.116	A	C	A	C	A	–
XIII.117	C	C	B	A	B	B
XIII.119	B	C	C	C	A	C
XIII.122	C	C	A	A	A	–
XIII.124	C	C	B	B	A	B
XIII.133	C	C	A	C	A	C
XIII.134	C	C	A	B	A	B

Tabulka A - pokračování

Sloučenina		Druhy (viz tabulka B)				
č.	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
XIII.143	C	A	A	C	A	–
XIV.1	C	C	A	C	A	C
XV.1	C	C	A	C	C	C
XVI.1	A	C	A	C	B	–
XVI.2	A	A	A	A	A	–
XVI.3	C	A	A	C	A	–
XVI.5	C	C	A	C	B	–
XVI.6	C	C	A	C	A	–
XVI.7	A	A	A	A	A	–
XVI.8	C	C	A	C	A	–
XVI.9	C	B	A	A	A	–
XVI.10	C	C	A	C	B	C
XVI.11	A	B	A	A	A	A
XVI.12	C	C	A	A	C	–
XVI.13	A	A	A	A	A	–
XVI.14	A	A	A	A	A	–
XVI.15	B	C	A	A	A	–
XVI.16	C	C	A	A	A	–
XVI.17	C	C	A	A	A	–
XVI.18	C	C	A	A	A	–
XVI.19	C	A	A	A	A	B
XVI.20	A	A	A	A	A	–
XVI.21	C	C	A	C	A	–
XVI.22	C	A	A	B	A	–
XVI.23	A	A	A	B	A	–
XVI.24	C	C	A	B	A	–
XVII.1	C	C	A	A	A	C
XVII.2	C	C	A	A	A	C
XVII.3	B	B	C	C	C	C
XVII.4	C	C	A	A	A	B
XVII.5	C	C	A	A	A	B
XVII.6	A	A	A	A	A	A
XVII.7	C	C	A	A	A	C
XVIII.1	C	C	A	C	A	C
XVIII.3	A	C	B	A	A	C
XVIII.4	C	C	A	A	A	C
XVIII.7	A	A	A	A	A	C
XVIII.10	C	C	A	B	A	–
XVIII.13	C	C	A	C	C	–
XVIII.14	C	C	A	A	A	–
XVIII.15	C	C	A	B	A	–
XVIII.16	C	C	A	B	B	–
XIX.1	C	C	B	C	A	C
XX.4	C	B	A	C	A	C
XX.15	C	A	A	A	A	–
XX.27	C	C	A	B	A	–
XX.28	C	C	A	A	B	–
XX.30	C	C	A	A	A	–
XX.52	C	C	A	B	A	–

Tabulka A - pokračování

Sloučenina		Druhy (viz tabulka B)				
č.	TU	MPa	MD	HV	SE	DB
XX.53	C	C	A	C	A	–
XX.54	C	C	A	B	A	–
XX.65	C	C	A	A	A	–
XX.98	C	C	A	A	A	–
XX.109	C	C	A	C	A	–
XX.110	C	C	A	A	A	–
XX.116	C	C	A	B	A	–
XX.117	C	C	A	C	A	–
XX.118	C	C	A	C	A	–
XX.137	C	C	A	B	A	–
XX.205	C	C	A	C	A	–
XX.218	C	C	A	C	A	–
XX.221	C	C	A	C	A	–
XX.226	C	A	A	C	C	–
XX.227	C	C	B	A	A	A
XX.231	C	C	A	C	A	–
XX.247	C	C	A	C	A	–
XX.251	C	C	A	A	A	B
XXI.1	C	C	B	A	A	A

5 Tabulka B

Písmenový kód	Testovaný druh	Nosné médium nebo potrava	Typ testu	Trvání testu (dny)
TU	Tetranychus urticae	list fazolu šarlatového	kontaktní	3
MPa	Myzus persicae	list čínského zelí	kontaktní	3
MD	Musca domestica (dospělec)	vata/cukr	kontaktní	2
HV	Heliothis virescens (larva)	sójový list	reziduální	5
SE	Spodoptera exigua (larva)	list bavlníku	reziduální	5
DB	Diabrotica balteata (larva)	filtrační papír/ semeno kukuřice	reziduální	2

10 V rámci kontaktního typu testu se účinná látka aplikuje jak na škůdce, tak i prostředí, zatímco v rámci reziduálního testu se účinná látka aplikuje na prostředí a to ještě před zamořením prostředí škůdcem.

Příklad 2

15 Tento příklad dále ilustruje pesticidní účinnost sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu.

V tabulce C jsou uvedeny další výsledky účinnosti testovaných sloučenin vůči čtyřem druhům škůdců a za použití různých aplikačních dávek. Testovací metoda a detaily testů za použití TU (*Tetranychus urticae*, kontaktní), MPa (*Myzus persicae*, kontaktní) a DB (*Diabrotica balteata*, kontaktní) jsou popsány v příkladu 1 a tabulce B. Použité aplikační dávky jsou uvedeny pro každý typ testů v záhlaví tabulky C. Protokol testu za použití MPb (*Myzus persicae*, systemický) je následující:

- Vzestupná systemická testovaná sloučenina byla vyhodnocena vůči *Myzus persicae* půdní zálivkou 2 až 3 týdny starých ředkviček (*Cherrybelle*) v aplikační dávce 10 ppm nebo 2,5 ppm. Byly použity rostliny ve stádiu prvních listů přibližně 2 x 1 cm. Kotyledony, růstový bod a jeden list byly odstraněny. Půda byla překryta průhledným víčkem. Na každou rostlinu jeden den před aplikací se zavede 12 až 18 dospělých mšic. V den aplikace se každý kořenáč umístí do plastické nádoby o obsahu 250 cm³ opatřené fluonovým pásem bránícím mšicím v úteku. Každý kořenáč se potom ošetří 10 cm³ chemikálie ve vodném roztoku (připraven jako 1% ve směsi ethanolu a acetonu v objemovém poměru 1:1 a obsahující 0,01 % produktu Synperonic NP8 (ICI Chemicals and Polymers)). Každá aplikace se třikrát replikuje. Ošetřené rostliny se převedou do prostředí s konstantní teplotou 20 °C a 60% relativní vlhkostí a s 16 hodinovou světelnou periodou. 3 a 5 dnů po aplikaci se vyhodnotí úmrtnost mšic.
- Účinnost vůči *Meloidogyne incognita* (MI) byla vyhodnocena aplikací účinné látky ve formě zálivkového roztoku na dva týdny staré okurkové rostliny (odrůda *Telegraph*) a zamořením půdy hlísticemi. Ke každé rostlině bylo přidáno 10 cm³ vodného roztoku testované sloučeniny (připraven v 1% ethanolu a acetonu (1:1) a obsahující 0,05 % produktu Synperonic NP8 (ICI Chemicals and Polymers)), takže finální půdní koncentrace činí 2 pp. Každá aplikace byla dvakrát replikována. 48 hodin po aplikaci byly okurkové rostliny infikovány 2 cm³ suspenze čerstvě vylíhlých juvenilů v koncentraci 350 hlístic na cm³. Test byl prováděn při teplotě 25 °C, 16 hodinové světelné periodě po dobu 9 dnů. Kořeny každé rostliny byly vyhodnoceny jako preceptické snížení kořenových uzlin vzhledem k neošetřeným infikovaným kontrolním rostlinám, přičemž výsledky jsou uvedeny v tabulce C.

Tabulka C

Sloučenina č.	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MPb 2.5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
II.1	–	–	–	–	1	–	95
II.2	88	–	–	–	100	–	100
II.3	–	–	–	–	–	–	0
II.4	–	–	–	–	4	–	96
II.5	–	–	–	–	–	–	96
II.6	39	–	–	–	–	–	88
II.7	–	–	–	–	4	–	98
II.8	74	–	24	–	100	–	97
II.9	–	–	58	–	100	–	98
III.1	–	–	5	–	–	–	98
III.2	60	–	58	–	97	–	93
III.3	–	–	8	–	41	–	83
III.4	–	–	–	–	–	–	0
III.5	–	–	–	–	–	–	30
III.6	–	–	–	–	–	–	47
III.7	–	–	–	–	–	–	48
III.8	–	–	–	–	–	–	0
III.9	–	7	–	–	–	–	88

Tabulka C – pokračování

Sloučenina č.	TU 100 ppm	Mpa 100 ppm	Mpa 27 ppm	Mpb 10 ppm	Mpb 2.5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
III.10	–	8	–	–	–	–	51
III.11	–	–	–	–	–	–	0
III.12	–	–	–	–	–	–	0
IV.1	100	–	66	92	–	80	0
IV.2	94	–	82	84	–	17	0
IV.3	60	–	8	100	–	–	96
IV.7	100	100	–	–	100	–	100
IV.8	92	–	81	–	23	–	0
IV.9	93	–	81	–	50	–	0
IV.10	–	–	–	–	–	–	11
IV.23	–	–	–	97	–	–	99
IV.24	–	–	–	–	–	–	88
V.2	100	–	84	–	55	–	0
V.6	–	–	–	–	–	–	72
V.12	100	–	100	–	10	–	0
V.15	49	–	50	–	100	–	92
VI.1	–	–	2	–	–	–	99
VI.4	–	–	–	–	5	–	98
VI.5	84	95	–	–	100	–	100
VI.6	–	–	–	97	–	–	77
VI.13	–	–	–	–	–	–	22
VI.14	–	–	–	–	–	–	0
VI.15	–	–	–	–	–	–	72
VI.16	–	–	–	–	–	–	55
VI.18	73	–	65	60	–	100	95
VI.19	74	–	100	99	–	–	100
VI.20	97	–	100	95	97	53	98
VI.25	77	–	15	–	46	–	88
VI.32	28	–	12	–	28	–	100
VI.36	–	–	–	79	–	–	17
VI.37	93	–	100	–	86	–	97
VI.40	92	–	98	–	100	–	92
VII.1	38	–	0	–	51	–	99
VII.2	36	–	39	–	100	–	99
VII.3	45	–	–	–	–	–	0
VII.4	–	–	7	–	–	–	0
VII.6	100	–	98	–	65	–	95
VII.7	99	–	100	–	45	–	98
VII.8	46	–	16	–	4	–	86
VII.9	90	6	–	–	–	–	0
VII.10	37	7	–	–	–	–	0
VII.12	–	–	–	96	–	–	0
VII.14	–	–	–	–	–	–	91
VII.15	–	–	–	–	–	–	100
VII.16	88	100	–	–	96	–	100
VII.17	90	–	9	–	–	60	0
VII.22	–	–	–	–	–	–	76
VII.23	–	–	–	–	–	–	68
VII.24	–	–	17	–	50	–	98

Tabulka C - pokračování

Sloučenina č.	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MPb 2.5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
VII.25	—	—	—	—	98	—	99
VII.26	95	—	30	—	96	—	100
VII.27	—	—	—	—	—	—	83
VII.28	—	—	—	—	—	—	66
VII.32	99	—	79	—	49	—	97
VII.36	100	—	100	—	90	—	92
VII.41	100	—	100	—	49	—	96
VII.43	85	100	—	—	—	—	86
VII.45	100	99	—	—	—	—	95
VII.47	—	—	—	—	—	—	94
VII.52	—	—	—	41	—	—	94
VII.53	—	—	—	67	—	—	99
VII.56	—	—	—	56	—	—	—
VII.83	—	—	—	—	—	—	66
VII.84	—	—	—	—	—	—	0
VII.90	97	—	92	—	93	—	95
VII.94	72	—	5	—	—	—	0
VII.98	56	—	11	—	—	—	0
VII.102	—	—	—	—	—	—	0
VII.114	—	—	—	28	—	—	50
VII.115	—	—	—	—	—	—	50
VII.116	—	—	—	—	—	—	33
VII.128	—	—	—	44	—	—	66
VII.130	—	—	—	—	—	—	28
VII.134	—	—	—	—	—	—	100
VIII.1	100	100	—	—	100	—	98
VIII.2	—	93	—	—	98	—	99
VIII.3	—	—	—	—	—	—	88
VIII.4	—	—	—	18	—	—	39
VIII.5	45	—	26	—	96	87	98
VIII.7	43	90	—	—	90	—	100
VIII.8	—	—	—	—	—	—	59
VIII.9	—	—	—	—	—	—	65
VIII.10	—	—	—	42	—	—	39
VIII.12	—	—	—	—	—	—	48
VIII.13	—	4	—	—	—	—	86
VIII.14	—	—	—	—	—	—	90
VIII.15	—	—	—	—	—	—	97
VIII.18	97	100	—	—	—	—	94
VIII.19	—	—	—	—	—	—	66
VIII.20	—	—	—	—	—	—	0
VIII.21	—	—	—	—	—	—	0
VIII.22	—	—	—	—	—	—	72
VIII.23	—	—	—	76	—	—	44
VIII.24	—	—	—	0	—	—	50
VIII.27	—	—	—	0	—	—	0
VIII.29	—	—	—	—	—	—	11
VIII.30	—	—	—	29	—	—	44
VIII.31	—	—	—	—	—	—	49

Tabulka C - pokračování

Sloučenina Č.	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MPb 2.5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
VIII.32	—	—	—	—	—	—	99
VIII.33	—	—	—	—	—	—	0
VIII.34	—	—	—	—	—	—	22
VIII.36	—	—	—	—	—	—	66
VIII.52	—	—	—	—	—	—	22
VIII.59	—	—	—	—	—	—	65
VIII.61	—	—	—	—	—	—	66
VIII.63	—	—	—	—	—	—	99
VIII.64	—	—	—	29	—	—	0
VIII.65	—	—	—	48	—	—	72
VIII.66	—	—	—	16	—	—	—
VIII.67	—	—	—	—	—	—	0
VIII.151	100	100	—	—	30	—	99
VIII.152	—	—	—	—	—	—	33
IX.33	—	—	—	0	—	—	44
IX.34	—	—	—	0	—	—	94
IX.36	—	—	—	2	—	—	0
IX.37	—	—	—	—	—	—	61
IX.40	—	—	—	30	—	—	50
IX.42	—	—	—	9	—	—	72
IX.55	—	—	—	—	—	—	83
IX.61	—	—	—	86	—	—	61
IX.73	—	—	—	100	—	—	72
IX.75	—	—	—	—	—	—	99
IX.82	91	100	—	—	—	—	3
IX.84	97	—	—	—	100	—	97
IX.124	—	—	—	—	—	—	65
IX.126	—	—	—	—	—	—	94
IX.127	—	—	—	—	—	—	50
X.3	100	—	100	52	—	—	94
X.26	—	—	—	82	—	—	88
X.32	54	—	—	—	—	—	96
XI.5	100	—	100	30	—	13	100
XI.9	—	—	—	—	26	—	99
XI.11	84	100	—	—	100	—	95
XI.23	40	14	—	—	48	—	98
XI.24	—	—	—	—	95	—	86
XI.25	41	100	—	—	—	—	97
XI.31	—	18	—	—	—	—	4
XI.34	100	100	—	—	99	—	100
XI.35	97	100	—	—	98	—	98
XI.36	100	100	—	—	100	—	92
XI.38	100	100	—	—	52	—	93
XI.40	36	—	100	100	95	77	100
XI.87	82	100	—	—	92	—	100
XI.102	—	—	2	—	—	—	0
XI.108	—	100	—	—	93	—	92
XI.109	100	—	—	—	35	—	93
XI.110	70	—	96	—	59	—	90

Tabulka C - pokračování

Sloučenina č.	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MPb 2.5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
XI.125	100	100	–	–	80	–	97
XI.127	100	–	100	26	–	–	0
XII.1	86	–	9	–	100	–	95
XII.3	100	–	46	9	65	–	88
XII.4	100	–	93	49	–	67	98
XII.5	37	–	0	72	–	–	89
XII.8	59	–	4	–	100	–	96
XII.9	–	42	–	–	–	–	68
XII.11	81	100	–	–	50	–	100
XII.12	73	100	–	–	–	–	97
XII.13	43	20	–	–	–	–	76
XII.14	93	100	–	–	95	–	93
XII.15	47	11	–	–	–	–	94
XII.19	50	30	–	–	–	–	69
XII.23	95	100	–	–	97	–	97
XII.25	100	100	–	–	56	–	99
XII.26	73	100	–	–	77	–	99
XII.27	–	98	–	–	–	–	–
XII.28	100	100	–	–	–	–	84
XII.29	–	100	–	–	100	–	99
XII.30	15	100	–	–	–	–	94
XII.31	73	–	22	–	100	–	95
XII.32	100	100	–	–	98	–	99
XII.33	45	37	–	–	–	–	–
XII.35	100	87	–	–	95	–	98
XII.49	38	–	18	–	97	–	95
XII.51	40	8	–	–	51	–	91
XII.54	100	80	–	–	100	–	98
XII.55	96	–	–	–	100	–	90
XII.68	53	–	–	–	–	–	0
XII.128	100	100	–	–	26	–	61
XII.129	100	100	–	–	86	–	89
XII.130	–	77	–	–	5	–	87
XII.131	87	–	26	–	54	–	86
XII.132	98	100	–	–	–	–	31
XII.133	99	–	85	–	6	–	0
XII.134	75	–	88	–	97	–	0
XII.142	54	100	–	–	92	–	95
XII.143	48	39	–	–	65	–	94
XII.144	100	100	–	–	–	–	53
XII.145	–	100	–	–	32	–	97
XII.146	–	45	–	–	–	–	69
XII.147	39	56	–	–	–	–	37
XII.148	97	97	–	–	–	–	84
XIII.1	35	–	–	–	–	–	89
XIII.2	95	100	–	–	100	–	98
XIII.3	79	84	–	–	88	–	99
XIII.4	100	100	–	–	100	–	96
XIII.6	79	–	–	–	96	–	100

Tabulka C - pokračování

Sloučenina č.	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MPb 2.5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
XIII.7	88	100	—	—	100	—	99
XIII.9	91	—	100	—	18	—	93
XIII.10	94	—	100	—	32	—	96
XIII.11	94	—	83	—	96	—	92
XIII.14	—	—	—	—	7	—	95
XIII.15	43	77	—	—	—	—	94
XIII.16	89	—	—	—	89	—	96
XIII.17	74	100	—	—	100	—	97
XIII.18	85	100	—	—	96	—	99
XIII.20	94	—	90	—	48	—	0
XIII.24	89	100	—	—	45	—	100
XIII.27	69	—	—	—	77	—	99
XIII.28	100	100	—	—	100	—	96
XIII.29	95	100	—	—	100	—	97
XIII.40	100	—	5	100	100	—	100
XIII.41	100	—	95	—	100	—	96
XIII.42	98	—	35	—	100	—	95
XIII.45	81	—	44	—	91	—	97
XIII.63	—	—	—	98	—	—	100
XIII.64	85	—	97	—	98	—	97
XIII.65	73	—	42	—	100	—	98
XIII.66	100	93	—	—	—	—	31
XIII.69	84	18	—	—	—	—	63
XIII.70	—	—	22	—	—	—	0
XIII.101	79	98	—	—	99	—	100
XIII.110	100	—	64	27	—	79	94
XIII.114	96	100	—	—	18	—	97
XIII.115	97	100	—	—	45	—	91
XIII.116	—	100	—	—	19	—	100
XIII.117	100	—	100	77	—	—	100
XIII.119	—	—	13	29	82	53	91
XIII.122	95	100	—	—	35	—	100
XIII.124	78	—	12	—	—	—	0
XIII.133	100	—	100	100	—	50	100
XIII.134	97	—	100	100	—	—	100
XIII.143	—	—	—	—	—	—	41
XIV.1	45	—	15	100	—	33	0
XV.1	82	—	18	80	—	70	91
XVI.1	—	34	—	—	—	—	50
XVI.2	—	—	—	—	7	—	82
XVI.3	59	—	—	—	97	—	94
XVI.5	56	—	39	—	62	—	100
XVI.6	88	97	—	—	96	—	100
XVI.7	—	—	—	—	—	—	0
XVI.8	42	100	—	—	—	—	89
XVI.9	68	29	—	—	—	—	12
XVI.10	100	—	65	100	—	53	100
XVI.11	—	—	2	—	—	—	0
XVI.12	20	18	—	—	—	—	81

Tabulka C - pokračování

Sloučenina č.	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MPb 2.5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
XVI.13	—	—	—	—	—	—	32
XVI.14	—	—	—	—	—	—	0
XVI.15	—	—	53	—	48	—	94
XVI.16	100	100	—	—	—	—	94
XVI.17	46	45	—	—	—	—	24
XVI.18	25	48	—	—	—	—	43
XIV.19	26	—	—	—	—	—	0
XVI.20	—	—	—	—	—	—	42
XVI.21	82	—	100	—	8	—	100
XVI.22	44	—	—	—	—	—	41
XVI.23	—	—	—	—	—	—	38
XVI.24	81	100	—	—	85	—	97
XVII.1	30	—	7	74	—	50	0
XVII.2	24	—	1	—	—	27	0
XVII.3	—	—	0	—	—	87	0
XVII.4	11	—	0	—	—	—	0
XVII.5	32	—	7	—	—	—	0
XVII.6	—	—	—	—	—	—	0
XVII.7	49	—	7	—	—	30	—
XVIII.1	—	—	45	100	—	23	98
XVIII.4	96	—	100	15	—	93	94
XVIII.7	—	—	—	—	—	83	0
XVIII.10	49	—	65	—	29	—	100
XVIII.13	100	—	74	—	53	—	0
XVIII.14	56	—	7	—	—	—	0
XVIII.15	62	—	38	—	89	—	100
XVIII.16	55	—	5	—	94	—	100
XIX.1	100	—	15	30	—	100	82
XX.4	91	—	71	8	—	97	0
XX.15	100	—	—	—	94	—	100
XX.27	69	96	—	—	91	—	100
XX.28	31	85	—	—	—	—	73
XX.30	69	100	—	—	91	—	99
XX.52	63	—	100	—	93	—	96
XX.53	97	100	—	—	92	—	100
XX.54	43	3	—	—	—	—	61
XX.65	52	34	—	—	—	—	47
XX.98	85	—	—	—	95	—	100
XX.109	50	100	—	—	100	—	99
XX.110	77	100	—	—	95	—	99
XX.116	68	—	71	—	98	—	96
XX.117	100	98	—	—	96	—	100
XX.118	34	7	—	—	—	—	21
XX.137	47	—	100	—	94	—	95
XX.205	79	100	—	—	—	—	94
XX.218	81	100	—	—	—	—	97
XX.221	42	—	79	—	92	—	99
XX.226	94	—	—	—	100	—	97
XX.227	86	—	51	100	—	—	100

Tabulka C - pokračování

Sloučenina č.	TU 100 ppm	MPa 100 ppm	MPa 27 ppm	MPb 10 ppm	MPb 2.5 ppm	DB 25 ppm	MI 2 ppm
XX.231	88	–	100	–	52	–	100
XX.247	90	100	–	–	100	–	94
XX.251	18	–	79	26	–	–	0
XXI.1	28	–	0	–	–	–	0

5 Příklad 3

Spektrum nemotocidní účinnosti sloučenin podle vynálezu bylo studováno při kontaktních testech v přítomnosti půdy a hostitelské rostliny. Největší účinnost byla pozorována vůči *Meloidogyne incognita*, *Globodera rostochiensis*, *Pratylenchus brachyurus*, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Hoplolaimus columbus* a *Radopholus similis*. Adekvátní účinnost byla pozorována vůči *Rotylenchus reniformis* a *Belonolaimus longicandatus*.

Následující příklady demonstrují formulace vhodné pro aplikaci sloučen podle vynálezu. Množství účinné látky je vyjádřeno v hmotnostních dílech nebo gramech na litr podle toho, jak je uvedeno.

Příklad 4

Tento příklad demonstruje vhodné pro půdní aplikaci. Tyto granule mohou být získány standardními technikami, mezi které patří, impregnace, ovrstvování, vytlačování nebo aglomerace.

		Hmotn. %
Impregnované granule:	účinná látka	5
	dřevěná kalafuna	2,5
	sádrové granule	92,5
	(20 až 40 mesh)	
Ovrstvené granule:	účinná látka	0,5
	Solvesso 200	0,4
	granule uhličitany	
	vápenatého (30 až 40 mesh)	99,1
Granule s pomalým		
Uvolňováním účinné látky:	účinná látka	10
	polyvinylacetát/vinylchloridový	
	kopolymerní latex	5
	attapulgitové granule	85

Příklad 5

5 Tento příklad demonstruje formulace pro použití ve formě postřiku. Sloučeniny mohou být formulovány jako smáčitelné prášky, ve vodě dispergovatelné granule, suspenzní koncentráty, emulgovatelné koncentráty, emulze nebo suspenze mikrokapslí, zředěné za účelem aplikace vodou.

		g/l
Emultovatelný koncentrát	účinná látka	250
	dodecylbenzensulfonát vápenatý	50
	nonylfenoethoxylát	50
	alkylbenzenové rozpouštědlo	do 1 litru
Smáčitelný prášek:	kapalná účinná látka	40
	lignosulfonátové dispergační činidlo	5
	silika	25
	laurylsulfát sodný	3
	kaolin	27
Suspenze mikrokapslí:	kapalná účinná látka	250
	toluendiisokyanát	10
	polymethylenpolyfenylisokyanát	
	nonylfenoethoxylát	6
	lignosulfonátové dispergační činidlo	15
	xanthanové guma	1
	bentonit	10
	biocid Proxel	0,1
	uhličitan sodný	5
	voda	do 1 litru

10 Suspenze mikrokapslí může být použita jako postřik, půdní zálivka nebo jako meziprodukt pro přípravu granulí s pomalým uvolňováním účinné látky pro aplikaci do půdy.

		g/l
Suspenzní koncentrát.	pevná účinná látka	400
	lignosulfonátové dispergační činidlo	50
	laurylsulfát sodný	30
	xanthanová guma	1
	biocid Proxel	0,1
	bentonit	10
	voda	do 1 litru

Příklad 6

15

Tento příklad demonstruje formulace vhodné pro použití při ošetření semen konvenčním aplikačním zařízením.

		Hmotn. %
Kompozice pro ošetření		
semen za sucha:		
	účinná látka	20
	dodecylbenzen	3
	produkt Rubine Toner	
	(barvivo)	2,7
	talek	53,3
	silika	do 100 %

Suspenzní koncentrát a suspenze mikrokapslí podle příkladu 5 mohou být použity jako roztékavé koncentráty pro ošetření semen.

5

Příklad 7

Tento příklad demonstruje formulaci sloučenin pro elektrostatický postřik.

10

	g/l
Účinná látka	200
N-methylpyrrolidon	50
sójový olej	120
Solvessol 200	do 1 litru

15

Příklad 8

Tento příklad demonstruje formulaci vhodnou pro použití jako návnada.

20

	Hmotn. %
Účinná látka	0,25
moučkový cukr	99,65
butylovaný hydroxytoluen	0,10

25

Příklad 9

Tento příklad demonstruje formulaci vhodnou pro použití jako bolus

30

	mg
Účinná látka	1300
škrobglykolát sodný	300
mikrokrystalická celulóza	1200
laktóza	2920
povidon	250
stearát hořečnatý	30

35

Příklad 10

Tento příklad demonstruje formulaci vhodnou pro použití jako injikovatelná suspenze.

5		<u>mg</u>
	Účinná látka	40
	natriummetabisulfit	1
	Bolysorbate 80	1
	methylhydroxybenzoát sodný	2
10	<u>voda</u>	<u>do 1 ml</u>

Příklad 11

15 Tento příklad demonstruje formulaci vhodnou pro použití jako injikovatelný roztok

		<u>mg</u>
	Účinná látka	20
	citran sodný	6
	kyselina citronová	1
20	chlorid sodný	7
	chlorkresol	1
	<u>voda</u>	<u>do 1 ml</u>

25 Příklad 12

Tento příklad demonstruje formulaci vhodnou pro použití jako perorální suspenze.

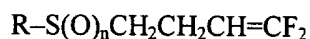
		<u>g</u>
30	Účinná látka	100,0
	Polysorbát 80	2,0
	xanthanová guma	5,0
	koloidní oxid křemičitý	10,0
	methylhydroxybenzoát	1,5
35	monohydrát kyseliny citronové	10,0
	citrát sodný	10,0
	<u>přečištěná voda do</u>	<u>1000,0 ml</u>

40

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát obecného vzorce II

45

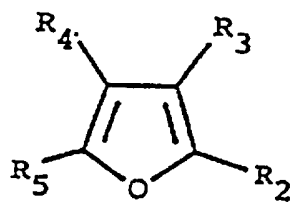


(I)

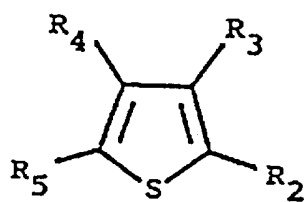
ve kterém

50 n znamená 0, 1 nebo 2 a

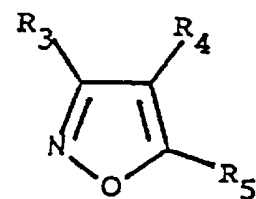
R znamená skupinu obecného vzorce



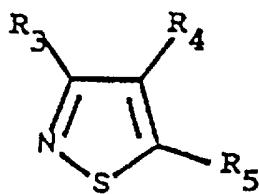
(II)



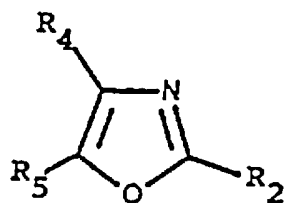
(III)



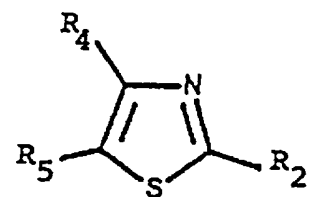
(IV)



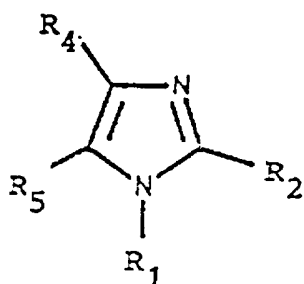
(V)



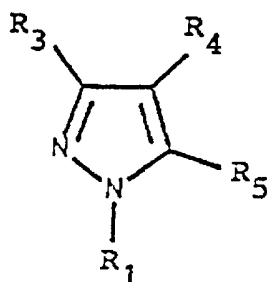
(VI)



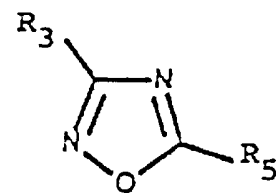
(VII)



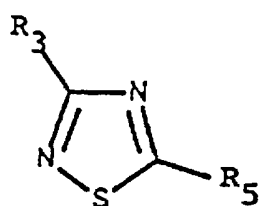
(VIII)



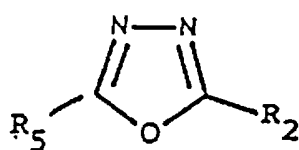
(IX)



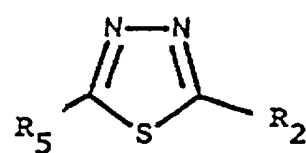
(X)



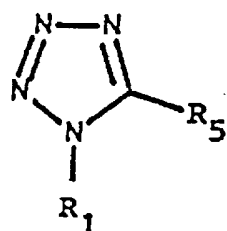
(XI)



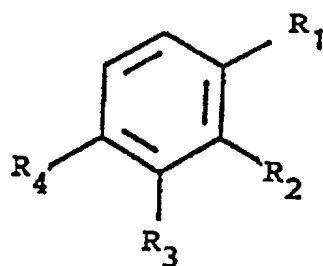
(XII)



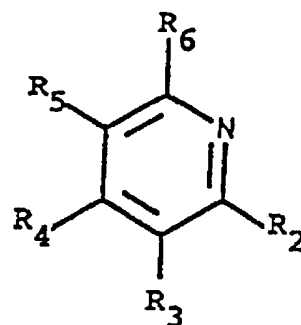
(XIII)



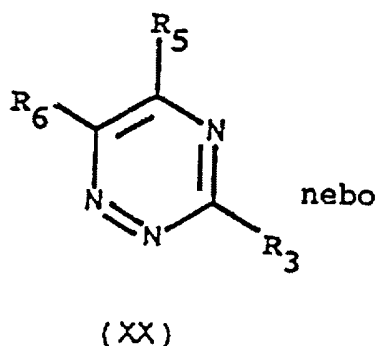
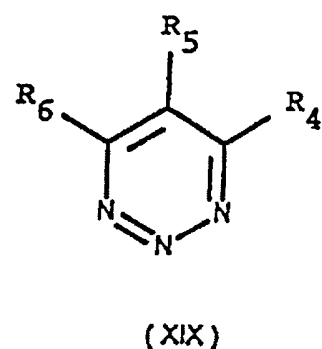
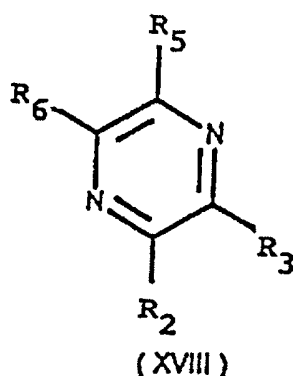
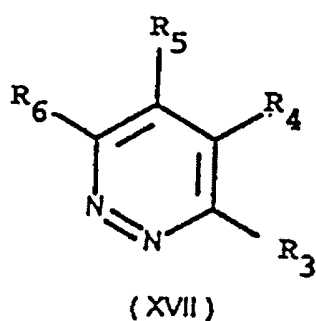
(XIV)



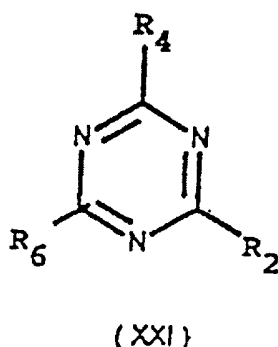
(XV)



(XVI)



nebo



ve kterém

5

alespoň jeden z obecných substituentů R_1 (v případě připojení k uhlíkovému atomu, R_2 , R_3 , R_4 , R_5 nebo R_6 znamená skupinu $S(O)_nCH_2CH_2CH=CF_2$ a ostatní substituenty

- 10 R_1 (v případě připojení k uhlíkovému atomu), R_2 , R_3 , R_4 , R_5 a R_6 každý nezávisle znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou atomem halogenu, nitro-skupinou, kyano-skupinou, skupinou $COOR_7$ nebo její soli, hydroxy-skupinou, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyimino-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-karbonylovou skupinou, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, 15 mono- nebo dialkylkarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, amino-skupinou, mono- nebo dialkylamino-skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamido skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a alkylsulfonylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo arylsulfonylovou skupinou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být samy o 20 sobě substituovány atomem halogenu, alkoxy skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo nitroskupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou atomem halogenu, skupinou $COOR_7$ nebo její soli, hydroxy-skupinou, nitroskupinou nebo kyano-skupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, alkylcykloalkylovou skupinu obsahující 4 až 7 25 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkenyloxy-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkinyloxy-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, monoalkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, dialkoxyalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 30 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou

skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinou, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována

5 alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a

10 atom dusíku a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylalkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, která obsahuje 1 nebo 2 heteroatomy

15 zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, aryloxy-skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkoxy-skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkoxy-zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně

20 substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, aryloxyalkylovou skupinu, ve které aryloxy-zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, 5- nebo 6-člennou heteroaryloxy skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom dusíku a atom síry a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, hydroxy-skupinou skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou skupinu heteroaryloxyalkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylovou skupinou obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinou obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, helogenalkoxy-slupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenyloxy-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, atom halogenu, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu, nitroskupinu, skupinu -NR₇R₈, skupinu -NR₇COR₈, skupinu -NR₇CSR₈, skupinu -NR₇SO₂R₈, skupinu -N(SO₂-R₇)(SO₂-R₈), skupinu -COR₇, skupinu -CONR₇R₈, skupinu -C₁₋₆-alkyl-CONR₇R₈, skupinu -CR₇NR₈, skupinu -COOR₇, skupinu -OCOR₇, skupinu -SR₇, skupinu -SOR₇, skupinu -SO₂R₇, skupinu -C₁₋₆-alkylSR₇, skupinu C₁₋₆-alkylSOR₇, skupinu -C₁₋₆alkyl-SO₂R₇, skupinu -OSO₂R₇, skupinu -SO₂NR₇R₈, skupinu -CSNR₇R₈, skupinu -SiR₇R₈R₉, skupinu -OCH₂CO₂R₇, skupinu -OCH₂CH₂CO₂R₇, skupinu -CONR₇SO₂R₈, skupinu -C₁₋₆-alkyl-CONR₇SO₂R₈, skupinu -NHCONR₇R₈, skupinu -NHCSNR₇R₈ nebo přilehlé dva z R₁ až R₄ tvoří dohromady 5- nebo 6-členný karbocyklický kruh nebo 5- nebo 6-členný heterocyklický kruh obsahující jako heteroatomy dva atomy kyslíku,

- 5 R_1 (v případě připojení k dusíkovému atomu) znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, nitro-skupinou, kyano-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její soli, hydroxy-skupinou, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyimino-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxykarbonylovou skupinou, ve které alkoxy-zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, mono- nebo di alkykarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, amino-skupinou, mono- nebo dialkylaminovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamido-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkalsulfonylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, arylsulfonylovou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být zase substituovány halogenem, alkoxy skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo nitroskupinou, cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, alkylcykloalkylovou skupinu obsahující 4 až 6 uhlíkových atomů, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, mono-alkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, dialkoxyalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její soli, amino sulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, aryloxyalkylovou skupinu, ve které aryloxyzbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována na arylovém zbytku alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitroskupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxyskupinou, skupinou COOR_7 nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylalkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, skupinu $-\text{CONR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{C}_{1-6}\text{-alkyl-CONR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{NHCOR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{NHCSR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{COR}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{COOR}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{COOR}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{SO}_2\text{R}_8$, skupinu $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}_7)(\text{SO}_2\text{R}_8)$, skupinu $-\text{COR}_7$, skupinu $-\text{COOR}_7$, skupinu $-\text{OCOR}_7$, skupinu OSO_2R_7 , skupinu $-\text{SO}_2\text{NR}_7\text{NR}_8$, skupinu $-\text{SO}_2\text{R}_7$, skupinu $-\text{SOR}_7$, skupinu $-\text{CSNR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{CSNR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{SiR}_7\text{R}_8\text{R}_7$, skupinu $-\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{R}_7$, skupinu $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}_7$, skupinu $-\text{CONR}_7\text{SO}_2\text{R}_8$ nebo skupinu $-\text{C}_{1-6}\text{-alkylCONR}_7\text{SO}_2\text{R}_8$,

- 5 R_7 a R_8 každý nezávisle znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, kyano-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její solí, hydroxy-skupinou, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyiminoskupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxykarbonylovou skupinou, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, mono- nebo dialkylkarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, amino-skupinou, mono- nebo dialkylamino-skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamido-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a alkylsulfonylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo arylsulfonylovou skupinou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být samotné substituovány halogenem, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo nitro-skupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, skupinou COOR_7 nebo její solí, hydroxy-skupinou, nitro-skupinou nebo kyanoskupinou, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, atom halogenu nebo hydroxy-skupinu, a
- 15 R_9 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, atom halogenu nebo hydroxy-skupinu, a jeho adiční soli s kyselinami.

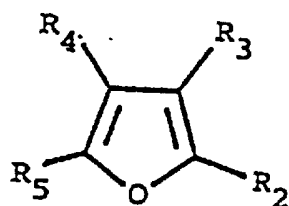
- 45 2. Substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát podle nároku 1 obecného vzorce I



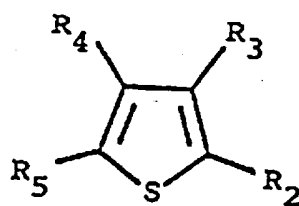
50 ve kterém

n znamená 0, 1 nebo 2 a

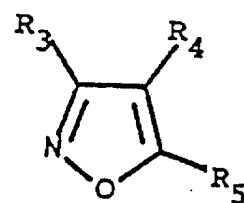
R znamená skupinu obecného vzorce



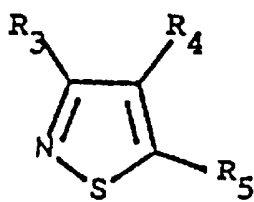
(II)



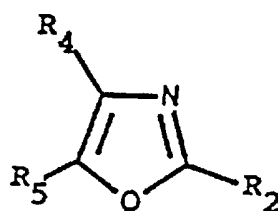
(III)



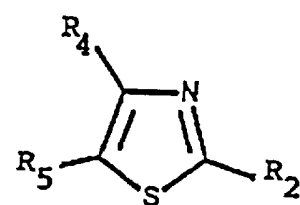
(IV)



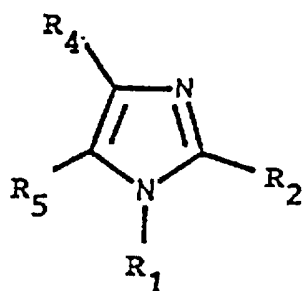
(V)



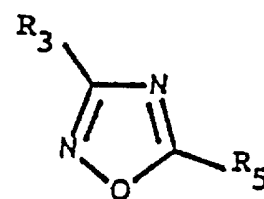
(VI)



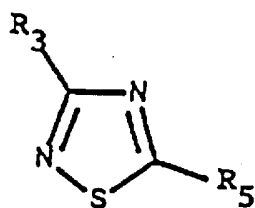
(VII)



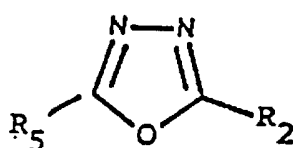
(VIII)



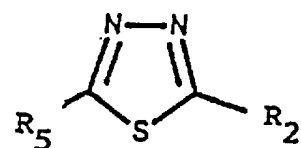
(X)



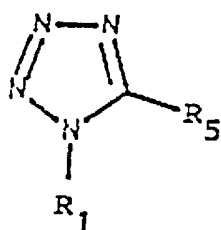
(XI)



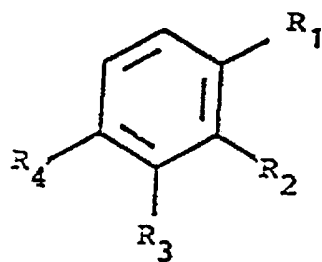
(XII)



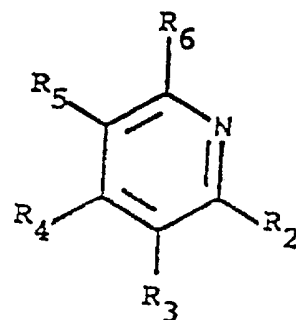
(XIII)



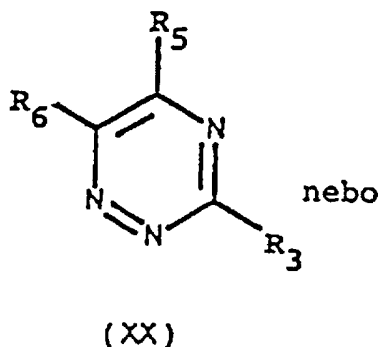
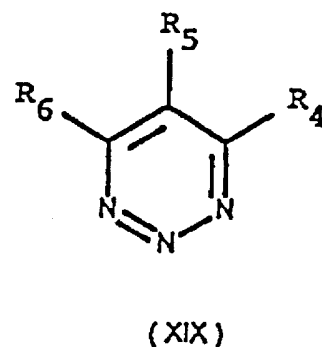
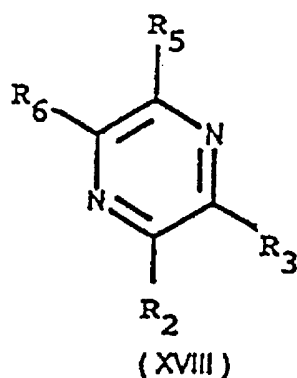
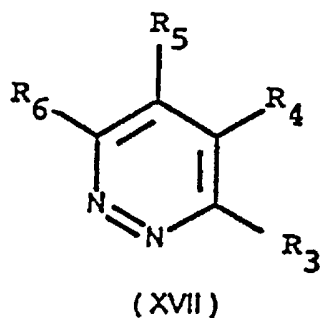
(XIV)



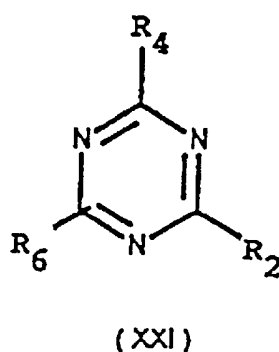
(XV)



(XVI)



nebo



ve kterém

- 5 alespoň jeden z obecných substituentů R_1 (v případě připojení k uhlíkovému atomu), R_2 , R_3 , R_4 , R_5 nebo R_6 znamená skupinu $S(O)_nCH_2CH_2CH=CF_2$, a ostatní substituenty

- R_1 (v případě připojení k uhlíkovému atomu) R_2 , R_3 , R_4 , R_5 a R_6 každý nezávisle znamená atom
 10 vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou
 atomem halogenu, nitro-skupinou, kyano-skupinou, skupinou $COOR_7$ nebo její solí,
 hydroxy-skupinou, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyimino-
 skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-karbonylovou skupinou, ve které
 15 alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, mono- nebo
 dialkyلكarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových
 atomů, amino-skupinou, mono- nebo dialkylamino-skupinou, ve které každý alkylový
 zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamido skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových
 20 atomů a alkylsulfonylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo
 arylsulfonylovou skupinou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být samy o
 sobě substituovány atomem halogenu, alkoxy skupinou obsahující 1 a 6 uhlíkových atomů
 25 nebo nitroskupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů a případně
 substituovanou atomem halogenu, skupinou $COOR_7$ nebo její solí, hydroxy-skupinou,
 nitroskupinou nebo kyano-skupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových
 atomů, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu
 obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, alkylcykloalkylovou skupinu obsahující 4 až 7
 30 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkenyloxy-
 skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkinyloxy-skupinu obsahující 2 až 6
 uhlíkových atomů, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů,
 monoalkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, dialkoxyalkylovou
 skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10
 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinu obsahující 1 až 6
 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou
 skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou

COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinou, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylalkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, která obsahuje 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, aryloxy-skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkoxy-skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkoxy-zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, aryloxyalkylovou skupinu, ve které aryloxy-zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, 5- nebo 6-člennou heteroaryloxy skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom dusíku a atom síry a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, hydroxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, hydroxy-skupinou skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylalkoxy-skupinu, která obsahuje 1 až 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkoxy-zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou skupinu heteroaryloxylakylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkoxy-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenyloxy-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, atom halogenu, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu, nitroskupinu, skupinu -NR₇R₈, skupinu -NR₇COR₈, skupinu -NR₇CSR₈, skupinu -NR₇SO₂R₈, skupinu -N(SO₂-R₇)(SO₂-R₈), skupinu -COR₇, skupinu -CONR₇R₈, skupinu -C₁₋₆-alkyl-CONR₇R₈, skupinu -CR₇NR₈, skupinu -COOR₇, skupinu -OCOR₇, skupinu -SR₇, skupinu -SOR₇, skupinu -SO₂R₇, skupinu -C₁₋₆-alkylSR₇, skupinu C₁₋₆-alkylSOR₇, skupinu -C₁₋₆-alkyl-SO₂R₇, skupinu

OSO₂R₇, skupinu –SO₂NR₇R₈, skupinu –CSNR₇R₈, skupinu –SiR₇R₈R₉, skupinu –OCH₂CO₂R₇, skupinu –OCH₂CH₂CO₂R₇, skupinu –CONR₇SO₂R₈, skupinu –C₁₋₆–alkyl–CONR₇SO₂R₈, skupinu –NHCONR₇R₈, skupinu –NHCSNR₇R₈ nebo přilehlé dva z R₁ až R₄ tvoří dohromady 5– nebo 6–členný karbocyklický kruh nebo 5– nebo 6–členný heterocyklický kruh obsahující jako heteroatomy dva atomy kyslíku,

R₁ (v případě připojení k dusíkovému atomu) znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, nitro–skupinou, kyano–skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, hydroxy–skupinou, alkoxy–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyimino–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxykarbonylovou skupinou, ve které alkoxy–zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, mono– nebo di alkyلكarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, amino–skupinou, mono– nebo dialkylaminovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamido–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, arylsulfonylovou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být zase substituovány halogenem, alkoxy skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo nitro skupinou, cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, alkylocykloalkylovou skupinu obsahující 4 až 6 uhlíkových atomů, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, mono–alkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, dialkoxyalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy–skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano–skupinou nebo nitro–skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou, halogenem, hydroxy–skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano–skupinou nebo nitro–skupinou, aryloxyalkylovou skupinu, ve které aryloxyzbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována na arylovém zbytku alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy–skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano–skupinou nebo nitro skupinou, 5– nebo 6–člennou heteroarylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy–skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano–skupinou nebo nitro–skupinou, 5– nebo 6–člennou heteroaryloxyalkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy–skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano–skupinou nebo nitro–skupinou, 5– nebo 6–člennou heteroaryloxyalkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 alkylové skupiny a která je případně substituována na heteroarylovém zbytku alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy–skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano–skupinou nebo nitro–skupinou, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až

- 6 uhlíkových atomů, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu, nitro-skupinu, skupinu $-\text{CONR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{C}_{1-6}\text{-alkyl-CONR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{NHCOR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{NHCSR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{COR}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{COOR}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{COOR}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{COR}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{COOR}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{COOR}_8$, skupinu $-\text{NR}_7\text{SO}_2\text{R}_8$, skupinu $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}_7)(\text{SO}_2\text{R}_8)$, skupinu $-\text{COR}_7$, skupinu $-\text{COOR}_7$, skupinu $-\text{OCOR}_7$, skupinu OSO_2R_7 , skupinu $-\text{SO}_2\text{NR}_7\text{NR}_8$, skupinu $-\text{SO}_2\text{R}_7$, skupinu $-\text{SOR}_7$, skupinu $-\text{CSNR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{CSNR}_7\text{R}_8$, skupinu $-\text{SiR}_7\text{R}_8\text{R}_7$, skupinu $-\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{R}_7$, skupinu $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}_7$, skupinu $-\text{CONR}_7\text{SO}_2\text{R}_8$ nebo skupinu $-\text{C}_{1-6}\text{-alkylCONR}_7\text{SO}_2\text{R}_8$,
- 10 R₇ a R₈ každý nezávisle znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, kyano-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její soli, hydroxy-skupinou, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyiminoskupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxykarbonylovou skupinou, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, mono- nebo dialkykarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, amino-skupinou, mono- nebo dialkylamino-skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamido-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a alkylsulfonylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo arylsulfonylovou skupinou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být samotné substituovány halogenem, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo nitro-skupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, skupinou COOR_7 nebo její soli, hydroxy-skupinou, nitro-skupinou nebo kyanoskupinou, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, haloenalkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, atom halogenu nebo hydroxyskupinu, a
- 40 R₉ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR_7 nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxyskupinou, skupinou COOR_7 nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, atom halogenu nebo hydroxy-skupinu,

a jeho adiční soli s kyselinami.

3. Substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát podle nároku 1 obecného vzorce I

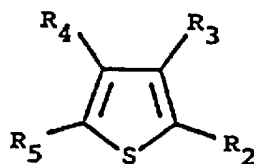


5 ve kterém

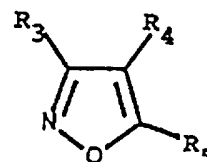
n znamená 0, 1 nebo 2 a

R znamená skupinu obecného vzorce

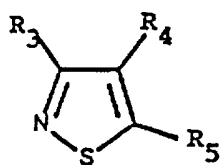
10



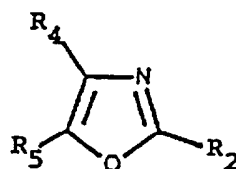
(III)



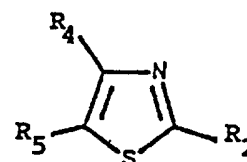
(IV)



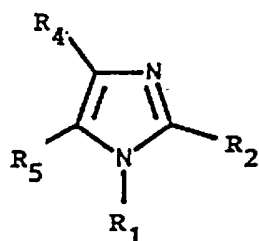
(V)



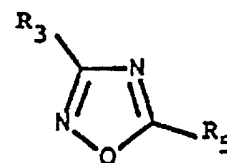
(VI)



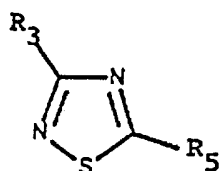
(VII)



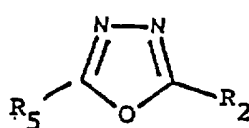
(VIII)



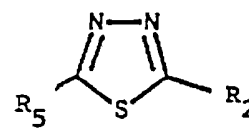
(X)



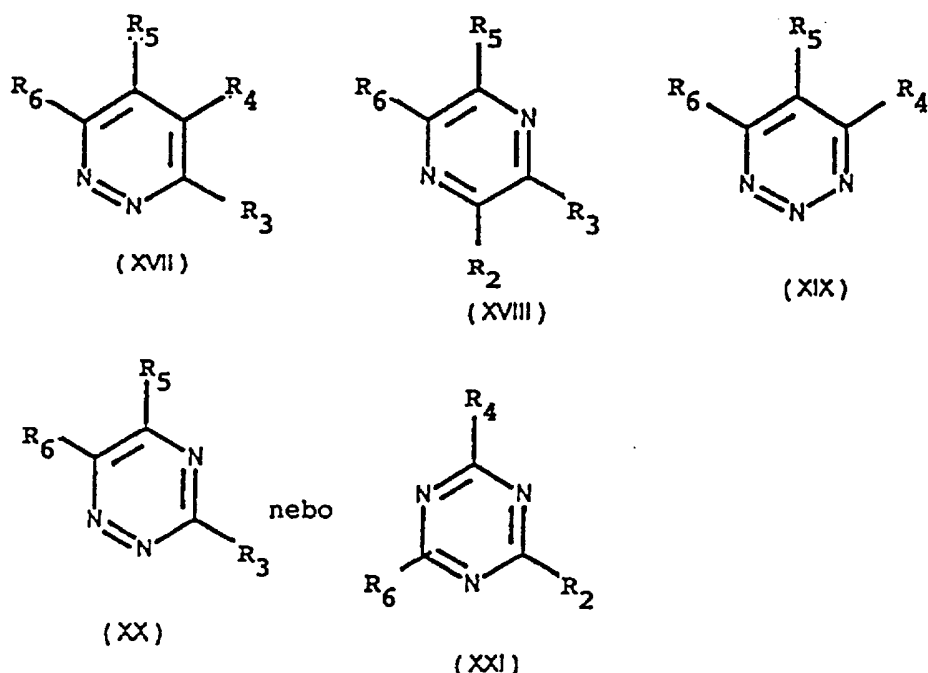
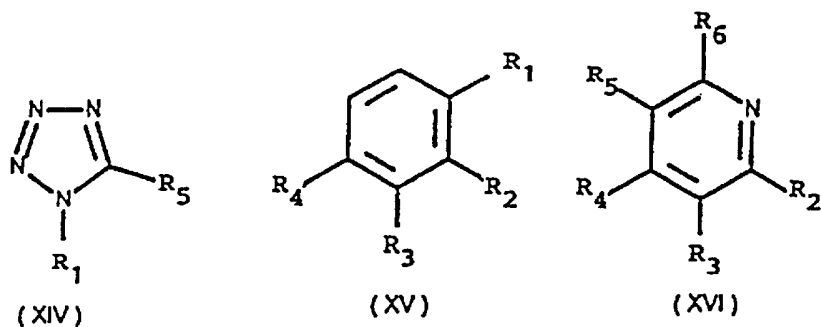
(XI)



(XII)



(XIII)



ve kterém

- 5 alespoň jeden z obecných substituentů R_1 (v případě připojení k uhlíkovému atomu), R_2 , R_3 , R_4 , R_5 nebo R_6 znamená skupinu $S(O)_nCH_2CH_2CH=CF_2$, a ostatní substituenty

R_1 (v případě připojení k uhlíkovému atomu) R_2 , R_3 , R_4 , R_5 a R_6 každý nezávisle znamená atom
 vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou
 atomem halogenu, nitro-skupinou, kyano-skupinou, skupinou $COOR_7$ nebo její solí,
 10 hydroxy-skupinou, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyimino-
 skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-karboxylovou skupinou, ve které
 alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, mono- nebo
 dialkylkarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových
 atomů, amino-skupinou, mono- nebo dialkylamino-skupinou, ve které každý alkylový
 15 zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamido skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových
 atomů a alkylsulfonylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo
 arylsulfonylovou skupinou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být samy o
 sobě substituovány atomem halogenu, alkoxy skupinou obsahující 1 a 6 uhlíkových atomů
 nebo nitroskupinou, alkenylovou skupinou obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů a případně
 20 substituovanou atomem halogenu, skupinou $COOR_7$ nebo její solí, hydroxy-skupinou,

nitroskupinou nebo kyano-skupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, alkylcykloalkylovou skupinu obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkenyloxy-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkinyloxy-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, monoalkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, dialkoxyalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinou, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylalkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, která obsahuje 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, aryloxy-skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkoxy-skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkoxy-zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, aryloxyalkylovou skupinu, ve které aryloxy-zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, 5- nebo 6-člennou heteroaryloxyskupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom dusíku a atom síry a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, hydroxy-skupinou skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroarylalkyloxy-skupinu, která obsahuje 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkoxy-zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a které je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou skupinu heteroaryloxyalkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a

atom dusíku, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylovou skupinou obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkoxy–skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenyloxy–skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinyloxy–skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, atom halogenu, hydroxy–skupinu, kyano–skupinu, nitroskupinu, skupinu –NR₇R₈, skupinu –NR₇COR₈, skupinu –NR₇CSR₈, skupinu –NR₇SO₂R₈, skupinu –N(SO₂–R₇)(SO₂–R₈), skupinu –COR₇, skupinu –CONR₇R₈, skupinu –C_{1–6}–alkyl–CONR₇R₈, skupinu –CR₇NR₈, skupinu –COOR₇, skupinu –OCOR₇, skupinu –SR₇, skupinu –SOR₇, skupinu –SO₂R₇, skupinu –C_{1–6}–alkylSR₇, skupinu C_{1–6}–alkylSOR₇, skupinu –C_{1–6}alkyl–SO₂R₇, skupinu –OSO₂R₇, skupinu –SO₂NR₇R₈, skupinu –CSNR₇R₈, skupinu –SiR₇R₈R₉, skupinu –OCH₂CO₂R₇, skupinu –OCH₂CH₂CO₂R₇, skupinu –CONR₇SO₂R₈, skupinu –NHCSNR₇R₈ nebo přilehlé dva z R₁ až R₄ tvoří dohromady 5– nebo 6–členný karbocyklický kruh nebo 5– nebo 6– členný heterocyklický kruh obsahující jako heteroatomy dva atomy kyslíku,

R₁ (v případě připojení k dusíkovému atomu) znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, nitro–skupinou, kyano–skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, hydroxy–skupinou, alkoxy–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyimino–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxykarbonylovou skupinou, ve které alkoxy–zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, mono– nebo di alkyلكarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, amino–skupinou, mono– nebo dialkylaminovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamido–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkylsulfonylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, arylsulfonylovou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být zase substituovány halogenem, alkoxykupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo nitroskupinou, cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, alkylcykloalkylovou skupinu obsahující 4 až 6 uhlíkových atomů, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, mono–alkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, dialkoxyalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy–skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinu, kyano–skupinu nebo nitro–skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou, halogenem, hydroxy–skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano–skupinou nebo nitro–skupinou, aryloxyalkylovou skupinu, ve které aryloxyzbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována na arylovém zbytku alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy–skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano–skupinou nebo nitroskupinou, 5– nebo 6–člennou heteroarylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxyskupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano–skupinou nebo nitro–skupinou, 5– nebo 6–člennou heteroarylalkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy–skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6

uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, 5- nebo 6-člennou heteroaryloxyalkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 alkylové skupiny a která je případně substituována na heteroarylovém zbytku alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, hydroxy-skupinu, kyano-skupinu, nitro-skupinu, skupinu -CONR₇R₈, skupinu -C₁₋₆-alkyl-CONR₇R₈, skupinu -NHCOR₇R₈, skupinu -NHCSR₇R₈, skupinu -NR₇R₈, skupinu -NR₇COR₈, skupinu -NR₇COOR₈, skupinu -NR₇COOR₈, skupinu -NR₇SO₂R₈, skupinu -N(SO₂R₇)(SO₂R₈), skupinu -COR₇, skupinu -COOR₇, skupinu -OCOR₇, skupinu OSO₂R₇, skupinu -SO₂NR₇NR₈, skupinu -SO₂R₇, skupinu -SOR₇, skupinu -CSNR₇R₈, skupinu -CSNR₇R₈, skupinu -SiR₇R₈R₇, skupinu -OCH₂CO₂R₇, skupinu -OCH₂CH₂CO₂R₇, skupinu -CONR₇SO₂R₈ nebo skupinu -C₁₋₆-alkylCONR₇SO₂R₈,

R₇ a R₈ každý nezávisle znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, kyano-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, hydroxy-skupinou, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-iminoskupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxykarbonylovou skupinou, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinou, mono- nebo dialkylkarbamoylovou skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, amino-skupinou, mono- nebo dialkylamino-skupinou, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamido-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a alkylsulfonylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo arylsulfonylovou skupinou obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, které mohou být samotné substituovány halogenem, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo nitro-skupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, skupinou COOR₇ nebo její solí, hydroxy-skupinou, nitro-skupinou nebo kyanoskupinou, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, atom halogenu nebo hydroxy-skupinu, a

R₉ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkinylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkinylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů a případně substituovanou alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její solí, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, arylalkylovou skupinu, ve které arylový zbytek obsahuje 6 až 10 uhlíkových atomů a

alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a která je případně substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinou obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenem, hydroxy-skupinou, skupinou COOR₇ nebo její soli, aminosulfonylovou skupinou, kyano-skupinou nebo nitro-skupinou, atom halogenu nebo hydroxy-skupinu,

a jeho adiční soli s kyselinami.

4. Substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém v případě, že jeden z R₁ až R₆ znamená

– substituovanou alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo obsahuje substituovaný alkylový zbytek obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, potom tato skupina nebo zbytek obsahuje alespoň jeden substituent zvolený z množiny zahrnující atom halogenu, nitro-skupinu, kyano-skupinu, skupinu COOR₇ nebo její sůl, hydroxy-skupinu, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxyimino-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxykarbonylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, karbamoylovou skupinu, mono- nebo dialkylkarbamoylovou skupinu, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, aminoskupinu, mono- nebo dialkylamino-skupinu, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, acylamino-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkylsulfonylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a arylsulfonylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů,

– substituovanou alkenylovou skupinu nebo obsahuje substituovaný alkenylový zbytek, potom tato skupina nebo zbytek obsahuje alespoň jeden substituent zvolený z množiny zahrnující atom halogenu, skupinu COOR₇ nebo její sůl, hydroxy-skupinu, nitro-skupinu a kyano-skupinu, nebo

– substituovanou arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů nebo 5- nebo 6-člennou heteroarylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku nebo obsahuje takový substituovaný arylový nebo heteroarylový zbytek, potom tato skupina nebo zbytek obsahuje alespoň jeden substituent zvolený z množiny zahrnující alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, atom halogenu, hydroxy-skupinu, skupinu COOR₇ nebo její sůl, aminosulfonylovou skupinu, kyanoskupinu a nitro-skupinu.

5. Substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém v případě, že některý z R₁ až R₆ znamená skupinu –SR₇, potom tato skupina znamená alkylthio-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a případně substituovanou halogenem, alkenylthio-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, alkynylthio-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkylthio-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkenylthio-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, halogenalkynylthio-skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů nebo arylthio-skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů.

6. Substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém alespoň jeden z R₁ (v případě připojení k uhlíkovému atomu), R₂, R₃, R₄, R₅ nebo R₆ znamená skupinu –S(O)_nCH₂CH₂CH=CF₂, přičemž

R₁ (v případě připojení k uhlíkovému atomu), R₂, R₃, R₄, R₅ a R₆ každý nezávisle znamená vodík, nitro-skupinu, halogen, kyano-skupinu, skupinu –CH=NOH, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové

atomy, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkenylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, cyklopropylovou skupinu, hydroxy-skupinu, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, skupinu $-\text{COOH}$, alkoxykarbonylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkenyloxykarbonylovou skupinu obsahující 3 až 4 uhlíkové atomy, skupinu $-\text{CONH}_2$, mono- nebo di-alkylaminokarbonylovou skupinu, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy, alkylkarbonylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, fenylovou skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty zvolenými nezávisle z množiny zahrnující atom halogenu, nitro-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a aminosulfonylovou skupinu, skupinu $-\text{CONHSO}_2-\text{C}_{1-4}$ -alkyl, benzylovou skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, nitro-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, fenoxyskupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, kyano-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, amino-skupinu případně mono- nebo di-substituovanou alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 4 uhlíkové atomy, skupinu $-\text{SH}$, alkylthio-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, benzylthio-skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu a halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alkenylthio-skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkenylthio-skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, druhou skupinu $\text{S(O)}_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CF}_2$, alkylsulfonylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkylsulfonylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, fluorsulfonylovou skupinu, mono- nebo dialkylsulfamoylovou skupinu, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy, 5- nebo 6-člennou heteroarylovou skupinu případně substituovanou atomem halogenu, nebo přilehlé dva z R_1 až R_4 tvoří dohromady 5- nebo 6-členný karbocyklický kruh nebo 5- nebo 6-členný heterocyklický kruh obsahující jako heteroatomy 2 atomy kyslíku a

30

R_1 (v případě připojení k dusíkovému atomu) znamená atom vodíku, nitro-skupinu, kyano-skupinu, skupinu $-\text{CH}=\text{NOH}$, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, cyklopropylovou skupinu, hydroxy-skupinu, skupinu $-\text{COOH}$, alkoxykarbonylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkenyloxykarbonylovou skupinu, obsahující 3 nebo 4 uhlíkové atomy, skupinu $-\text{CONH}_2$, mono- nebo di-alkylaminokarbonylovou skupinu, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 nebo 2 uhlíkové atomy, alkylkarbonylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, fenylovou skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, nitro-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a aminosulfonylovou skupinu, skupinu $-\text{CONHSO}_2-\text{C}_{1-4}$ -alkyl, benzylovou skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, nitro-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, fenoxyskupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnující atom halogenu, kyano-skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, aminovou skupinu případně mono- nebo di-substituovanou alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 4 uhlíkové atomy, skupinu $-\text{SH}$, alkylthio-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, benzylthio-skupinu případně mono- nebo di-substituovanou substituenty nezávisle zvolenými z množiny zahrnujícími atom halogenu a halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alenylthio-skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkenylthio-skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, alkylsulfonylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, halogenalkylsulfonylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy,

50

fluorsulfonylovou skupinu, mono- nebo dialkylsufamoylovou skupinu, ve které každý alkylový zbytek obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy nebo 5- nebo 6-člennou heteroarylovou skupinu obsahující 1 nebo dva heteroatomy zvolené z množiny zahrnující atom kyslíku, atom síry a atom dusíku a případně substituovanou halogenem.

5

7. Způsob přípravy substituovaného heterocyklického nebo karbocyklického derivátu obecného vzorce I podle nároku 1, kde n znamená 0, **v y z n a ě n ý t í m**, že se sloučenina obecného vzorce XXIII

10



uvede v reakci se sloučeninou obecného vzorce XXIV

15



příčemž R má význam uvedený v nároku 1 a L znamená snadno odlučitelnou skupinu.

20

8. Způsob přípravy substituovaného heterocyklického nebo karbocyklického derivátu obecného vzorce I podle nároku 2, kde n znamená 0, **v y z n a ě n ý t í m**, že se sloučenina obecného vzorce XXIII

25



uvede v reakci se sloučeninou obecného vzorce XXIV



30

příčemž R má význam uvedený v nároku 2 a L znamená snadno odlučitelnou skupinu.

35

9. Způsob přípravy substituovaného heterocyklického nebo karbocyklického derivátu obecného vzorce I podle nároku 3, kde n znamená 0, **v y z n a ě n ý t í m**, že se sloučenina obecného vzorce XXIII



uvede v reakci se sloučeninou obecného vzorce XXIV

40



příčemž R má význam uvedený v nároku 3 a L znamená snadno odlučitelnou skupinu.

45

10. Způsob přípravy substituovaného heterocyklického nebo karbocyklického derivátu obecného vzorce I podle nároku 1, kde n znamená 0, **v y z n a ě n ý t í m**, že se sloučenina obecného vzorce XXVII



50

uvede v reakci se sloučeninou obecného vzorce XXVIII



příčemž R má význam uvedený v nároku 1 a L znamená snadno odlučitelnou skupinu.

- 5 11. Způsob přípravy substituovaného heterocyklického nebo karbocyklického derivátu obecného vzorce I podle nároku 2, kde n znamená 0, **v y z n a ě n ý t í m**, že se sloučenina obecného vzorce XXVII



10

uvede v reakci se sloučeninou obecného vzorce XXVIII



15

příčemž R má význam uvedený v nároku 2 a L znamená snadno odlučitelnou skupinu.

12. Způsob přípravy substituovaného heterocyklického nebo karbocyklického derivátu obecného vzorce I podle nároku 3, kde n znamená 0, **v y z n a ě n ý t í m**, že se sloučenina obecného vzorce XXVII

20



uvede v reakci se sloučeninou obecného vzorce XXVIII

25



příčemž R má význam uvedený v nároku 3 a L znamená snadno odlučitelnou skupinu.

- 30 13. Způsob přípravy substituovaného heterocyklického nebo karbocyklického derivátu obecného vzorce I podle nároku 1, kde n znamená 1 nebo 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že se oxiduje odpovídajícím způsobem substituovaná heterocyklická nebo karbocyklická sloučenina obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0.

- 35 14. Způsob přípravy substituovaného heterocyklického nebo karbocyklického derivátu obecného vzorce I podle nároku 2, kde n znamená 1 nebo 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že se oxiduje odpovídajícím způsobem substituovaná heterocyklická nebo karbocyklická sloučenina obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0.

- 40 15. Způsob přípravy substituovaného heterocyklického nebo karbocyklického derivátu obecného vzorce I podle nároku 3, kde n znamená 1 nebo 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že se oxiduje odpovídajícím způsobem substituovaná heterocyklická nebo karbocyklická sloučenina obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0.

- 45 16. Zemědělská kompozice, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát obecného vzorce I podle nároku 1 jako účinnou látku ve směsi se zemědělsky přijatelným ředidlem nebo nosičem.

17. Zemědělská kompozice podle nároku 16, **v y z n a ě n ý t í m**, že dále obsahuje povrchově aktivní látku.

50

18. Zemědělská kompozice, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát obecného vzorce I podle nároku 2 jako účinnou látku ve směsi se zemědělsky přijatelným ředidlem nebo nosičem.

19. Zemědělská kompozice podle nároku 18, **v y z n a ě n ý t í m**, že dále obsahuje povrchově aktivní látku.
- 5 20. Zemědělská kompozice, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát obecného vzorce I podle nároku 3 jako účinnou látku ve směsi se zemědělsky přijatelným ředidlem nebo nosičem.
- 10 21. Zemědělská kompozice podle nároku 20, **v y z n a ě n ý t í m**, že dále obsahuje povrchově aktivní látku.
- 15 22. Způsob hubení nebo kontroly hlísticových, hmyzích nebo akaridních škůdců, **v y z n a ě n ý t í m**, že se na škůdce, jejich výskytisť nebo na rostlinu náchylnou k napadení uvedenými škůdci aplikuje substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát obecného vzorce I podle nároku 1 nebo kompozice podle nároku 16 a 17.
- 20 23. Způsob hubení nebo kontroly hlísticových, hmyzích nebo akaridních škůdců, **v y z n a ě n ý t í m**, že se na škůdce, jejich výskytisť nebo na rostlinu náchylnou k napadení uvedenými škůdci aplikuje substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát obecného vzorce I podle nároku 2 nebo kompozice podle nároku 18 a 19.
- 25 24. Způsob hubení nebo kontroly hlísticových, hmyzích nebo akaridních škůdců, **v y z n a ě n ý t í m**, že se na škůdce, jejich výskytisť nebo na rostlinu náchylnou k napadení uvedenými škůdci aplikuje substituovaný heterocyklický nebo karbocyklický derivát obecného vzorce I podle nároku 3 nebo kompozice podle nároku 20 a 21.