SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

# PATENTOVÝ SPIS

(21) Číslo prihlášky: **1148-96**

(22) Dátum podania: **27.02.1995**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **9404716.4, 9404717.2, 9404718.0, 9404719.8, 9404720.6, 9500521.1, 9404721.4**

(32) Dátum priority: **10.03.1994, 10.03.1994, 10.03.1994, 10.03.1994, 10.03.1994, 10.03.1994, 11.01.1995**

(33) Krajina priority: **GB, GB, GB, GB, GB, GB, GB**

(40) Dátum zverejnenia: **09.04.1997**

(45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: **09.04.2001**

(86) Číslo PCT: **PCT/GB95/00400, 27.02.1995**

(11) Číslo dokumentu:

**281 491**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl[7]:

| | | |
|---|---|---|
| C | 07D | 307/64 |
| C | 07D | 333/34 |
| C | 07D | 333/36 |
| C | 07D | 333/38 |
| C | 07D | 333/62 |
| C | 07D | 261/18 |
| C | 07D | 413/04 |
| C | 07D | 261/10 |
| C | 07D | 275/02 |
| C | 07D | 263/46 |
| C | 07D | 277/36 |
| C | 07D | 277/16 |
| C | 07D | 277/56 |
| C | 07D | 277/58 |
| C | 07D | 277/40 |

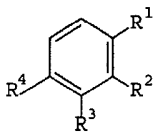
(73) Majiteľ patentu: ZENECA LIMITED, London, GB;

(72) Pôvodca vynálezu: Turnbull Michael Drysdale, Reading, Berkshire, GB;
Bansal Harjinder Singh, Bracknell, Berkshire, GB;
Smith Alison Mary, Richmond, Surrey, GB;
Salmon Roger, Bracknell, Berkshire, GB;
Fitzjohn Steven, Bracknell, Berkshire, GB;
Godfrey Christopher Richard Ayles, Bracknell, Berkshire, GB;
Hotson Matthew Brian, Binfield, Berkshire, GB;
Sillars Nan Catherine, Camberley, Surrey, GB;
Dowling Alan John, Maidenhead, Berkshire, GB;

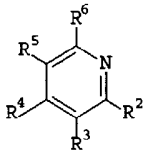
(74) Zástupca: Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: **(4,4-Difluórbut-3-enyltio) deriváty s heterocyklickými alebo karbocyklickými kruhmi, spôsoby ich prípravy, poľnohospodárske kompozície s ich obsahom a použitie**

(57) Anotácia:
Opisujú sa zlúčeniny všeobecného vzorca $R\text{-}S(O)_nCH_2\text{-}CH_2CH{=}CF_2$ alebo ich soli, pričom v uvedenom vzorci n znamená 0, 1 alebo 2 a R znamená napríklad skupinu všeobecného vzorca (XV) alebo (XVI), v ktorých $R^1$ až $R^6$ majú významy uvedené v patentových nárokoch. Tieto zlúčeniny majú nematocídnu, insekticídnu a akaricídnu účinnosť a môžu sa použiť ako účinné látky pre kompozície na ničenie škodcov, ako sú nematódy, hmyz alebo roztoče.



(XV)



(XVI)

## Oblasť techniky

Vynález sa týka nových heterocyklických a fenylových derivátov, ktoré majú nematocídnu, insekticídnu a akaricídnu účinnosť, spôsobov ich prípravy, kompozícií, ktoré obsahujú tieto deriváty ako účinnú látku a spôsobov ničenia nematód, hmyzu alebo škodlivých roztočov použitím týchto kompozícií.

## Doterajší stav techniky

(4,4-Difluórbut-3-enyltio)deriváty benzotiazolu a benzooxazolu s nematocídnymi, insekticídnymi, akaricídnymi a fungicídnymi vlastnosťami sa opisujú vo WO-A-94/06782.

(4,4-Difluórbut-3-enyltio)deriváty pyrimidínu s nematocídnymi, insekticídnymi, akaricídnymi a fungicídnymi vlastnosťami sa opisujú vo WO-A-94/06777.

(3,4,4-Trifluórbut-3-enyltio)deriváty benzooxazolu s nematocídnou účinnosťou sa opisujú v EP-A-0 507 464. Tento dokument patrí k najbližšiemu stavu techniky, vzhľadom na to, že je tu uvedená zlúčenina (č. 13 v tab. I, v príklade 6), ktorá sa môže bezprostredne porovnať so zlúčeninou podľa predkladaného vynálezu, v ktorej R je skupina (VI) a susedné skupiny $R^4$ a $R^5$ tvoria prikondenzovaný benzénový kruh. Takáto zlúčenina je benzokondenzovaný analóg zlúčeniny č. VII z tabuľky VI. Štruktúrna odlišnosť medzi týmito dvoma zlúčeninami spočíva v náhrade (3,4,4-trifluórbut-3-enyltio)skupiny (4,4-difluór-3-enyltio) skupinou. Ale zlúčeniny opísané v EP-A-0 507 464 majú len nematocídnu účinnosť, pričom zlúčeniny podľa predkladaného vynálezu majú taktiež insekticídne a akaricídne vlastnosti.

Technický problém riešený predkladaným vynálezom je poskytnúť ďalšie zlúčeniny s nematocídnou a okrem toho i s insekticídnou a akaricídnou účinnosťou.

Riešenie tohto technického problému, ktoré poskytuje predkladaný vynález, nie je možné považovať za zrejmé pre odborníka v odbore, hoci štruktúrna modifikácia tak ako je definovaná v nároku 1 spočíva len v nahradení atómu fluóru atómom vodíka, pretože v relevantnom stave techniky nie je naznačené alebo uvedené, že výsledkom takejto malej modifikácie sú ďalšie nematocídne zlúčeniny a taktiež ďalšie neočakávané vlastnosti, ako sú insekticídna a akaricídna účinnosť.

## Podstata vynálezu

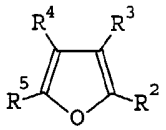
Predmetom vynálezu je (4,4-difluórbut-3-enyltio)derivát s heterocyklickým alebo karbocyklickým kruhom všeobecného vzorca (I)

$R\text{-}S(O)_nCH_2CH_2CH{=}CF_2$ (I)

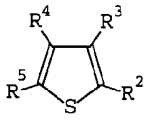
alebo jeho soľ, pričom

n znamená 0, 1 alebo 2 a

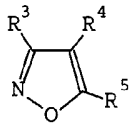
R znamená skupinu všeobecného vzorca (II) až (XXI)



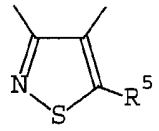
(II)



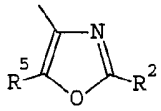
(III)



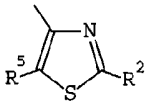
(IV)



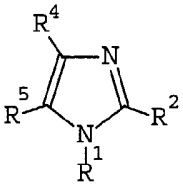
(V)



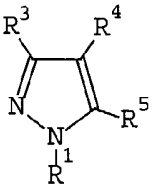
(VI)



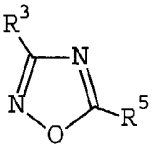
(VII)



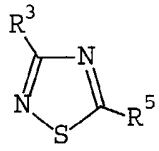
(VIII)



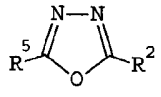
(IX)



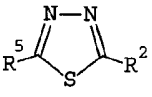
(X)



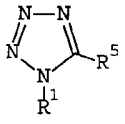
(XI)



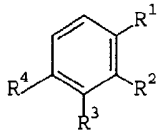
(XII)



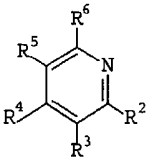
(XIII)



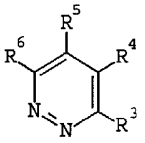
(XIV)



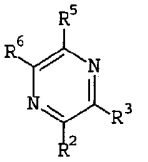
(XV)



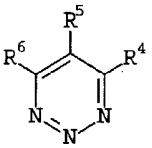
(XVI)



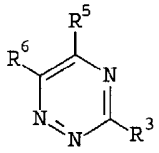
(XVII)



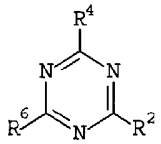
(XVIII)



(XIX)



(XX)



(XXI),

v ktorých

skupina $S(O)_nCH_2CH_2CH{=}CF_2$ predstavuje význam aspoň jedného zo všeobecných substituentov $R^1$ (v prípade pripojenia k uhlíkovému atómu), $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$ alebo $R^6$; pričom $R^1$ (v prípade pripojenia k uhlíkovému atómu) $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$ a $R^6$ každý nezávisle znamená atóm vodíka; nitroskupinu; atóm halogénu; kyanoskupinu; skupinu -CH=NOH; alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; alkenylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkenylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; cyklopropylovú skupinu; hydroxyskupinu; alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; alkoxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; skupinu -COOH; alkoxykarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkenyloxykarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkových atómov; skupinu $-CONH_2$, mono- alebo dialkylaminokarbonylovú skupinu, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 alebo 2 uhlíkové atómy; alkánkarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; fenylovú skupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substitu-

entmi zvolenými nezávisle z množiny zahrnujúcej atóm halogénu, nitroskupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy, alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo aminosulfonylovú skupinu; skupinu $-CONHSO_2C_{1-4}$-alkyl; benzylovú skupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahrnujúcej atóm halogénu, nitro skupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; fenoxyskupinu, prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahrnujúcej atóm halogénu, kyanoskupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; aminoskupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú alkylovými skupinami obsahujúcimi 1 až 4 uhlíkové atómy; a skupinu -SH; alkyltioskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; benzyltioskupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahrnujúcej atóm halogénu a halogénalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; alkenyltioskupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkenyltioskupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; druhú skupinu $-S(O)_nCH_2CH_2CH=CF_2$; alkánsulfonylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkánsulfonylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; fluórsulfonylovú skupinu; mono- alebo dialkylsulfamoylovú skupinu, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 až 4 uhlíkové atómy; 5- alebo 6-člennú heteroarylovú skupinu prípadne substituovanú atómom halogénu; alebo niektorý susedný pár tvorí kondenzovaný 5- alebo 6-členný karbocyklický alebo heterocyklický kruh; a

$R^1$ (v prípade pripojenia k dusíkovému atómu) znamená atóm vodíka; nitroskupinu; kyanoskupinu; skupinu -CH=NOH; alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; cyklopropylovú skupinu; hydroxyskupinu; skupinu -COOH; alkoxykarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkenyloxykarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; skupinu $-CONH_2$; mono- alebo dialkylaminokarbonylovú skupinu, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 alebo 2 uhlíkové atómy; alkánkarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; fenylovú skupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahrnujúcej atóm halogénu, nitroskupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy, alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo aminosulfonylovú skupinu; skupinu $-CONHSO_2C_{1-4}$-alkyl; benzylovú skupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahrnujúcej atóm halogénu, nitroskupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; fenoxyskupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahrnujúcej atóm halogénu, kyanoskupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; aminoskupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú alkylovými skupinami obsahujúcimi 1 až 4 uhlíkové atómy; skupinu -SH; alkyltioskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; benzyltioskupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahrnujúcej atóm halogénu alebo halogénalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; alkenyltioskupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkenyltioskupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; alkánsulfonylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkánsulfonylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; fluórsulfonylovú skupinu; mono- alebo dialkylsulfamoylovú skupinu, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 až 4 uhlíkové atómy; 5- alebo 6-člennú heteroarylovú skupinu prípadne substituovanú halogénom.

Je potrebné vysvetliť, že na účely ľahšej orientácie sú substituenty na skupine R pomenované v súlade s ich polohou na tejto skupine R. Tak napríklad v prípade, ak R má všeobecný vzorec (II), sú substituenty v $R^2$, $R^3$, $R^4$ a $R^5$ v polohách 2, 3, 4 a 5 kruhu. Na vylúčenie akejkoľvek pochybnosti, skupina $-S(O)_nCH_2CH_2CH=CF_2$ môže znamenať ľubovoľný substituent $R^1$ (v prípade pripojenia k uhlíkovému atómu) až $R^6$.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená alkylovú skupinu alebo obsahuje alkylový zvyšok, potom touto alkylovou skupinou alebo alkylovým zvyškom môže byť alkylová skupina alebo alkylový zvyšok s priamym alebo rozvetveným reťazcom, obsahujúci 1 až 4 uhlíkové atómy, napríklad metylová skupina, etylová skupina, propylová skupina, izopropylová skupina, *n*-butylová skupina, izobutylová skupina, *sek*-butylová skupina alebo *terc*-butylová skupina. V prípade, že alkylová skupina pôsobí ako mostíková skupina, t. j. v rámci zoskupenia R-alkyl, potom je alkylovou skupinou alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 uhlíkové atómy a výhodnou alkylovou skupinou je alkylová skupina obsahujúca 1 alebo 2 uhlíkové atómy.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená alkenylovú skupinu alebo obsahuje alkenylový zvyšok, potom táto alkenylová skupina môže mať priamy alebo rozvetvený reťazec a znamená alkenylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy, napríklad vinylovú skupinu, alylovú skupinu, but-3-enylovú skupinu.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená alkoxyskupinu, alkenyloxyskupinu alebo alkoxyalkylovú skupinu, alebo obsahuje takýto zvyšok, potom je takouto skupinou alkoxyskupina obsahujúca 1 až 4 uhlíkové atómy, napríklad metoxyskupina, etoxyskupina, n-propoxyskupina, *izo*-propoxyskupina, *n*-butoxyskupina, *sek*-butoxyskupina a *terc*-butoxyskupina, ďalej alkenyloxyskupina, obsahujúca 2 až 4 uhlíkové atómy, napríklad vinyloxyskupina, alyloxyskupina, but-3-enyloxy-skupina, a monoalkoxylová skupina obsahujúca 2 až 4 uhlíkové atómy, napríklad metoxymetylová skupina, metoxyetylová skupina a etoxymetylová skupina.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená 5- alebo 6-členný kruh obsahujúci ako heteroatóm aspoň jeden atóm z množiny zahrnujúcej atóm kyslíka, atóm dusíka alebo atóm síry, potom sú to napríklad pyridínový kruh, pyrolový kruh, pyrazínový kruh, furánový kruh alebo tiofénový kruh.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená fenylovú skupinu, heteroarylovú skupinu alebo benzylovú skupinu, potom tieto skupiny môžu obsahovať jeden alebo viac substituentov zvolených z množiny zahrnujúcej alkylovú skupinu, alkoxyskupinu, atóm halogénu, aminosulfonylovú skupinu alebo nitroskupinu. Príkladmi takýchto skupín sú 4-metylfenylová skupina, 4-chlórfenylová skupina, 4-fluórfenylová skupina, 4-nitrofenylová skupina, 3-trifluórmetylfenylová skupina, 4-trifluórmetylfenylová skupina, 4-aminosulfonylfenylová skupina, 4-chlórbenzylová skupina, 4-fluórbenzylová skupina, 3-trifluórmetylbenzylová skupina, 4-trifluórmetylbenzylová skupina, 4-nitrobenzylová skupina a 4-metylbenzylová skupina.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená substituovanú fenoxyskupinu, potom táto skupina môže obsahovať jeden alebo dva substituenty zvolené z množiny zahrnujúcej alkylovú skupinu, alkoxyskupinu, kyanoskupinu. Príkladmi takýchto skupín sú 4-metylfenoxyskupina, 4-chlórfenoxyskupina, 4-fluórfenoxyskupina, 4-nitrofenoxyskupina.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená atóm halogénu alebo obsahuje halogénový zvyšok, potom je týmto atómom halogénu výhodne atóm fluóru, atóm chlóru, atóm brómu alebo atóm jódu. Výhodnejšie je atómom halogénu atóm fluóru, atóm chlóru alebo atóm brómu.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená halogénalkylovú skupinu, halogénalkenylovú skupinu, potom môže táto skupina obsahovať jeden alebo viac atómov halogénov, výhodne atómy chlóru, atómy fluóru alebo atómy brómu. Príklady týchto skupín sú fluórmetylová skupina, difluórmetylová skupina, trifluórmetylová skupina, chlórmetylová skupina, dichlórmetylová skupina, trichlórmetylová skupina, 2-fluóretylová skupina, 2,2,2-trifluóretylová skupina, pentafluóretylová skupina, 2,2-difluóretenylová skupina, 3,3-dichlórprop-2-enylová skupina, 2-chlórprop-2-enylová skupina, 3,4,4-trifluórbut-3-enylová skupina, 4-fluórbut-3-enylová skupina, 4,4-difluórbut-3-enylová skupina a 3-metyl-4,4-difluór-but-3-enylová skupina.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená halogénalkenyloxyskupinu, potom môže táto skupina obsahovať jeden alebo viac atómov halogénov, výhodne atómy chlóru, fluóru alebo brómu. Príkladmi výhodných alkenyloxyskupín obsahujúcich 2 až 4 uhlíkových atómov sú 2,2-difluóretenyloxyskupina, 2,4,4-trifluórbut-3-enyloxyskupina, 4-fluórbut-3-enyloxyskupina, 4,4-difluórbut-3-enyloxyskupina, 3-metyl-4,4-difluórbut-3-enyloxyskupina, 2-chlórprop-2-enyloxyskupina a 3,3-dichlórprop-2-enyloxyskupina.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená amino skupinu prípadne mono- alebo di- substituovanú alkylovými skupinami obsahujúcimi 1 až 4 atómy uhlíka, potom je touto skupinou výhodne skupina $-NH_2$, monoalkylaminoskupina, napríklad metylaminoskupina a etylaminoskupina, alebo dialkylaminoskupina, napríklad dimetylaminoskupina a dietylaminoskupina.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená N-alkylkarboxamidoskupinu, napríklad skupinu vzorca $-CONHCH_3$, skupinu $-CONHC_2H_5$ alebo N,N-dialkylkarboxamidoskupinu, napríklad skupinu $-CON(CH_3)_2$, skupinu $-CON(CH_3)(C_2H_5)$ a skupinu $-CON(C_2H_5)_2$.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená alkoxykarbonylovú skupinu, potom je touto skupinou napríklad metoxykarbonylová skupina a etoxykarbonylová skupina; alebo halogénalkenyloxykarbonylovú skupinu, potom je touto skupinou napríklad 3,4,4-trifluórbut-3-enyloxykarbonylová skupina, 4-fluórbut-3-enyloxykarbonylová skupina, 4,4-difluórbut-3-enyloxykarbonylová skupina a 3-metyl-4,4-difluórbut-3-enyl- oxykarbonylová skupina.

Príkladmi výhodných alkyltioskupín obsahujúcich 1 až 4 uhlíkových atómov, alkenyltioskupín obsahujúcich 2 až 4 uhlíkových atómov sú metyltioskupina, etyltioskupina, *n*-propyltioskupina, izopropyltioskupina, n-butyltioskupina, izobutyltioskupina, *sek*-butyltioskupina, *terc*-butyltioskupina, alyltioskupina, but-3-enyltioskupina.

Príkladmi výhodných halogénalkenyltioskupín, obsahujúcich 2 až 4 uhlíkové atómy 2-chlórprop-2-enyltioskupina, 3,3-dichlórprop-2-enyltioskupina, 3,4,4-trifluórbut-3-enyltioskupina, 4-fluórbut-3-enyltioskupina, 4,4-difluórbut-3-enyltioskupina a 3-metyl-4,4-difluórbut-3-enyltioskupina.

Príkladom výhodnej aryltioskupiny a arylalkyltioskupiny je 3-trifluórmetylbenzyltioskupina.

Príkladmi alkánsulfonylovej alebo halogénalkánsulfonylovej skupiny sú metánsulfonylová skupina, etánsulfonylová skupina, trifluórmetánsulfonylová skupina.

Takto je teda zrejmé, že skupina R všeobecného vzorca (II) až (XXI) môže obsahovať viac ako jednu skupinu $-S(O)_nCH_2CH_2CH=CF_2$. Výhodne skupina R obsahuje jeden alebo dva takéto substituenty.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ je alkylaminosulfonylová skupina alebo dialkylaminosulfonylová skupina, potom to môže byť napríklad skupina $-SO_2NHCH_3$ a skupina $-SO_2NHC_2H_5$, skupina $-SO_2N(CH_3)_2$ a skupina $-SO_2N(C_2H_5)_2$.

V prípade, že niektorý z $R^1$ až $R^6$ znamená skupinu N-alkánsulfonylkarboxamido, potom môže byť touto skupinou napríklad N-(metánsulfonyl)karboxamidoskupina.

V prípade, že susedný pár $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$ a $R^6$ spoločne tvoria kondenzovaný 5- alebo 6-členný karbocyklický alebo heterocyklický kruh, výhodne obsahujúci dva kyslíkové atómy, potom týmto párom spoločných substituentov je výhodne skupina $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH=CH-CH=CH-$ alebo skupina $-O-CH_2-O-$, prípadne substituovaná jedným alebo dvoma atómami halogénov alebo metylovými skupinami, napríklad skupina -O-CHF-O- alebo skupina $-O-CF_2-O-$, skupina $-O-CH(CH_3)-O-$, skupina $-O-C(CH_3)_2-O-$ alebo skupina $-O(CH_2)_2-O-$.

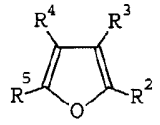
V rámci výhodného uskutočnenia vynálezu v prípade ak $R^1$ (v prípade pripojenia k uhlíkovému atómu alebo dusíkovému atómu) až $R^6$ znamená $-CONHSO_2$-alkylovú skupinu, potom touto skupinou môže byť skupina $-CONHSO_2CH_3$.

V rámci výhodného uskutočnenia vynálezu v prípade ak $R^1$ (v prípade pripojenia k uhlíkovému atómu alebo dusíkovému atómu) až $R^6$ znamená 5- alebo 6-člennú heteroarylovú skupinu potom touto skupinou môže byť napríklad furylová skupina, pyrazinylová skupina, pyridinylová skupina alebo tienylová skupina, ktorá je prípadne substituovaná atómom halogénu.

V nasledujúcich tabuľkách sú uvedené príklady zlúčenín podľa vynálezu.

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (II), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke II.

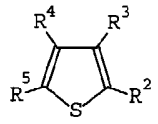
Tabuľka II




| Č. | $R^2$ | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|---|
| II.1 | $2\text{-}SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-H |
| II.2 | $2\text{-}SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-H |
| II.3 | $2\text{-}SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-H |
| II.4 | $2\text{-}SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | $5\text{-}CH_3$ |
| II.5 | $2\text{-}SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | $5\text{-}CH_3$ |
| II.6 | $2\text{-}SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | $5\text{-}CH_3$ |
| II.7 | $2\text{-}CH_3$ | $3\text{-}SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| II.8 | $2\text{-}CH_3$ | $3\text{-}SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| II.9 | $2\text{-}CH_3$ | $3\text{-}SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (III), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke III.

Tabuľka III



| Č. | $R^2$ | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|---|
| III.1 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-H |
| III.2 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-H |
| III.3 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-H |
| III.4 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-CHO |
| III.5 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-$CH_2OH$ |
| III.6 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | (*E*)5-CH=NOH |
| III.7 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | (*Z*)5-CH=NOH |
| III.8 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-CN |
| III.9 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-$COCH_3$ |
| III.10 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | -CH=CH-CH=CH- | |
| III.11 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | -CH=CH-CH=CH- | |
| III.12 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | -CH=CH-CH=CH- | |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (IV), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke IV.

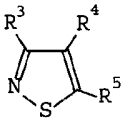
Tabuľka IV



| Č. | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| IV.1 | 3-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.2 | 3-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.3 | 3-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.4 | 3-CN | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.5 | 3-Cl | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.6 | 3-$CF_3$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.7 | 3-$CH_3$ | 4-$CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.8 | 3-$CH_3$ | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.9 | 3-$CH_3$ | 4-COOH | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.10 | 3-$CH_3$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.11 | 3-H | 4-Cl | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.12 | 3-H | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.13 | 3-H | 4-CN | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.14 | 3-H | 4-CN | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.15 | 3-H | 4-$CF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.16 | 3-H | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.17 | 3-H | 4-$NO_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.18 | 3-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| IV.19 | 3-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| IV.20 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |
| IV.21 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-Cl | 5-H |
| IV.22 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-CN | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.23 | 3-(5-Cl-fur-2-yl) | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.24 | 3-(5-Cl-fur-2-yl) | 4-H | 5-$SO_2ClH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.25 | 3-(tien-2-yl) | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IV.26 | 3-(tien-2-yl) | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (V), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke V.

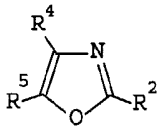
Tabuľka V



| Č. | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| V.1 | 3-$CF_3$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| V.2 | 3-Cl | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| V.3 | 3-Cl | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| V.4 | 3-Cl | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| V.5 | 3-H | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| V.6 | 3-H | 4-CN | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| V.7 | 3-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| V.8 | 3-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| V.9 | 3-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| V.10 | 3-$NO_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| V.11 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-Cl | 5-H |
| V.12 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| V.13 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-CN | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| V.14 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-CN | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| V.15 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-CN | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| V.16 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (VI), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke VI.

Tabuľka VI



| Č. | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VI.1 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VI.2 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VI.3 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VI.4 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CF_3$ | 5-H |
| VI.5 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CF_3$ | 5-H |
| VI.6 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-H |
| VI.7 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-CN | 5-H |
| VI.8 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CONH_2$ | 5-H |
| VI.9 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-H |
| VI.10 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-H |
| VI.11 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-COOH | 5-H |
| VI.12 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Br |
| VI.13 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |
| VI.14 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |
| VI.15 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-Cl |
| VI.16 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-Cl |
| VI.17 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-F |

Tabuľka VI (pokračovanie)

| Č. | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VI.18 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$C_6H_5$ |
| VI.19 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$C_6H_5$ |
| VI.20 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$C_6H_5$ |
| VI.21 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CF_3$ |
| VI.22 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| VI.23 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| VI.24 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| VI.25 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-CN |
| VI.26 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-CN |
| VI.27 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-CN |
| VI.28 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$COOCH_2CH_3$ |
| VI.29 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$COOCH_2CH_3$ |
| VI.30 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$COOCH_2CH_3$ |
| VI.31 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-CF | 5-$COOCH_2CH_3$ |
| VI.32 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$COOCH_3$ |
| VI.33 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$COOCH_3$ |
| VI.34 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$COOCH_3$ |
| VI.35 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-COOH |
| VI.36 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CF_3$ | 5-COOH |

Tabuľka VI (pokračovanie)

| Č. | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VI.37 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-COOH |
| VI.38 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$CONHSO_2CH_3$ |
| VI.39 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CONH_2$ |
| VI.40 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$CONH_2$ |
| VI.41 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$CONH_2$ |
| VI.42 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$NO_2$ |
| VI.43 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$NO_2$ |
| VI.44 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$NO_2$ |
| VI.45 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$SO_2F$ |
| VI.46 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$SO_2F$ |
| VI.47 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$SO_2NH_2$ |
| VI.48 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$SO_2NH_2$ |
| VI.49 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Br |
| VI.50 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| VI.51 | 2-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| VI.52 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| VI.53 | 2-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| VI.54 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Cl |
| VI.55 | 2-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Cl |

Tabuľka VI (pokračovanie)

| Č. | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VI.56 | 2-H | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Cl |
| VI.57 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| VI.58 | 2-$CH_3$ | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| VI.59 | 2-$CH_3$ | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| VI.60 | 2-$CH_3$ | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| VI.61 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONH_2$ |
| VI.62 | 2-$CH_3$ | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONH_2$ |
| VI.53 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_3$ |
| VI.64 | 2-$CH_3$ | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_3$ |
| VI.65 | 2-$CH_3$ | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_3$ |
| VI.66 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-COOH |
| VI.67 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-F |
| VI.68 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| VI.69 | 2-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| VI.70 | 2-H | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| VI.71 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NO_2$ |
| VI.72 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2F$ |
| VI.73 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2NH_2$ |
| VI.74 | 2-H | 4-Br | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |

Tabuľka VI (pokračovanie)

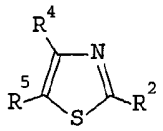
| Č. | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VI.75 | 2-H | 4-$C_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.76 | 2-H | 4-$CF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.77 | 2-H | 4-$CF_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.78 | 2-H | 4-Cl | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.79 | 2-H | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.80 | 2-H | 4-CN | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.81 | 2-H | 4-CN | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.82 | 2-$CH_3$ | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.83 | 2-H | 4-$CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.84 | 2-H | 4-$CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.85 | 2-H | 4-$CONH_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.86 | 2-$CH_3$ | 4-$CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.87 | 2-H | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.88 | 2-H | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.89 | 2-H | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.90 | 2-$CH_3$ | 4-$COOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.91 | 2-H | 4-COOH | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.92 | 2-H | 4-F | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.93 | 2-H | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |

Tabuľka VI (pokračovanie)

| Č. | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VI.94 | 2-H | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.95 | 2-H | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.96 | 2-H | 4-$NO_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.97 | 2-H | 4-$NO_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.98 | 2-H | 4-$SO_2F$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.99 | 2-H | 4-$SO_2NH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.100 | 2-Br | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.101 | 2-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.102 | 2-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.103 | 2-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.104 | 2-$CF_3$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.105 | 2-$CF_3$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.106 | 2-Cl | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.107 | 2-CN | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.108 | 2-CN | 4-$CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.109 | 2-$CONH_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.110 | 2-$CONH_2$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.111 | 2-$CONH_2$ | 4-H | 5-SO-$CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.112 | 2-$CONH_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.113 | 2-$COOCH_2CH_3$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.114 | 2-$COOCH_3$ | 4-$CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.115 | 2-COOH | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.116 | 2-F | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.117 | 2-F | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.118 | 2-$NO_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.119 | 2-$SO_2F$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VI.120 | 2-$SO_2NH_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (VII) sú uvedené v nasledujúcej tabuľke VII.

Tabuľka VII



| Č. | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VII.1 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VII.2 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VII.3 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VII.4 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CF_3$ | 5-H |
| VII.5 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CF_3$ | 5-H |
| VII.6 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-CN | 5-H |
| VII.7 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CONH_2$ | 5-H |
| VII.8 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-H |
| VII.9 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-H |
| VII.10 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-COOH | 5-H |
| VII.11 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-Br |
| VII.12 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-Br |
| VII.13 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-COOH | 5-Br |
| VII.14 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Br |
| VII.15 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Br |
| VII.16 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Br |
| VII.17 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$C_6H_5$ |
| VII.18 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$C_6H_5$ |
| VII.19 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$C_6H_5$ |
| VII.20 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CF_3$ |

Tabuľka VII (pokračovanie)

| Č. | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VII.21 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CF_3$ |
| VII.22 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CH_3$ |
| VII.23 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CH_3$ |
| VII.24 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |
| VII.25 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |
| VII.26 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |
| VII.27 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-Cl |
| VII.28 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-Cl |
| VII.29 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| VII.30 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| VII.31 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| VII.32 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-CN |
| VII.33 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-CN |
| VII.34 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-CN |
| VII.35 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CONH_2$ |
| VII.36 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$CONH_2$ |
| VII.37 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$CONH_2$ |
| VII.38 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$COOCH_2CH_3$ |
| VII.39 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$COOCH_2CH_3$ |

Tabuľka VII (pokračovanie)

| Č. | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VII.40 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$COOCH_2CH_3$ |
| VII.41 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$COOCH_3$ |
| VII.42 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$COOCH_3$ |
| VII.43 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$COOCH_3$ |
| VII.44 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-COOH |
| VII.45 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-COOH |
| VI.46 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-F |
| VII.47 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$NO_2$ |
| VII.48 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$NO_2$ |
| VII.49 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$NO_2$ |
| VII.50 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$SO_2F$ |
| VII.51 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$SO_2F$ |
| VII.52 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$SO_2F$ |
| VII.53 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$SO_2F$ |
| VII.54 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$SO_2NH_2$ |
| VII.55 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$SO_2NH_2$ |
| VII.56 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$SO_2N(CH_2CH_3)_2$ |
| VII.57 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| VII.58 | 2-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |

Tabuľka VII (pokračovanie)

| Č. | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VII.59 | 2-H | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| VII.60 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Br |
| VII.61 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| VII.62 | 2-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| VII.63 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| VII.64 | 2-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| VII.65 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Cl |
| VII.66 | 2-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Cl |
| VII.67 | 2-H | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Cl |
| VII.68 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| VII.69 | 2-$CH_3$ | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| VII.70 | 2-$CH_3$ | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| VII.71 | 2-$CH_3$ | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| VII.72 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONH_2$ |
| VII.73 | 2-$CH_3$ | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONH_2$ |
| VII.74 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_3$ |
| VII.75 | 2-$CH_3$ | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_3$ |
| VII.76 | 2-$CH_3$ | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_3$ |
| VII.77 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-COOH |

Tabuľka VII (pokračovanie)

| Č. | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VII.78 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-COOH |
| VII.78 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-F |
| VII.79 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NO_2$ |
| VII.80 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2F$ |
| VII.81 | 2-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2NH_2$ |
| VII.82 | 2-H | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.83 | 2-H | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.84 | 2-H | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.85 | 2-H | 4-Br | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.86 | 2-H | 4-$C_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.87 | 2-H | 4-$CF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.88 | 2-H | 4-$CF_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.89 | 2-H | 4-Cl | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.90 | 2-H | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.91 | 2-H | 4-CN | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.92 | 2-H | 4-CN | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.93 | 2-$CH_3$ | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.94 | 2-H | 4-$CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.95 | 2-H | 4-$CONH_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |

Tabuľka VII (pokračovanie)

| Č. | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VII.96 | 2-H | 4-$CONH_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.97 | 2-$CH_3$ | 4-$CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.98 | 2-H | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.99 | 2-H | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.100 | 2-H | 4-$COOCH_2CH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.101 | 2-$CH_3$ | 4-$COOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.102 | 2-H | 4-COOH | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.103 | 2-H | 4-F | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.104 | 2-H | 4-$NO_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.105 | 2-H | 4-$NO_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.106 | 2-H | 4-$SO_2F$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.107 | 2-H | 4-$SO_2NH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.108 | 2-Br | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.109 | 2-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.110 | 2-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.111 | 2-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.112 | 2-$CF_3$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.113 | 2-$CF_3$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.114 | 2-Cl | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |

Tabuľka VII (pokračovanie)

| Č. | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VII.115 | 2-Cl | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.116 | 2-Cl | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.117 | 2-CN | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.118 | 2-CN | 4-$CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.119 | 2-$CONH_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.120 | 2-$CONH_2$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.121 | 2-$CONH_2$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.122 | 2-$CONH_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.123 | 2-$COOCH_2CH_3$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.124 | 2-$COOCH_3$ | 4-$CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.125 | 2-COOH | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.126 | 2-F | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.127 | 2-F | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.128 | 2-$NH_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.128 | 2-$NH_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.129 | 2-$NO_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |

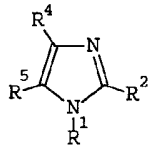
| Č. | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VII.130 | 2-O(4-CN-$C_6H_4$) | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.131 | 2-$SO_2F$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.132 | 2-$SO_2NH_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |

Tabuľka VII (pokračovanie)

| Č. | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| VII.133 | 2-S-(2)-(5-Cl-tiazol | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| VII.134 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-dihydro | 5-dihydro |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (VIII), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke VIII.

Tabuľka VIII



| Č. | $R^1$ | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|---|
| VIII.1 | 1-H | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.2 | 1-H | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.3 | 1-$C_6H_5$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.4 | 1-$C_6H_5$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.5 | 1-$CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.6 | 1-$CH_3$ | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.7 | 1-$CH_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.8 | 1-$CH_2CH_2CH=CF_2$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.9 | 1-$CH_2CH_2CH=CF_2$ | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.10 | 1-$CH_2CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.11 | 1-$CH_2CH_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |

Tabuľka VIII (pokračovanie)

| Č. | $R^1$ | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|---|
| VIII.12 | 1-$CH_2CH_2CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.13 | 1-$CH_2CH_2CH_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.14 | 1-$CH(CH_3)_2$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.15 | 1-$CH(CH_3)_2$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.16 | 1-$C(CH_3)_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.17 | 1-$C(CH_3)_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.18 | 1-$SO_2CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H |
| VIII.19 | 1-H | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$C_6H_5$ | 5-H |
| VIII.20 | 1-H | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$C_6H_5$ | 5-H |
| VIII.21 | 1-H | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$C_6H_5$ | 5-H |
| VIII.22 | 1-$CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$C_6H_5$ | 5-H |
| VIII.23 | 1-$CH_3$ | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$C_6H_5$ | 5-H |

Tabuľka VIII (pokračovanie)

| Č. | $R^1$ | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|---|
| VIII.24 | 1-$CH_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$C_6H_5$ | 5-H |
| VIII.25 | 1-$CH_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Br |
| VIII.26 | 1-$CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CF_3$ |
| VIII.27 | 1-H | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_2CH_3$ | 5-$CH_3$ |
| VIII.28 | 1-H | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_2CH_3$ | 5-$CH_3$ |
| VIII.29 | 1-H | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$CH_3$ |
| VIII.30 | 1-H | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$CH_3$ |
| VIII.31 | 1-$CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$CH_3$ |
| VIII.32 | 1-$CH_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$CH_3$ |
| VIII.33 | 1-$CH_2CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$CH_3$ |
| VIII.34 | 1-$CH_2CH_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-$CH_3$ |

Tabuľka VIII (pokračovanie)

| Č. | $R^1$ | $R^2$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|---|
| VIII.35 | 1-$CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CH_3$ |
| VIII.36 | 1-$CH_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CH_3$ |
| VIII.37 | 1-$CH(CH_3)_2$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CH_3$ |
| VIII.38 | 1-$CH(CH_3)_2$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CH_3$ |
| VIII.39 | 1-$CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |
| VIII.40 | 1-$CH_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |
| VIII.41 | 1-$CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| VIII.42 | 1-$CH_3$ | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| VIII.43 | 1-$CH_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| VIII.44 | 1-$CH_3$ | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-CN |
| VIII.45 | 1-$CH_3$ | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-CN |
| VIII.46 | 1-$CH_3$ | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-$CH_3$ | 5-CN |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| IX.18 | 1-$CH_3$ | 3-CN | 4-F | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.19 | 1-$CH_3$ | 3-$SO_2F$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.20 | 1-$CH_3$ | 3-$SO_2F$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.21 | 1-$CH_3$ | 3-$SO_2F$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.22 | 1-$CH_3$ | 3-$SO_2NH_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.23 | 1-$CH_3$ | 3-$SO_2NH_2$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.24 | 1-$CH_3$ | 3-$SO_2NH_2$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.25 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.26 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.27 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.28 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-Cl | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.29 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-Cl | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.30 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-Cl | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.31 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-Br | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.32 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-Br | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.33 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-Br | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.34 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.35 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.36 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.37 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$COOCH(CH_3)_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.38 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$COOCH(CH_3)_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.39 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$COOCH(CH_3)_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.40 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-COOH | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.41 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-COOH | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.42 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-COOH | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.43 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.44 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$CONH_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.45 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$CONH_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.46 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.47 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-CN | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.48 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-CN | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.49 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SO_2F$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.50 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SO_2F$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.51 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SO_2F$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.52 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SO_2NH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.53 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SO_2NH_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.54 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SO_2NH_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.55 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.56 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.57 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.58 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-Cl | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.59 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-Cl | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.60 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-Cl | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.61 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-I | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.62 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-I | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.63 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-I | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.64 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.65 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.66 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.67 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-COOH | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.68 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-COOH | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.69 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-COOH | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.70 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.71 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$CONH_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.72 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$CONH_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.73 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.74 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-CN | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.75 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-CN | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.76 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$SO_2F$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.77 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$SO_2F$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.78 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$SO_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.79 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$SO_2NH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.80 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$SO_2NH_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.81 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4$SO_2NH_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.82 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$NO_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.83 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$NO_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.84 | 1-$CH_3$ | 3-$CH_3$ | 4-$NO_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.85 | 1-$CH_3$ | 3-$CF_3$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.86 | 1-$CH_3$ | 3-$CF_3$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.87 | 1-$CH_3$ | 3-$CF_3$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.88 | 1-$CH_3$ | 3-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.89 | 1-$CH_3$ | 3-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.90 | 1-$CH_3$ | 3-$C_6H_5$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.91 | 1-$CH_3$ | 3-$C_6H_5$ | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.92 | 1-$CH_3$ | 3-$C_6H_5$ | 4-CN | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.93 | 1-$CH_3$ | 3-$C_6H_5$ | 4-CN | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.94 | 1-$CH_3$ | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-CN | 5-H |
| IX.95 | 1-$CH_3$ | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-CN | 5-H |
| IX.96 | 1-$CH_3$ | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-CN | 5-H |
| IX.97 | 1-$CH_3$ | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |
| IX.98 | 1-$CH_3$ | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |
| IX.99 | 1-$CH_3$ | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-Cl |
| IX.100 | 1-$CH_3$ | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| IX.101 | 1-$CH_3$ | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| IX.102 | 1-$CH_3$ | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-CN |
| IX.103 | 1-$CH_3$ | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$COOC_2H_5$ |
| IX.104 | 1-$CH_3$ | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$COOC_2H_5$ |
| IX.105 | 1-$CH_3$ | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$COOC_2H_5$ |
| IX.106 | 1-$CH_3$ | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CF_3$ |
| IX.107 | 1-$CH_3$ | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CF_3$ |
| IX.108 | 1-$CH_3$ | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CF_3$ |
| IX.109 | 1-$CH_2COOH$ | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CH_3$ |
| IX.110 | 1-$CH_2COOH$ | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CH_3$ |
| IX.111 | 1-$CH_2COOH$ | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$CH_3$ |
| IX.112 | 1-$CH_2COOC_2H_5$ | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$C_6H_5$ |
| IX.113 | 1-$CH_2COOC_2H_5$ | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$C_6H_5$ |
| IX.114 | 1-$CH_2COOC_2H_5$ | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-$C_6H_5$ |
| IX.115 | 1-$CH_2CN$ | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-(2-tienyl) |
| IX.116 | 1-$CH_2CN$ | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-(2-tienyl) |
| IX.117 | 1-$CH_2CN$ | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-(2-tienyl) |
| IX.118 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.119 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.120 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.121 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.122 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-CN | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.123 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-CN | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.124 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.125 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.126 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.127 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-COOH | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.128 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-COOH | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.129 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-COOH | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.130 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-Cl | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.131 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-Cl | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.132 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-Cl | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.133 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-$SO_2F$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.134 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-$SO_2F$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.135 | 1-$C_6H_5$ | 3-H | 4-$SO_2F$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.136 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.137 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.138 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.139 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-CN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.140 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-CN | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| IX.141 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-CN | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.142 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.143 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.144 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-$COOC_2H_5$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.145 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-COOH | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.146 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-COOH | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.147 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-COOH | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.148 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-Cl | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.149 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-Cl | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.150 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-Cl | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.151 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-$SO_2F$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.152 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-$SO_2F$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.153 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CH_3$ | 4-$SO_2F$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.154 | 1-$C_6H_5$ | 3-Cl | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.155 | 1-$C_6H_5$ | 3-Cl | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.156 | 1-$C_6H_5$ | 3-Cl | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.157 | 1-$C_6H_5$ | 3-$COOC_2H_5$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.158 | 1-$C_6H_5$ | 3-$COOC_2H_5$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.159 | 1-$C_6H_5$ | 3-$COOC_2H_5$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.160 | 1-$C_6H_5$ | 3-COOH | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.161 | 1-$C_6H_5$ | 3-COOH | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.162 | 1-$C_6H_5$ | 3-COOH | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.163 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CONH_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.164 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CONH_2$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.165 | 1-$C_6H_5$ | 3-$CONH_2$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.166 | 1-$C_6H_5$ | 3-CN | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.167 | 1-$C_6H_5$ | 3-CN | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.168 | 1-$C_6H_5$ | 3-CN | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.169 | 1-$C_6H_5$ | 3-$SO_2F$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.170 | 1-$C_6H_5$ | 3-$SO_2F$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.171 | 1-$C_6H_5$ | 3-$SO_2F$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.172 | 1-$C_6H_5$ | 3-$SO_2NH_2$ | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.173 | 1-$C_6H_5$ | 3-$SO_2NH_2$ | 4-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.174 | 1-$C_6H_5$ | 3-$SO_2NH_2$ | 4-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| IX.175 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| IX.176 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| IX.177 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| IX.178 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOC_2H_5$ |
| IX.179 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOC_2H_5$ |
| IX.180 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOC_2H_5$ |
| IX.181 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| IX.182 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| IX.183 | 1-$CH_3$ | 3-H | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| IX.184 | 1-$CH_3$ | 3-CN | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| IX.185 | 1-$CH_3$ | 3-CN | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| IX.186 | 1-$CH_3$ | 3-CN | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| IX.187 | 1-$CH_3$ | 3-$COOC_2H_5$ | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| IX.188 | 1-$CH_3$ | 3-$COOC_2H_5$ | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| IX.189 | 1-$CH_3$ | 3-$COOC_2H_5$ | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| IX.190 | 1-$CH_3$ | 3-$CF_3$ | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| IX.191 | 1-$CH_3$ | 3-$CF_3$ | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| IX.192 | 1-$CH_3$ | 3-$CF_3$ | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (X), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke X.

Tabuľka X



| Č. | $R^3$ | $R^5$ |
|---|---|---|
| X.1 | 3-c-$C_3H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.2 | 3-C≡CH | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.3 | 3-$C_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.4 | 3-$C_6H_5$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.5 | 3-$C_6H_5$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.6 | 3-$CF_2H$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.7 | 3-$CF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.8 | 3-$CH(CH_3)_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.9 | 3-$CH=CH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.10 | 3-$CH_2Br$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.11 | 3-$CH_2C_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.12 | 3-$CH_2C_6H_5$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.13 | 3-$CH_2CF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.14 | 3-$CH_2CF_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.15 | 3-$CH_2CF_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.16 | 3-$CH_2CH=CH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.17 | 3-$CH_2CH_2F$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.18 | 3-$CH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.19 | 3-$CH_2CN$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.20 | 3-$CH_2CN$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.21 | 3-$CH_2CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.22 | 3-$CH_2COOCH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.23 | 3-$CH_2N(CH_3)_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.24 | 3-$CH_2NHCOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.25 | 3-$CH_2NHCOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.26 | 3-$CH_2OCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.27 | 3-$CH_2CH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.28 | 3-$CH_2OH$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.29 | 3-$CH_2OH$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.30 | 3-$CH_2SO_2C_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.31 | 3-$CH_2SO_2C_6H_5$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.32 | 3-$CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |

| | | |
|---|---|---|
| X.33 | 3-$CH_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.34 | 3-$CH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.35 | 3-$COC_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.36 | 3-$COCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.37 | 3-$CON(CH_3)_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.38 | 3-$CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.39 | 3-$CONHCH_2C_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.40 | 3-$CONHCH_2C_6H_5$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.41 | 3-$CONHCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.42 | 3-$CONHCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.43 | 3-$CONHSO_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.44 | 3-$cOOC_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.45 | 3-$COOC_6H_5$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.46 | 3-$COOC_6H_5$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.47 | 3-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.48 | 3-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.49 | 3-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.50 | 3-$COOCH_2CH_2F$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.51 | 3-$COOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.52 | 3-COOH | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.53 | 3-$COSCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.54 | 3-$CSNH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.55 | 3-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.56 | 3-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.57 | 3-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.58 | 3-$N(SO_2CH_3)_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.59 | 3-$NHCH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.60 | 3-NHCHO | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.61 | 3-$NHCOOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.62 | 3-$NHCOCF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.63 | 3-$NHCOCF_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.64 | 3-$NHCOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.65 | 3-$NHCOCH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.66 | 3-$NHCSCH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.67 | 3-$NHCSNHCH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.68 | 3-$NHSO_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.69 | 3-$OCF_2CF_2H$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.70 | 3-$OCF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.71 | 3-$OCF_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.72 | 3-$OCH_2C_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.73 | 3-$OCH_2C_6H_5$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.74 | 3-$OCH_2CF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.75 | 3-$OCH_2CF_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.76 | 3-$OCH_2CF_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.77 | 3-$OCH_2CH=CCl_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.78 | 3-$OCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.79 | 3-$OCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.80 | 3-$OCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.81 | 3-$OCH_2CH_2F$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.82 | 3-$OCH_2COOH$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.83 | 3-$OCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.84 | 3-$OCOC_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.85 | 3-$OCOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.86 | 3-$OC_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.87 | 3-$OC_6H_5$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.88 | 3-$OC_6H_5$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.89 | 3-$OSO_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.90 | 3-$OSO_2CH_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.91 | 3-$SCF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.92 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| X.93 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| X.94 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| X.95 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_2H$ |
| X.96 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| X.97 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2C_6H_5$ |
| X.98 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2C_6H_5$ |
| X.99 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CF_3$ |
| X.100 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_2F$ |
| X.101 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2Cl$ |
| X.102 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CN$ |
| X.103 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OCH_3$ |
| X.104 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OH$ |
| X.105 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ |
| X.106 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ |
| X.107 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Cl |
| X.108 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN |
| X.109 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CON(CH_3)_2$ |

| | | |
|---|---|---|
| X.110 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.111 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2F$ |
| X.112 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_3$ |
| X.113 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-F |
| X.114 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| X.115 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$N(SO_2CH_3)_2$ |
| X.116 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-NHCHO |
| X.117 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCF_3$ |
| X.118 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOOCH_3$ |
| X.119 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHSO_2CH_3$ |
| X.120 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NO_2$ |
| X.121 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OC_6H_5$ |
| X.122 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_2H$ |
| X.123 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_3$ |
| X.124 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ |
| X.125 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ |
| X.126 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ |
| X.127 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCOCH_3$ |
| X.128 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OSO_2CH_3$ |
| X.129 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.130 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.131 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.132 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_3$ |
| X.133 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CF_3$ |
| X.134 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.135 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.136 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_3$ |
| X.137 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_3$ |
| X.138 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2N(CH_3)_2$ |
| X.139 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCF_3$ |
| X.140 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.141 | 3-$SCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.142 | 3-$SO_2CF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.143 | 3-$SO_2CF_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.144 | 3-$SO_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.145 | 3-$SO_2N(CH_3)_2$ | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.146 | 3-$SO_2NH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.147 | 3-$SO_2NHCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.148 | 3-$SO_2NHCH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.149 | 3-$SOCF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.150 | 3-$SOCF_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.151 | 3-$SOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.152 | 3-$SOCH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.153 | 3-(4-$CF_3$-$C_6H_4$) | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.154 | 3-(4-$CF_3$-$C_6H_4$) | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.155 | 3-(4-$CH_3$-$C_6H_4$) | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.156 | 3-(4-CN-$C_6H_4$) | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.157 | 3-(4-$CONH_2$-$C_6H_4$) | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.158 | 3-(4-$CONH_2$-$C_6H_4$) | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.159 | 3-(4-$NO_2$-$C_6H_4$) | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| X.160 | 3-(4-$OCH_3$-$C_6H_4$) | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (XI), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XI.

Tabuľka XI



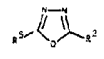
| Č. | $R^3$ | $R^5$ |
|---|---|---|
| XI.1 | 3-Br | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.2 | 3-c-$C_5H_9$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.3 | 3-c-$C_5H_9$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.4 | 3-C≡CH | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.5 | 3-$C_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.6 | 3-$C_6H_5$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.7 | 3-$C_6H_5$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.8 | 3-$CF_2H$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.9 | 3-$CF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.10 | 3-$CH=CH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.11 | 3-$CH=CHCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.12 | 3-CH=CHCN | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.13 | 3-$CH=CHNO_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.14 | 3-$CH=NOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XI.15 | 3-$CH_2$(3-$CF_3$-$C_6H_4$) | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |

| | | |
|---|---|---|
| XI.16 | 3-$CH_2$(3-$CF_3$-$C_6H_4$) | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.17 | 3-$CH_2C_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.18 | 3-$CH_2C_6H_5$ | 5-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.19 | 3-$CH_2C_6H_5$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.20 | 3-$CH_2CF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.21 | 3-$CH_2CF_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.22 | 3-$CH_2CH{=}CH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.23 | 3-$CH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.24 | 3-$CH_2CH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.25 | 3-$CH_2Cl$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.26 | 3-$CH_2CN$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.27 | 3-$CH_2CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.28 | 3-$CH_2N(CH_3)_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.29 | 3-$CH_2NHCOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.30 | 3-$CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.31 | 3-$CH_2OCH_2CH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.32 | 3-$CH_2OCH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.33 | 3-$CH_2OCH_2CH_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.34 | 3-$CH_2OCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.35 | 3-$CH_2OCH_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.36 | 3-$CH_2OCH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.37 | 3-$CH_2OH$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.38 | 3-$CH_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.39 | 3-$CH_2SO_2C_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.40 | 3-$CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.41 | 3-$CH_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.42 | 3-$CH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.43 | 3-Cl | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.44 | 3-Cl | 5-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.45 | 3-CN | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.46 | 3-$COC_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.47 | 3-$COCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.48 | 3-$CON(CH_3)_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.49 | 3-$CON(CH_3)C_2H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.50 | 3-$CONH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.51 | 3-$CONHCH_2C_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.52 | 3-$CONHCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.53 | 3-$CONHCH_2CH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.54 | 3-$CONHCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.55 | 3-$CONHCH_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.56 | 3-$CONHCH_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.57 | 3-$CONHSO_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.58 | 3-$COOC_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.59 | 3-$COOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.60 | 3-$COOCH_2CH_2F$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.61 | 3-$COOCH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.62 | 3-$COOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.63 | 3-cooh | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.64 | 3-$COSCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.65 | 3-$CSNH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.66 | 3-F | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.67 | 3-H | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.68 | 3-H | 5-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.69 | 3-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.70 | 3-$N(SO_2CH_3)_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.71 | 3-NHCHO | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.72 | 3-$NHCOC_2H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.73 | 3-$NHCOCF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.74 | 3-$NHCOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.75 | 3-$NHCSCH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.76 | 3-$NHCSNHCH_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.77 | 3-$NHSO_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.78 | 3-$NO_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.79 | 3-$OC_6H_5$ | 5-$CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.80 | 3-$OCF_2CF_2H$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.81 | 3-$OCF_2H$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.82 | 3-$OCF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.83 | 3-$OCH_2CF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.84 | 3-$OCH_2CF_3$ | 5-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.85 | 3-$OCH_2CF_3$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.86 | 3-$OCH_2CH{=}CCl_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.87 | 3-$OCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.88 | 3-$OCOC_2H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.89 | 3-$OCOC_6H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.90 | 3-$OCOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.91 | 3-$OSO_2CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |

| | | |
|---|---|---|
| XI.92 | 3-$SCF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.93 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| XI.94 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2C_6H_5$ |
| XI.95 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CF_3$ |
| XI.96 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH{=}CH_2$ |
| XI.97 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CN$ |
| XI.98 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CONH_2$ |
| XI.99 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2NHCOCH_3$ |
| XI.100 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2OCH_3$ |
| XI.101 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_3$ |
| XI.102 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-Cl |
| XI.103 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-CN |
| XI.104 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$COOCH_3$ |
| XI.105 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-NHCHO |
| XI.106 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$OC_6H_5$ |
| XI.107 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ |
| XI.108 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$OCH_3$ |
| XI.109 | 3-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| X.110 | 3-$SCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.111 | 3-$SO_2C_2H_5$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.112 | 3-$SO_2CF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.113 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$OCH_2CH_3$ |
| XI.114 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.115 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.116 | 3-$SO_2F$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.117 | 3-$SO_2N(CH_3)_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.118 | 3-$SO_2NH_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.119 | 3-$SO_2NHCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.120 | 3-$SOCF_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.121 | 3-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CN$ |
| XI.122 | 3-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$OCH_3CF_3$ |
| XI.123 | 3-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.124 | 3-$SOCH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.125 | 3-(2-pyrazinyl) | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.126 | 3-(3-F-$C_6H_4$) | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.127 | 3-(3-$NO_2C_6H_4$ | 5-s$CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.128 | 3-(3-$NO_2$-$C_6H_4$) | 5-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.129 | 3-(3-$NO_2$-$C_6H_4$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.130 | 3-(4-F-$C_6H_4$) | 5-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.131 | 3-(4-F-$C_6H_4$) | 5-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ |
| XI.132 | 3-(4-F-$C_6H_4$) | 5-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (XII), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XII.

Tabuľka XII



| Č. | $R^2$ | $R^5$ |
|---|---|---|
| XII.1 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-c-$C_3H_5$ |
| XII.2 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-C≡CH |
| XII.3 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| XII.4 | 2-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| XII.5 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| XII.6 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CF_2H$ |
| XII.7 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| XII.8 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH(CH_3)_2$ |
| XII.9 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH(CH_3)_2$ |
| XII.10 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH{=}CH_2$ |
| XII.11 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2$(2,6-di F-$C_6H_3$) |
| XII.12 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2$(4-$NO_2$-$C_6H_4$) |
| XII.13 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2$(4-$NO_2$-$C_6H_4$) |
| XII.14 | 2-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2$(4-$OCH_3$-$C_6H_4$) |
| XII.15 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2$(4-$OCH_3$-$C_6H_4$) |
| XII.16 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2Br$ |
| XII.17 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2C_6H_5$ |
| XII.18 | 2-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2C_6H_5$ |
| XII.19 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2C_6H_5$ |
| XII.20 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CF_3$ |
| XII.21 | 2-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CF_3$ |
| XII.22 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CF_3$ |
| XII.23 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH(CH_3)_2$ |
| XII.24 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH{=}CH_2$ |
| XII.25 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| XII.26 | 2-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| XII.27 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| XII.28 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| XII.29 | 2-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| XII.30 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| XII.31 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_3$ |
| XII.32 | 2-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_3$ |
| XII.33 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_3$ |
| XII.34 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH_2F$ |
| XII.35 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CH_3$ |
| XII.36 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CN$ |
| XII.37 | 2-$SOCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CN$ |
| XII.38 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2CONH_2$ |
| XII.39 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2COOCH_2CH_3$ |
| XII.40 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2N(CH_3)_2$ |
| XII.41 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2NHCOCH_3$ |
| XII.42 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2NHCOOCH_3$ |
| XII.43 | 2-$SCH_2CH_2CH{=}CF_2$ | 5-$CH_2OCH_3$ |

| | | |
|---|---|---|
| XII.44 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OCH_3$ |
| XII.45 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OH$ |
| XII.46 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OH$ |
| XII.47 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2SO_2C_6H_5$ |
| XII.48 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2SO_2C_6H_5$ |
| XII.49 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ |
| XII.50 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ |
| XII.51 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ |
| XII.52 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COC_6H_5$ |
| XII.53 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COCH_3$ |
| XII.54 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CON(CH_3)_2$ |
| XII.55 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONH_2$ |
| XII.56 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_2C_6H_5$ |
| XII.57 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_2C_6H_5$ |
| XII.58 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_2CH_2NH=CF_2$ |
| XII.59 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_3$ |
| XII.60 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHSO_2CH_3$ |
| XII.61 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOC_6H_5$ |
| XII.62 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOC_6H_5$ |
| XII.63 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOC_6H_5$ |
| XII.64 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.65 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.66 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.67 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2F$ |
| XII.68 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_3$ |
| XII.69 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_3$ |
| XII.70 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-COOH |
| XII.71 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COSCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.72 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CSNH_2$ |
| XII.73 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| XII.74 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| XII.75 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| XII.76 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$N(SO_2CH_3)_2$ |
| XII.77 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCH_2CH_3$ |
| XII.78 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-NHCHO |
| XII.79 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOOCH_3$ |
| XII.80 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCF_3$ |
| XII.81 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCF_3$ |
| XII.81 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCF_3$ |
| XII.82 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCH_3$ |
| XII.83 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCH_3$ |
| XII.84 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCSCH_2CH_3$ |
| XII.85 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCSNHCH_2CH_3$ |
| XII.86 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHSO_2CH_3$ |
| XII.87 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_2CF_2H$ |
| XII.88 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_3$ |
| XII.89 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_3$ |
| XII.90 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2C_6H_5$ |
| XII.91 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2C_6H_5$ |
| XII.92 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ |
| XII.93 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ |
| XII.94 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ |
| XII.95 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH=CCl_2$ |
| XII.96 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.97 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.98 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.99 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2F$ |
| XII.100 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2COOH$ |
| XII.101 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_3$ |
| XII.102 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCOC_6H_5$ |
| XII.103 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCOCH_3$ |
| XII.104 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OC_6H_5$ |
| XII.105 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OC_6H_5$ |
| XII.106 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OC_6H_5$ |
| XII.107 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OSO_2CH_3$ |
| XII.108 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OSO_2CH_3$ |
| XII.109 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCF_3$ |
| XII.110 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.111 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_3$ |
| XII.112 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CF_3$ |
| XII.113 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CF_3$ |
| XII.114 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.115 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.116 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_3$ |
| XII.117 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2N(CH_3)_2$ |
| XII.118 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2NH_2$ |

| | | |
|---|---|---|
| XII.119 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2NHCH_3$ |
| XII.119 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2NHCH_3$ |
| XII.120 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2NHCH_3$ |
| XII.121 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | č-$SOCF_3$ |
| XII.122 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCF_3$ |
| XII-123 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.124 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.125 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XII.126 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_3$ |
| XII.127 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_3$ |
| XII.128 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(2-$CH_3$-$C_6H_4$) |
| XII.129 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(2-$CH_3$-$C_6H_4$) |
| XII.130 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(2-$CH_3$-$C_6H_4$) |
| XII.131 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(2-furyl) |
| XII.132 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(2-$OCH_3$-$C_6H_4$) |
| XII.133 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(2-thiofenyl) |
| XII.134 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(3-furyl) |
| XII.135 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-$CF_3$-$C_6H_4$) |
| XII.136 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-$CF_3$-$C_6H_4$) |
| XII.137 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-$CH_3$-$C_6H_4$) |
| XII.138 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-CN-$C_6H_4$) |
| XII.139 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-$CONH_2$-$C_6H_4$) |
| XII.140 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-$CONH_2$-$C_6H_4$) |
| XII.141 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-$NO_2$-$C_6H_4$) |
| XII.142 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-$NO_2C_6H_4$) |
| XII.143 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-$NO_2C_6H_4$) |
| XII.144 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-$OCH_3$-$C_6H_4$) |
| XII.145 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-$OCH_3$-$C_6H_4$) |
| XII.146 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-$OCH_3$-$C_6H_4$) |
| XII.147 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-OH-$C_6H_4$) |
| XII.148 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-pyridinyl) |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (XIII), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XIII.

Tabuľka XIII



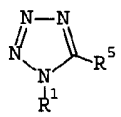
| č. | $R^2$ | $R^5$ |
|---|---|---|
| XIII.1 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Br |
| XIII.2 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Br |
| XIII.3 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C(CH_3)_3$ |
| XIII.4 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C(CH_3)_3$ |
| XIII.5 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C(O)C_6H_5$ |
| XIII.6 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-c-$C_3H_5$ |
| XIII.7 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-c-$C_3H_5$ |
| XIII.8 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-C≡CH |
| XIII.9 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| XIII.10 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| XIII.11 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ |
| XIII.12 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_2H$ |
| XIII.13 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5$CF_2H$ |
| XIII.14 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| XIII.15 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ |
| XIII.16 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH(CH_3)_2$ |
| XIII.17 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH(CH_3)_2$ |
| XIII.18 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH=CH_2$ |
| XIII.19 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2Br$ |
| XIII.20 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2C_6H_5$ |
| XIII.21 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2C_6H_5$ |
| XIII.22 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2C_6H_5$ |
| XIII.23 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CF_3$ |
| XIII.24 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 2-$CH_2CH_2F$ |
| XIII.25 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_2F$ |
| XIII.26 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_2F$ |
| XIII.27 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_3$ |
| XIII.28 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_3$ |
| XIII.29 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_3$ |
| XIII.30 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_3$ |
| XIII.31 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CN$ |
| XIII.32 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CONH_2$ |
| XIII.33 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2COOCH_2CH_3$ |
| XIII.34 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2N(CH_3)_2$ |
| XIII.35 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OCH_3$ |
| XIII.36 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OCH_3$ |

| | | |
|---|---|---|
| XIII.37 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OCH_3$ |
| XIII.38 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OH$ |
| XIII.39 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2SO_2C_6H_5$ |
| XIII.40 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ |
| XIII.41 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ |
| XIII.42 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ |
| XIII.43 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COCH_3$ |
| XIII.44 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CON(CH_3)_2$ |
| XIII.45 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONH_2$ |
| XIII.46 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_2C_6H_5$ |
| XIII.47 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.48 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.49 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.50 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_3$ |
| XIII.51 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHSO_2CH_3$ |
| XIII.52 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHSO_2CH_3$ |
| XIII.53 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOC_6H_5$ |
| XIII.54 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOC_6H_5$ |
| XIII.55 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.56 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.57 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.58 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2F$ |
| XIII.59 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_3$ |
| XIII.60 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-COOH |
| XIII.61 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COSCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.62 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CSNH_2$ |
| XIII.63 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| XIII.64 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| XIII.65 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H |
| XIII.66 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$N(CH_3)_2$ |
| XIII.67 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$N(SO_2CH_3)_2$ |
| XIII.68 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$N(SO_2CH_3)_2$ |
| XIII.69 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NH_2$ |
| XIII.70 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCH_3$ |
| XIII.71 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCH_3$ |
| XIII.72 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCH_3$ |
| XIII.73 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-NHCHO |
| XIII.74 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-NHCHO |
| XIII.75 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-NHCHO |
| XIII.75 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCF_3$ |
| XIII.76 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCF_3$ |
| XIII.77 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCH_3$ |
| XIII.78 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOOCH_3$ |
| XIII.79 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOOCH_3$ |
| XIII.80 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCSCH_2CH_3$ |
| XIII.81 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCSNHCH_2CH_3$ |
| XIII.82 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHSO_2CH_3$ |
| XIII.83 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHSO_2CH_3$ |
| XIII.84 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OC_6H_5$ |
| XIII.85 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OC_6H_5$ |
| XIII.86 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OC_6H_5$ |
| XIII.87 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_2CF_2H$ |
| XIII.88 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_3$ |
| XIII.89 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_3$ |
| XIII.90 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_3$ |
| XIII.91 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2C_6H_5$ |
| XIII.92 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ |
| XIII.93 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ |
| XIII.94 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ |
| XIII.96 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.97 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.98 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.99 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2F$ |
| XIII.100 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2COOCH_3$ |
| XIII.101 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_3$ |
| XIII.102 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_3$ |
| XIII.103 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_3$ |
| XIII.104 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCOC_6H_5$ |
| XIII-105 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCOCH_3$ |
| XIII.106 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OSO_2CH_3$ |
| XIII.107 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OSO_2CH_3$ |
| XIII.108 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OSO_2CH_3$ |
| XIII.109 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCF_3$ |
| XIII.110 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2(3\text{-}CF_3C_6H_4)$ |
| XIII.111 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2(3\text{-}CF_3C_6H_4)$ |
| XIII.112 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2(3\text{-}CF_3C_6H_4)$ |

| | | |
|---|---|---|
| XIII.113 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2(4\text{-}CF_3\text{-}C_6H_4)$ |
| XIII.114 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2(c\text{-}C_3H_5)$ |
| XIII.115 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2C\equiv CH$ |
| XIII.116 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH=CH_2$ |
| XIII.117 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.118 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.119 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_3$ |
| XIII.120 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_3$ |
| XIII.121 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_3$ |
| XIII.122 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-SH |
| XIII.123 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.124 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.125 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_3$ |
| XIII.126 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2CH_3$ |
| XIII.127 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2N(CH_3)_2$ |
| XIII.128 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2NH_2$ |
| XIII.129 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2NHCH_3$ |
| XIII.130 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCF_3$ |
| XIII.131 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCF_3$ |
| XIII.132 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | |
| XIII.133 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.134 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XIII.135 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_3$ |
| XIII.136 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}CF_3\text{-}C_6H_4)$ |
| XIII.137 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}CF_3C_6H_4)$ |
| XIII.138 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}CH_3C_6H_4)$ |
| XIII.139 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)$ |
| XIII.140 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}CN\text{-}C_6H_4)$ |
| XIII.141 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}CN\text{-}C_6H_4)$ |
| XIII.142 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}CONH_2\text{-}C_6H_4)$ |
| XIII.143 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}H_2NSO_2\text{-}C_6H_4)$ |
| XIII.144 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4)$ |
| XIII.145 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}OCH_3\text{-}C_6H_4)$ |
| XIII.146 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}OCH_3\text{-}C_6H_4)$ |
| XIII.147 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$(4\text{-}OCH_3\text{-}C_6H_4)$ |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (XIV), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XIV.

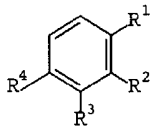
Tabuľka XIV



| Č. | R1 | R5 |
|---|---|---|
| XIV.1 | 1-CH3 | 5-SCH2CH2CH=CF2 |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (XV), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XV.

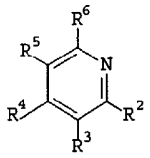
Tabuľka XV



| Č. | $R^1$ | $R^2$ | $R^3$ | $R^4$ |
|---|---|---|---|---|
| XV.1 | 1-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 2-H | 3-H | 4-$NO_2$ |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (XVI), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XVI.

Tabuľka XVI



| Č. | $R^2$ | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ | $R^6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| XVI.1 | 2-Cl | 3-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-H |
| XVI.2 | 2-F | 3-F | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-F | 6-F |
| XVI.3 | 2-F | 3-F | 4-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-F | 6-F |
| XVI.4 | 2-F | 3-F | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-F | 6-F |
| XVI.5 | 2-H | 3-H | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-H |
| XVI.6 | 2-H | 3-H | 4-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-H |
| XVI.7 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-$CF_3$ | 4-H | 5-H | 6-H |
| XVI.8 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-CN | 4-H | 5-H | 6-H |
| XVI.9 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-$CONH_2$ | 4-H | 5-H | 6-H |
| XVI.10 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H | 6-H |
| XVI.11 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-$CF_3$ | 6-H |
| XVI.12 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-$CF_3$ | 6-H |
| XVI.13 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-Cl | 6-H |
| XVI.14 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-Cl | 6-H |
| XVI.15 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-CN | 6-H |
| XVI.16 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-CN | 6-H |
| XVI.17 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-$CONH_2$ | 6-H |
| XVI.18 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-COOH | 6-H |
| XVI.19 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-H | 6-H |
| XVI.20 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-H | 6-H |
| XVI.21 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-$NO_2$ | 6-H |
| XVI.22 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 6-H |
| XVI.23 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 4-H | 5-H | 6-H |
| XVI.24 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-$NO_2$ | 4-H | 5-H | 6-H |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (XVII), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XVII.

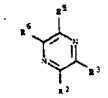
Tabuľka XVII



| Č. | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ | $R^6$ |
|---|---|---|---|---|
| XVII.1 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H | 6-$CH_3$ |
| XVII.2 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H | 6-Cl |
| XVII.3 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H | 6-$OCH_3$ |
| XVII.4 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H | 6-$C_6H_5$ |
| XVII.5 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H | 6-$C_6H_5$ |
| XVII.6 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 5-H | 6-$C_6H_5$ |
| XVII.7 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | -CH=CH-CH=CH- | | 6-H |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (XVIII), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XVIII.

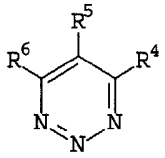
Tabuľka XVIII



| Č. | $R^2$ | $R^3$ | $R^5$ | $R^6$ |
|---|---|---|---|---|
| XVIII.1 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | -CH=CH-CH=CH- | |
| XVIII.2 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | -CH=CH-CH=CH- | |
| XVIII.3 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | -CH=CH-CH=CH- | |
| XVIII.4 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | -CH=CH-CH=CH- | |
| XVIII.5 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | -CH=C(Cl)CH=CH- | |
| XVIII.6 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | -CH-C(Cl)CH=CH- | |
| XVIII.7 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 5-H | 6-H |
| XVIII.8 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 5-H | 6-H |
| XVIII.9 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 5-H | 6-H |
| XVIII.10 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-Cl | 5-H | 6-H |
| XVIII.11 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-Cl | 5-H | 6-H |
| XVIII.12 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-Cl | 5-H | 6-H |
| XVIII.13 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 1-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-H |
| XVIII.14 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 5-H | 6-Cl |
| XVIII.15 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 5-H | 6-Cl |
| XVIII.16 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-H | 5-H | 6-Cl |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (XIX), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XIX.

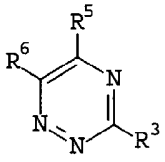
Tabuľka XIX



| Č. | $R^4$ | $R^5$ | $R^6$ |
|---|---|---|---|
| XIX.1 | 4-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | -CH=CH-CH=CH- | |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (XX), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XX.

Tabuľka XX



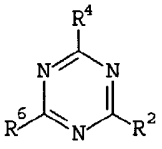
| Č. | $R^3$ | $R^5$ | $R^6$ |
|---|---|---|---|
| XX.1 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Br | 6-H |
| XX.2 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-c-$C_3H_5$ | 6-H |
| XX.3 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-c-$C_3H_5$ | 6-H |
| XX.4 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ | 6-$CH_3$ |
| XX.5 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ | 6-$CH_3$ |
| XX.6 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ | 6-$CH_3$ |
| XX.7 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ | 6-CN |
| XX.8 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ | 6-H |
| XX.9 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$C_6H_5$ | 6-H |
| XX.10 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-F-$C_6H_4$) | 6-H |
| XX.11 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-(4-F-$C_6H_4$) | 6-H |
| XX.12 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_2H$ | 6-$CH_3$ |
| XX.13 | 3-$CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CF_3$ | 6-H |
| XX.14 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 3-$CF_3$ | 6-$OC_6H_5$ |
| XX.15 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH(CH_3)_2$ | 6-H |
| XX.16 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH=CH_2$ | 6-H |
| XX.17 | S-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CH=CHCN | 6-H |
| XX.18 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH=CHNO_2$ | 6-H |
| XX.19 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH=NOCH_3$ | 6-$CH_3$ |
| XX.20 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2C\equiv CH$ | 6-H |
| XX.21 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2C_6H_5$ | 6-H |
| XX.22 | 2-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2C_6H_5$ | 6-H |
| XX.23 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CF_3$ | 6-H |
| XX.24 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH=CH_2$ | 6-H |
| XX.25 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_2CH_3$ | 6-H |
| XX.26 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_2CH_3$ | 6-H |
| XX.27 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_3$ | 6-H |
| XX.28 | 2-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_2CH_3$ | 6-H |
| XX.29 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_2F$ | 6-H |
| XX.30 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CH_3$ | 6-H |
| XX.31 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CN$ | 6-$CH_3$ |
| XX.32 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2CONH_2$ | 6-H |
| XX.33 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2N(CH_3)_2$ | 6-$CH_3$ |
| XX.34 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2NHCOCH_3$ | 6-H |
| XX.35 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OCH_2CH_3$ | 6-H |
| XX.36 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OCH_2CH_3$ | 6-H |
| XX.37 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OCH_3$ | 6-$CH_3$ |
| XX.38 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2OH$ | 6-H |
| XX.39 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_2SO_2C_6H_5$ | 6-H |

| | | | |
|---|---|---|---|
| XX.40 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$CF_2H$ |
| XX.41 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$CH=CH_2$ |
| XX.42 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$CH_2CH_2F$ |
| XX.43 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$CH_2CN$ |
| XX.44 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$CH_2N(CH_3)_2$ |
| XX.45 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$CH_2OH$ |
| XX.46 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$CH_3$ |
| XX.47 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$CONH_2$ |
| XX.48 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$CONHCH_3$ |
| XX.49 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$CONHSO_2CH_3$ |
| XX.50 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$COOCH_2CH_3$ |
| XX.51 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$COOCH_3$ |
| XX.52 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-H |
| XX.53 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-H |
| XX.54 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-H |
| XX.55 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-NHCHO |
| XX.56 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$NHCOCH_3$ |
| XX.57 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$NHCONH_2$ |
| XX.58 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$OCF_2H$ |
| XX.59 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$OCH_2CF_3$ |
| XX.60 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$OCH_2CH_2F$ |
| XX.61 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$OCOCH_3$ |
| XX.62 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$OSO_2CH_3$ |
| XX.63 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$SO_2NH_2$ |
| XX.64 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CH_3$ | 6-$SOCH_3$ |
| XX.65 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CHCl_2$ | 6-H |
| XX.66 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CHO | 6-$CH_3$ |
| XX.67 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Cl | 6-H |
| XX.68 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-Cl | 6-H |
| XX.69 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN | 6-H |
| XX.70 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-CN | 6-H |
| XX.71 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COCH_3$ | 6-H |
| XX.72 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CON(CH_3)_2$ | 6-H |
| XX.73 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONH_2$ | 6-H |
| XX.74 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_2C_6H_5$ | 6-H |
| XX.75 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_2CH_2CH=CF_2$ | 6-H |
| XX.76 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHCH_3$ | 6-H |
| XX.77 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$CONHSO_2CH_3$ | 6-$CH_3$ |
| XX.78 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 6-H |
| XX.79 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_2F$ | 6-H |
| XX.80 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_2CH_3$ | 6-H |
| XX.81 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_3$ | 6-$CH_3$ |
| XX.82 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$COOCH_3$ | 6-H |
| XX.83 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-COOH | 6-H |
| XX.84 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-COOH | 6-H |
| XX.85 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-F | 6-H |
| XX.86 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-(1-$CH_3$-c$C_3H_4$) |
| XX.87 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-(4-2-$C_6H_4$) |
| XX.88 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-(4-F-$C_6H_4$) |
| XX.89 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-Br |
| XX.90 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$C(CH_3)_3$ |
| XX.91 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-c-$C_3H_5$ |
| XX.92 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-c-$C_5H_9$ |
| XX.93 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-C≡CH |
| XX.94 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$C_6H_5$ |
| XX.95 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$C_6H_5$ |
| XX.96 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CF_3$ |
| XX.97 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CF_3$ |
| XX.98 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH(CH_3)_2$ |
| XX.99 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-CH=CHCN |
| XX.100 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH=CHNO_2$ |
| XX.101 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH=NOCH_3$ |
| XX.102 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2$(4-$CF_3$-$C_6H_4$) |
| XX.103 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2C\equiv CH$ |
| XX.104 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2C_6H_5$ |
| XX.105 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2C_6H_5$ |
| XX.106 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2CF_3$ |
| XX.107 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2CH=CH_2$ |
| XX.108 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| XX.109 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2CH_2CH_3$ |
| XX.110 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2CH_3$ |
| XX.111 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2CONH_2$ |
| XX.112 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2NHCOCH_3$ |
| XX.113 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2OCH_2CH_3$ |
| XX.114 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2OCH_3$ |
| XX.115 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_2SO_2C_6H_5$ |
| XX.116 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_3$ |
| XX.117 | 3-$SCCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_3$ |
| XX.118 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CH_3$ |
| XX.119 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-CHO |
| XX.120 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-Cl |
| XX.121 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-Cl |
| XX.122 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-CN |
| XX.123 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$COCH_3$ |
| XX.124 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CON(CH_3)_2$ |
| XX.125 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CON(CH_3)C_2H_5$ |
| XX.126 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CONHCH_2C_6H_5$ |
| XX.127 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CONHCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XX.128 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$CONHCH_2CH_2CH_3$ |
| XX.129 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$COOC_6H_5$ |
| XX.130 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$COOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XX.131 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$COOCH_2CH_2F$ |
| XX.132 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$COOCH_3$ |
| XX.133 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$COOCH_3$ |
| XX.134 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-COOH |
| XX.135 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-COOH |
| XX.136 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-F |
| XX.137 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-H |
| XX.138 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$NHCH_2CH_3$ |
| XX.139 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$NHCH_2CH_3$ |
| XX.140 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$NHCOC_2H_5$ |
| XX.141 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$NHCOC_6H_5$ |
| XX.142 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$NHCOCF_3$ |
| XX.143 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$NHCOCH_3$ |
| XX.144 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$NHCOOCH_3$ |
| XX.145 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$NHCSCH_2CH_3$ |
| XX.146 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$NHCSNHCH_2CH_3$ |
| XX.147 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$NHSO_2CH_3$ |
| XX.148 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$NO_2$ |
| XX.149 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$OC_4H_9$ |
| XX.150 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$OC_5H_{11}$ |
| XX.151 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$OC_6H_5$ |
| XX.152 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$OC_6H_5$ |
| XX.153 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$OCF_2CF_2H$ |
| XX.154 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$OCF_3$ |
| XX.155 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$OCF_3$ |
| XX.156 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H | 6-$OCH(CH_3)C_2H_5$ |

| | | |
|---|---|---|
| XX.157 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2(4\text{-}Cl\text{-}C_6H_4)$ |
| XX.158 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2(4\text{-}Cl\text{-}C_6H_4)$ |
| XX.159 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2C_6H_5$ |
| XX.160 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2CCl=CH_2$ |
| XX.161 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2CH=CCl_2$ |
| XX.162 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2CH=CH_2$ |
| XX.163 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2CH=CH_2$ |
| XX.164 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2CH_2CH_3$ |
| XX.165 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2CH_2COOCH_3$ |
| XX.166 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2CH_2COOCH_3$ |
| XX.167 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2CH_2NH\text{-}CF_2$ |
| XX.168 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2CH_3$ |
| XX.169 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_2COOE$ |
| XX.170 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_3$ |
| XX.171 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCH_3$ |
| XX.172 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCOC_2H_5$ |
| XX.173 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$OCOC_6H_5$ |
| XX.174 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-OH |
| XX.175 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-OH |
| XX.176 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-OH |
| XX.176 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$SCF_3$ |
| XX.177 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$SCF_3$ |
| XX.178 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$SCH_2CH_2CH_3$ |
| XX.179 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XX.180 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$SCH_3$ |
| XX.181 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$SCH_3$ |
| XX.182 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$SO_2NHCH_3$ |
| XX.183 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$SOCF_3$ |
| XX.184 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-H 6-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XX.185 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NH_2$ 6-$CH_3$ |
| XX.186 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCH_2CH_3$ 6-$C_6H_5$ |
| XX.187 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCH_2CH_3$ 6-H |
| XX.188 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-NHCHO 6-H |
| XX.189 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCF_3$ 6-$CH_3$ |
| XX.190 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCH_3$ 6-$C_6H_5$ |
| XX.191 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOCH_3$ 6-H |
| XX.192 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCONH_2$ 6-$CH_3$ |
| XX.193 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHCOOCH_3$ 6-H |
| XX.194 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NHSO_2CH_3$ 6-$CH_3$ |
| XX.195 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NMe_2$ 6-H |
| XX.196 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NO_2$ 6-$C_6H_5$ |
| XX.197 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$NO_2$ 6-H |
| XX.198 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OC_6H_5$ 6-H |
| XX.199 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OC_6H_5$ 6-H |
| XX.200 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OC_6H_5$ 6-$NHCOCH_3$ |
| XX.201 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_2CF_2H$ 6-$CH_3$ |
| XX.202 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_2H$ 6-H |
| XX.203 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_3$ 6-H |
| XX.204 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCF_3$ 6-H |
| XX.205 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH(CH_3)_2$ 6-H |
| XX.206 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH(CH_3)C_2H_5$ 6-H |
| XX.207 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2[4\text{-}Cl\text{-}C_6H_4)$ 6-H |
| XX.208 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2[4\text{-}Cl\text{-}C_6H_4)$ 6-H |
| XX.209 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2C_6H_5$ 6-H |
| XX.210 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CCl=CH_2$ 6-H |
| XX.211 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ 6-H |
| XX.212 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CF_3$ 6-H |
| XX.213 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2COOCH_3$ 6-$CH_3$ |
| XX.214 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2COOCH_3$ 6-H |
| XX.215 | 3-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2COOCH_3$ 6-H |
| XX.216 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2CH=CF_2$ 6-H |
| XX.217 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_2F$ 6-$CH_3$ |
| XX.218 | 3-S-$CH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2CH_3$ 6-H |
| XX.219 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2COOCH_3$ 6-H |
| XX.220 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_2COOH$ 6-H |
| XX.221 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCH_3$ 6-H |
| XX.222 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCOC_2H_5$ 6-H |
| XX.223 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCOC_6H_5$ 6-H |
| XX.224 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OCOCH_3$ 6-$CH_3$ |
| XX.225 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-OH 6-$C_6H_5$ |
| XX.226 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-OH 6-$CH_3$ |
| XX.227 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-OH 6-H |
| XX.228 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$OSO_2CH_3$ 6-H |
| XX.229 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCF_3$ 6-H |
| XX.230 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCF_3$ 6-H |
| XX.231 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ 6-H |
| XX.232 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH_3$ 6-H |
| XX.233 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ 6-H |
| XX.234 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_3$ 6-H |
| XX.235 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SCH_3$ 6-H |
| XX.236 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2NH_2$ 6-$CH_3$ |
| XX.237 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SO_2NHCH_3$ 6-H |
| XX.238 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCF_3$ 6-H |
| XX.239 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 5-$SOCH_3$ 6-$CH_3$ |
| XX.240 | 3-$CH_3$ | 5-$CH_3$ 6-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XX.241 | 2-$CH_3$ | 5-H 6-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XX.242 | 3-$CH_3$ | 5-$OC_4H_9$ 6-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XX.243 | 3-$CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ 6-$CH_3$ |
| XX.244 | 3-$CH_3$ | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ 6-H |
| XX.245 | 3-H | 5-$CH_3$ 6-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XX.246 | 3-H | 5-H 6-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ |
| XX.247 | 3-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ 6-$CH_3$ |
| XX.248 | 3-H | 5-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ 6-H |
| XX.249 | 3-H | 5-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ 6-$CH_3$ |
| XX.250 | 3-H | 5-$SO_2CH_2CH_2CH=CF_2$ 6-$CH_3$ |
| XX.251 | 3-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | -$(CH_2CH_2CH_2CH_2)$- |
| XX.252 | 3-$SOCH_2CH_2CH=CF_2$ | -$(CH_2CH_2CH_2CH_2)$- |
| XX.253 | 3-$SO2CH_2CH_2CH=CF_2$ | -$(CH_2CH_2CH_2CH_2)$- |

Príklady zlúčenín všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu, v ktorom R znamená skupinu všeobecného vzorca (XXI), sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XXI.

Tabuľka XXI



| Č. | $R^2$ | $R^4$ | $R^6$ |
|---|---|---|---|
| XXI.1 | 2-$SCH_2CH_2CH=CF_2$ | 4-H | 6-H |

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I), v ktorom n znamená 0, sa môžu pripraviť rôznymi spôsobmi.

Tieto zlúčeniny sa môžu napríklad pripraviť reakciou zodpovedajúcej tiolovej zlúčeniny všeobecného vzorca (XXIII)

R - SH (XXIII)

a príslušného difluórbut-1-énového alkylačného činidla všeobecného vzorca (XXIV)

$CF_2$=$CHCH_2CH_2L$ (XXIV),

v ktorom L znamená ľahko odštiepiteľnú skupinu. Táto reakcia sa výhodne uskutočňuje v prítomnosti slabej zásady, ako je uhličitan alkalického kovu, napríklad uhličitan sodný alebo uhličitan draselný, v inertnom rozpúšťadle a pri teplote 0 až 200 °C. Výhodne sa môže reakcia uskutočniť pri teplote varu pod spätným chladičom vo vhodnom inertnom rozpúšťadle, ktoré má teplotu varu v uvedenom teplotnom rozmedzí.

Odštiepiteľnou skupinou L vo všeobecnom vzorci (XXIV) je výhodne halogén alebo ester sulfónovej kyseliny vzorca $OSO_2Rb$, ako je zrejmé zo vzorca (XXV)

$CF_2$=$CHCH_2CH_2OSO_2Rb$ (XXV),

kde Rb znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo fenylovú skupinu prípadne substituovanú alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 4 uhlíkové atómy. Výhodnejšie L znamená atóm brómu, ako je to zrejmé zo (XXVI)

$CF_2$=$CHCH_2CH_2Br$ (XXVI).

Ester kyseliny sulfónovej vzorca (XXV) sa môže pripraviť reakciou 1,4-dibróm-1,1,2-trifluórbutánu so striebornou soľou zvolenej sulfónovej kyseliny a debrómfluoráciou výsledného medziproduktu tvoreného 4-toluénsulfonátovým esterom.

V súvisiacej medzinárodnej patentovej prihláške PCT/GB 94/01570 je opísaný spôsob prípravy zlúčeniny všeobecného vzorca, a síce 4-bróm-1,1-difluórbut-1-énu, pri ktorom sa bromovodík uvedie do reakcie s komerčne dostupným 4-bróm-1,1,2-trifluórbut-1-énom v inertnom rozpúšťadle za vzniku 1,4-dibróm-1,1,2-trifluórbutánu. Tento medziprodukt sa môže potom uviesť do reakcie s debrómfluoračným činidlom vo vhodnom rozpúšťadle, akým je napríklad acetón alebo voda, za vzniku zlúčeniny vzorca (XXVI).

Je zrejmé, že zlúčeniny vzorca (XXIII) môžu existovať v tautomérnej rovnováhe medzi merkapto-formou a tiónovou formou. Tieto zlúčeniny sa tu pre ľahšiu orientáciu uvádzajú v ich merkapto-formách, ak nie je výslovne uvedené inak.

Zlúčeniny vzorca (XXIII) sú komerčne dostupné alebo sa môžu pripraviť z komerčne dostupných prekurzorov veľmi dobre známymi štandardnými spôsobmi.

Alternatívne sa môžu zlúčeniny všeobecného vzorca (I) pripraviť reakciou zodpovedajúcej zlúčeniny všeobecného vzorca (XXVII)

R - L (XXVII),

v ktorom L opäť znamená ľahko odštiepiteľnú skupinu, s merkapto-zlúčeninou vzorca (XXVIII)

$CF_2$=$CHCH_2CH_2SH$ (XXVIII)

pri podmienkach, ktoré sú pre takéto vytesňovacie reakcie veľmi dobre známe. Výhodne L znamená halogén alebo nitroskupinu. Táto reakcia sa môže výhodne uskutočniť pri použití dvojfázového rozpúšťadlového systému, akým je systém voda/dichlórmetán, v prítomnosti katalyzátora fázového prechodu, akým je napríklad tetra-n-butylamóniumbromid, pri laboratórnej teplote pod dusíkovou atmosférou.

Merkapto-zlúčenina vzorca (XXVIII) sa vhodne uvedie do reakcie vo forme jej S-acetylu alebo jej izotiouróniumhydrogénbromidovej soli, pričom tieto zlúčeniny sa ľahko hydrolyzujú na merkapto-zlúčeninu vzorca (XXVIII).

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I) sa taktiež môžu pripraviť zo zodpovedajúcej aminozlúčeniny vzorca (XXIX)

R - $NH_2$ (XXIX),

ktorá sa môže diazotizovať, napríklad pôsobením alkylnitritu, akým je napríklad butylnitrit, v prítomnosti disulfidu vzorca (XXX)

($CF_2$=$CHCH_2CH_2S)_2$ (XXX)

vo vhodnom rozpúšťadle, akým je dichlórmetán alebo acetonitril.

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I), v ktorom n znamená 1 alebo 2 sa môžu pripraviť oxidáciou zodpovedajúcim spôsobom substituovanej zlúčeniny všeobecného vzorca (I), v ktorom n znamená 0, pri použití zvyčajných spôsobov, napríklad pôsobením vhodného oxidačného činidla v inertnom organickom rozpúšťadle. Vo všeobecnosti oxidácia zlúčeniny vzorca (I) jedným ekvivalentom vhodného oxidačného činidla poskytne zodpovedajúcu zlúčeninu, v ktorej n znamená 1, a oxidácia pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla poskytne zodpovedajúcu zlúčeninu, v ktorej n znamená 2. Vhodné oxidačné činidlá zahrnujú organické a anorganické peroxidy, akými sú peroxyorganické kyseliny alebo ich soli, napríklad kyselina metachlórperbenzoová, kyselina perbenzoová, horečnatá soľ kyseliny monoperoxyftalovej alebo peroxymonosíran draselný.

Ďalším predmetom vynálezu je takto spôsob prípravy zlúčenín všeobecného vzorca (I), v ktorom n znamená 1 alebo 2, ktorého podstata spočíva v tom, že sa oxiduje príslušná substituovaná zlúčenina všeobecného vzorca (I), v ktorom n znamená 0.

Akokoľvek sa zlúčeniny všeobecného vzorca (I) pripravili zo zodpovedajúcim spôsobom substituovaných zlúčenín vzorcov (XXIII), (XXVII) alebo (XXIX), je zrejmé, že následné transformácie funkčných skupín sa môžu uskutočniť pri použití zvyčajných metód transformácie funkčných skupín za vzniku požadovanej substitúcie kruhu. Príklady takýchto transformácií funkčných skupín zahŕňajú redukciu nitroskupín na aminoskupiny, halogénaciu, napríklad chloráciu, hydrolýzu esteru na kyselinu, oxidáciu alkoholu na kyselinu a tvorbu solí.

V nasledujúcej časti opisu budú podrobne opísané rôzne ďalšie znaky a uskutočnenia vynálezu s odkazmi na nasledujúce ilustračné príklady uskutočnenia vynálezu, v ktorých sú percentuálne údaje hmotnostnými percentuálnymi údajmi, pričom sa tu môžu použiť nasledujúce skratky:

g = gramy,
s = singlet,
d = dublet,,
dd = dvojitý dublet,
t = triplet,
q = kvartet
m = multiplet,
M = mol,
mM = milimol a
$CDCl_3$ = deuteriochloroform.

Chemické posuny delta sa merajú v ppm z tetrametylsilánu. Ak nie je uvedené inak, použije sa pri nukleárnej magnetickorezonančnej spektroskopii (NMR) $CDCl_3$ ako rozpúšťadlo. $M^+$ je molekulový ión stanovený hmotnostnou spektroskopiou. FAB znamená ionizáciu bombardovaním rýchlymi atómami.

V úvode príkladovej časti je uvedená syntéza niektorých medziproduktov na prípravu zlúčenín podľa vynálezu. Niektoré z týchto zlúčenín sú známymi zlúčeninami.

**Príklady uskutočnenia vynálezu**

Príprava 1

V rámci tejto prípravy je ilustrovaná trojstupňová príprava 4-bróm-4,4-difluórbutylmetánsulfonátu.

Stupeň 1

Kyselina 4-bróm-4,4-difluórbutánová

K roztoku kyseliny akrylovej (1,44 g) a acetonitrilu (80 $cm^3$) sa za miešania pridá ditioničitan sodný (4,18 g), hydrogenuhličitan sodný (2,01 g), voda (20 $cm^3$) a napokon dibrómdifluórmetán (5 $cm^3$). Dvojfázová zmes sa mieša pri laboratórnej teplote, pričom dochádza k postupnému rozpúšťaniu anorganických solí. Po štyroch hodinách ukazuje analýza uskutočnená plynovou chromatografiou, že sa celkom spotrebovala kyselina akrylová. Vodná fáza sa nasýti pevným chloridom sodným. Organická fáza sa oddelí, vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa svetložltý olej obsahujúci malé množstvo bieleho pevného podielu. Táto zmes sa vytrepe etylacetátom, prefiltruje a zbaví rozpúšťadla odparením pri zníženom tlaku, pričom sa získa svetložltý olej.

Výťažok: 2,54 g,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: (DMSO-$d_6$) delta: 2,45 (2H, t), 2,65 (2H, m).

Stupeň 2

4-Bróm-4,4-difluórbutanol

Roztok lítiumalumíniumhydridu v dietyléteri (5 $cm^3$, 5 mM) sa pod dusíkovou atmosférou ochladí na teplotu 0 °C. Pri udržiavaní tejto teploty sa za miešania pridá kyselina 4-bróm-4,4-difluórbutánová (1 g) rozpustená v dietyléteri (5 $cm^3$). Po jednej hodine sa pri teplote 0 °C reakcia ukončí pridaním 2 M kyseliny chlorovodíkovej k reakčnej zmesi. Organická fáza sa oddelí, premyje nasýteným roztokom hydrogenuhličitanu sodného, vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa bezfarebný olej (0,57 g).

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,82 - -1,96 (2H, m), 2,40 - 2,60 (2H, m), 3,74 (2H, t).

Stupeň 3

4-Bróm-4,4-difluórbutylmetánsulfonát

Roztok 4-bróm-4,4-difluórbutanolu (0,57 g) v bezvodom dietyléteri (5 $cm^3$) sa za miešania ochladí na teplotu 0 °C. Pri udržiavaní tejto teploty sa pridá trietylamín (1,7 g). Po desiatich minútach sa pridá metánsulfonylchlorid (0,3 $cm^3$) a získaná zmes sa mieša počas ďalšej jednej hodiny pri teplote 0 °C. Reakčná zmes sa potom naleje do 2 M kyseliny chlorovodíkovej (2 $cm^3$) a dietyléteru (20 $cm^3$). Organická fáza sa oddelí, premyje nasýteným roztokom soľanky, potom sa prečistí cez vrstvu silikagélu pri použití elučného činidla tvoreného ďalším množstvom dietyléteru. Získané dietyléterové frakcie sa odparia pri zníženom tlaku, čím sa získa svetložltý olej.

Výťažok: 0,705 g

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,04 - -1,18 (2H, m), 2,46 - 2,64 (2H, m), 3,04 (3H, s), 4,32 (2H, t).

Príprava 2

V rámci tejto prípravy je ilustrovaná trojstupňová príprava 4,4-difluórbut-3-enylesteru kyseliny 4-metylbenzénsulfónovej z komerčne dostupného 4-bróm-1,1,2-trifluórbut-1-énu.

Stupeň 1

Príprava 1,4-dibróm-1,1,2-trifluórbutánu

4-Bróm-1,1,2-trifluórbut-1-én (Fluorchem Ltd. (240 g) sa pred použitím premyje vodou (300 $cm^3$) a potom soľankou (300 $cm^3$) a vysuší sa nad síranom horečnatým. V jedinom podiele sa pridá benzoylperoxid (asi 0,7 g), potom sa zmesou nechá prebublávať bromovodík takou rýchlosťou, aby sa reakčná teplota udržiavala medzi 30 a 40 °C. Po dvoch hodinách sa vykoná plynová chromatografia vzorky reakčnej zmesi, ktorá ukáže, že v reakčnej zmesi zostalo len malé množstvo východiskovej látky. Reakčná zmes sa premyje vodou (300 $cm^3$) a potom nasýteným roztokom hydrogenuhličitanu sodného a potom opäť vodou (300 $cm^3$) a následne sa vysuší nad síranom horečnatým, pričom sa získa svetložltý olej, ktorý bol identifikovaný ako 1,4-dibróm-1,1,2-trifluórbután. Pri tomto produkte sa pomocou plynovej chromatografie stanovila čistota vyššia ako 98 %.

Výťažok: 296,7 g.

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,38 (2H, m), 3,57 (2H, m), 4,90 (1H, m).

Stupeň 2

Príprava 4-bróm-3,4,4-trifluórbutyl-4-metylbenzénsulfonátu

Produkt zo stupňa 1 (1 g) sa po kvapkách za miešania pridá k suspenzii tozylátu strieborného (1,03 g) v acetonitrile (10 $cm^3$) pri laboratórnej teplote a bez prístupu svetla. Reakčná zmes sa potom zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 24 hodín, následne sa vykoná analýza vzorky reakčnej zmesi plynovou chromatografiou, ktorá ukazuje, že prišlo k úplnej spotrebe východiskovej látky. Reakčná zmes sa potom ochladí na laboratórnu teplotu a zrazenina sa odfiltruje a premyje etylacetátom. Filtrát a etylacetátové premývacie podiely sa spoja a premyjú vodou, potom sa vodná vrstva extrahuje etylacetátom. Spojené etylacetátové vrstvy sa premyjú vodou a soľankou, vysušia nad síranom horečnatým a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Čistota tohto produktu stanovená plynovou chromatografiou je vyššia ako 99 %.

Výťažok:1,21 g.

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,20 (2H, m), 2,46 (3H, s), 4,19 (2H, m), 4,74 (1H, m), 7,38 (2H, d), 7,80 (2H, d).

Stupeň 3

Príprava 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonátu

K zmesi práškového zinku (1,41 g) a jódu (jedno zrnko, katalytické množstvo) v metanole (3 $cm^3$) sa za miešania pridá roztok 4-bróm-3,4,4-trifluórbutyl-p-tolylsulfonátu (0,71 g) v metanole (2 $cm^3$). Reakčná zmes sa potom zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 2,5 hodín, následne sa vykoná analýza reakčnej zmesi, ktorá ukazuje, že v reakčnej zmesi prišlo k úplnej spotrebe východiskovej látky. Organická fáza sa odpipetuje zo zinkovej suspenzie a zinok sa premyje troma podielmi etylacetátu. Spojené etylacetátové podiely sa premyjú 2 M kyselinou chlorovodíkovou, vysušia sa nad síranom horečnatým a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedá kvapalina. Čistota tohto produktu stanovená plynovou chromatografiou je vyššia ako 99 %.

Výťažok: 0,47 g

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,35 (2H, m), 2,46 (3H, s), 4,01 (2H, m), 4,15 (1H, m), 7,38 (2H, d), 7,79 (2H, d).

Príprava 3
V rámci tejto prípravy je ilustrovaná príprava 4-bróm-1,1--difluórbut-1-énu z 1,4-dibróm-1,1,2-trifluórbutánu.

K roztoku 1,4-dibróm-1,1,2-trifluórbutánu (1,38 g) v acetóne (jedna kvapka) sa pod dusíkovou atmosférou pridá zinkový prášok (0,88 g). Po 45 minútach sa vykoná analýza reakčnej zmesi plynovou chromatografiou, ktorá ukazuje, že už sa spotreboval veľký podiel z pôvodného množstva východiskovej látky v reakčnej zmesi. Táto rekčná zmes sa potom pridá k väčšiemu množstvu zinku (3 g) v acetóne obsahujúcom stopové množstvo vody a predhriatom na teplotu 55 °C. Po ďalších 30 minútach pri tejto teplote sa opäť vykoná analýza vzorky reakčnej zmesi plynovou chromatografiou, ktorá ukazuje, že sa už spotrebovala všetka východisková látka, čo znamená, že bola iniciovaná debrómfluoračná reakcia. K ďalšej reakčnej zmesi sa potom počas 75 minút, keď sa udržiava teplota reakčnej zmesi 55 °C, pridá väčšie množstvo východiskovej látky (12,34 g). V zahrievaní reakčnej zmesi sa ďalej pokračuje počas ďalších 95 minút. Analýza vykonaná plynovou chromatografiou ukazuje, že v reakčnej zmesi zostalo nezreagované množstvo asi 3 % východiskovej dibróm-zlúčeniny. Pridá sa ďalší podiel zinkového prášku (0,16 g) a v zahrievaní reakčnej zmesi sa pokračuje až do času, keď analýza vzorky reakčnej zmesi uskutočnená plynovou chromatografiou ukáže, že sa spotrebovala všetka východisková látka. Acetónový roztok sa potom dekantuje od zostávajúceho zinku, pričom sa získa roztok 4-bróm-1,1-difluórbut-1-énu, ktorý je vhodný na použitie pri ďalších chemických reakciách.

Príprava 4
V rámci tejto prípravy sa ilustruje syntéza 4,4-difluórbut-3--enyltioacetátu.

Tioacetát draselný (1,98 g), 4-bróm-1,1-difluórbut-1--én (3,0 g) a tetra-n-butylamóniumbromid (0,3 g, katalyzátor) sa miešajú pri laboratórnej teplote pod dusíkovou atmosférou počas 5 hodín, potom sa zmes odstaví na 18 hodín. Reakčná zmes sa ďalej destiluje pri použití guľôčkového chladiča, pričom sa získa 4,4-difluórbut-3-enyltioacetát vo forme bezfarebnej kvapaliny.
Výťažok: 1,12 g.
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,25 (2H, m), 2,30 (3H, s), 2,90 (2H, t), 4,20 (1H, m),
teplota varu: 115 °C/15,9 kPa.

Príprava 5
Táto príprava ilustruje syntézu 4,4-difluórbut-3-enyl-izotiouránium-4-metylbenzénsulfonátovej soli.

Tiomočovina (0,29 g) a 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonát (1 g) sa spolu zahrievajú v etanole (20 cm$^3$) pri teplote varu pod spätným chladičom počas 24 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí a rozpúšťadlo sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa olej, ktorý pomaly kryštalizuje. Po rozotretí s hexánom sa získa (4,4-difluórbut-3--enyl)močovina vo forme jej 4-metylbenzénsulfonátovej soli.
Výťažok: 1,14 g.
$MH^+$(FAB): 167
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: (DMSO--$d_6$) delta: 2,48 (3H, s), 2,46 - 2,58 (2H, m), 3,42 (2H, t), 4,66 - 4,84 (1H, m), 7,68 (2H, d), 9,10 - 9,40 (3H, šir.).

Príprava 6
Táto príprava ilustruje syntézu 4,4-difluórbut-3-enyl-izotiouróniumbromidu

K roztoku 4-bróm-1,1-difluórbut-1-énu (41,5 g) v etanole (150 cm$^3$) sa pridá tiomočovina (18,5 g) a získaná zmes sa za miešania zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 18 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí na laboratórnu teplotu a odparí sa pri zníženom tlaku. Získaný voskovitý produkt sa premyje dietyléterom, prefiltruje, znova premyje dietyléterom a odsáva sa na filtri do sucha, pričom sa požadovaný produkt získa vo forme bezfarebnej pevnej látky.
Výťažok: 57 g.
$MH^+$ = 167.
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: (DMSO--$d_6$) delta: 2,20 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,50 (1H, m), 8,95 (4H, široký signál).

N-metyl-derivát uvedeného medziproduktu sa pripraví uvedeným spôsobom, ale pri použití N-metyltiomočoviny namiesto tiomočoviny. Tento derivát má nasledujúce charakteristiky:
$MH^+$ = 181,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),
teplota topenia: 74 - 77,2 °C.

Príprava 7
Táto príprava ilustruje syntézu bis-(4,4-difluórbut-3-enyl)-disulfidu.

K 1-bróm-4,4-difluórbut-3-énu (50 g) v etanole (100 cm$^3$) sa pridá roztok disulfidu sodného (predbežne pripraveného z nonahydrátu sulfidu sodného (53 g) a síry (7,0 g) v etanole (250 cm$^3$)). Zmes sa potom postupne zahrieva a mieša pri teplote varu pod spätným chladičom počas dvoch hodín, potom sa ochladí a odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok sa extrahuje dietyléterom a následne sa organická vrstva prefiltruje, aby sa odstránil bromid sodný, a zbaví sa éteru odparením pri zníženom tlaku, pričom sa získa kvapalina, ktorá sa destiluje pri teplote 120 °C (2,1 kPa), pričom sa získa bis-(4,4-difluórbut-3-enyl)disulfid vo forme bezfarebnej kvapaliny.
Výťažok: 24 g.

Príklad II.1
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)furánu (zlúčenina II.1)

K roztoku furánu (1 g) v dietyléteri (40 cm$^3$) sa po kvapkách a za miešania pridá butyllítium (6,5 cm$^3$, 2,5 M v éteri). Po 90 minútach sa reakčná zmes zohrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 30 minút, potom sa ochladí na laboratórnu teplotu. Po častiach a za miešania sa pridá prášková síra (0,48 g). Po dvoch hodinách sa pridá 4--bróm-1,1-difluórbut-1-én (3,0 g) a v miešaní pri laboratórnej teplote sa pokračuje počas 18 hodín. Reakcia sa potom ukončí pridaním vody a produkt sa extrahuje dietyléterom. Spojené organické extrakty sa vysušia, prefiltrujú a odparia, pričom sa získa tmavohnedá kvapalina. Požadovaná zlúčenina II.1 sa získa chromatografiou získaného produktu na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a dietyléteru.
Výťažok: 0,965 g.
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad II.2
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-metylfuránu (zlúčenina II.4)

K roztoku furánu (1 g) v dietyléteri (40 cm$^3$) sa po kvapkách a za miešania pridá butyllítium (5,4 cm$^3$, 2,5 M v éteri). Po 90 minútach sa reakčná zmes zahrieva pri teplote

varu pod spätným chladičom počas 30 minút, potom sa ochladí na laboratórnu teplotu. Po častiach a za miešania sa pridá prášková síra (0,38 g). Po dvoch hodinách sa pridá 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (2,05 g) a v miešaní sa pokračuje počas 18 hodín. Reakcia sa ukončí pridaním vody a produkt sa extrahuje dietyléterom. Spojené organické extrakty sa vysušia, prefiltrujú a odparia. Požadovaná zlúčenina II.4 sa získa chromatografiou získaného produktu na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a éteru.
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad II.3
Tento príklad ilustruje prípravu 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-2-metylfuránu (zlúčenina II.7).

Roztok obsahujúci 2-metyl-3-furántiol (2,0 g), 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (3,24 g) a uhličitan draselný (2,48 g) sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas dvoch hodín, potom sa ponechá v pokoji počas 18 hodín. Reakcia sa ukončí pridaním vody a produkt sa extrahuje dietyléterom. Spojené organické extrakty sa vysušia, prefiltrujú a odparia. Požadovaná zlúčenina II.7 sa získa chromatografiou získaného produktu na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 10 % éterom v hexáne.
Výťažok: 2,338 g.
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,1 - 2,25 (2H, m), 2,35 (3H, s), 2,65 (2H, t), 4,1 - 4,3 (1H, m), 6,3 (1H, d), 7,3 (1H, d), (olej).

Príklad II.4
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)furánu (zlúčenina II.2)

K roztoku zlúčeniny II.1 (0,30 g) v dichlórmetáne (5 cm$^3$) sa po častiach a za chladenia ľadom pridá kyselina 3-chlórperbenzoová (0,54 g, 50 % hmotn. pevného podielu, 1,58 mM). Po štvorhodinovom miešaní sa reakčná zmes rozdelí medzi etylacetát a 2 M roztok hydroxidu sodného. Organická vrstva sa oddelí, premyje ďalším podielom 2 M roztoku hydroxidu sodného, vysuší sa nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí, pričom sa získa zlúčenina II.2.
Výťažok: 0,210 g.
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,3 - 2,5 (2H, m), 3,1 - 3,4 (2H, m), 4,15 - 4,35 (1H, m), 6,5 (1H, dd), 7,0 (1H, d), 7,7 (1H, d) (olej).

Uvedeným postupom sa pripravili nasledujúce zlúčeniny:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)furán (zlúčenina II.3)
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,4 - 2,55 (2H, m), 3,25 - 3,3 (2H, t), 4,1 - 4,3 (1H, m), 6,6 (1H, dd), 7,23 (1H, d), 7,67 (1H, d) (olej),
zo zlúčeniny II.1 pri použití 2,1 ekvivalentu oxidačného činidla,
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-metylfurán (zlúčenina II.5),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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), 6,85 (1H, d) (olej),
zo zlúčeniny II.4 pri použití 1 ekvivalentu oxidačného činidla,
iii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-metylfurán (zlúčenina II.6),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,4 - 2,55 (5H, m), 3,2 - 3,28 (2H, m), 4,15 - 4,3 (1H, m), 6,2 (1H, d), 7,1 (1H, d) (olej),
zo zlúčeniny II.4 pri použití 2,1 ekvivalentu oxidačného činidla,
iv) 3-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-2-metylfurán (zlúčenina II.8),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
zo zlúčeniny II.4 pri použití 1 ekvivalentu oxidačného činidla,
v) 3-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-2-metylfurán (zlúčenina II.9),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
zo zlúčeniny II.4 pri použití 2,1 ekvivalentu oxidačného činidla.

Príklad III.1
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiofénu (zlúčenina III.1)

Roztok obsahujúci 3-merkaptotiofén (10 g), 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (15,47 g) a uhličitan draselný (11,87 g) v acetóne (250 cm$^3$) sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas dvoch hodín, potom sa odstaví na 18 hodín. K reakčnej zmesi sa pridá voda a zmes sa extrahuje niekoľkokrát dietyléterom. Spojené organické extrakty sa vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia, pričom sa získa jantárovo sfarbený olej. Požadovaná zlúčenina III.1 sa získa chromatografiou získaného oleja na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 5 % éterom v hexáne.
Výťažok: 9,5 g,
$M^+ = 206$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Uvedeným postupom sa pripraví tiež nasledujúca zlúčenina podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)benzo/b/tiofén (zlúčenina II.10)
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 benzotiofénu.

Príklad III.2
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-formyltiofénu (zlúčenina III.4)

K roztoku obsahujúcemu dimetylformamid (0,48 cm$^3$) a fosforylchlorid (0,56 cm$^3$) sa pomaly pridá zlúčenina III.1. Reakčná zmes sa zahrieva pri teplote 100 °C počas dvoch hodín, potom sa ochladí na ľadovom kúpeli a neutralizuje sa 2 M roztokom hydroxidu sodného. Vodný roztok sa dvakrát extrahuje dietyléterom a spojené organické vrstvy sa premyjú vodou a potom roztokom hydrogenuhličitanu sodného. Organické extrakty sa vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia, pričom sa získa tmavo sfarbená kvapalina. Požadovaná zlúčenina sa získa chromatografiou získanej kvapaliny na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 20 % dietylérom v hexáne.
Výťažok: 0,91 g,
$M^+ = 234$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad III.3
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-hydroxymetyltiofénu (zlúčenina III.5).

K roztoku zlúčeniny III.4 (0,75 g) v etanole (21 cm$^3$) a vode (9 cm$^3$) sa pridá bórhydrid sodný (0,065 g). Reakčná

zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas dvoch hodín, potom sa reakcia ukončí pridaním 2 M kyseliny chlorovodíkovej a zmes sa rozdelí medzi vodu a dietyléter. Organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí do sucha, pričom sa získa nazelenalá kvapalina. Požadovaná zlúčenina sa izoluje chromatografiou získanej kvapaliny na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 20 % etylacetátom v hexáne.
Výťažok: 0,44 g,
$M^+ = 236$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad III.4
Tento príklad ilustruje prípravu (E)- a (Z)-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-hydroxyliminotiofénu (zlúčenina III.6 a III.7).

Hydroxylamín-hydrochlorid (0,9 g) a hydrogenuhličitan sodný (1,09 g) sa spoločne miešajú v etanole (15 $cm^3$) a vode (15 $cm^3$) počas 5 minút. Pridá sa zlúčenina III.4 (3 g) a reakčná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas dvoch hodín, potom sa odstaví na 18 hodín. Reakčná zmes sa potom rozdelí medzi vodu a dietyléter. Organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje sa a odparí, pričom sa získa jantárovo sfarbená kvapalina. Požadovaná zlúčenina III.6 sa izoluje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 20 % etylacetátom v hexáne.
Výťažok: 1,5 g,
Pri tej istej chromatografii sa izoluje i zlúčenina III.7.
Výťažok: 1,3 g,
$M^+ = 249$, resp. 249,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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)

Príklad III.5
Tento príklad ilustruje prípravu 5-kyano-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiofénu (zlúčenina III.8).

K roztoku zlúčeniny III.6 (0,5 g) sa pridá 1,1'-karbonyldiimidazol (0,326 g) a reakčná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 10 minút, následne sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas dvoch hodín a potom sa ponechá v pokoji počas 18 hodín. Pridá sa ďalší ekvivalent 1,1'-karbonyldiimidazolu a reakčná zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas jednej hodiny. Reakčná zmes sa prefiltruje cez pomocný filtračný prostriedok celit a potom sa odparí, pričom sa získa požadovaná zlúčenina III.8.
Výťažok: 0,28 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,27 - - 2,38 (2H, m), 2,94 (2H, t), 4,15 - 4,33 (1H, d), 7,05 (1H, d), 7,5 (1H, d) (olej).

Príklad III.6
Tento príklad ilustruje prípravu 5-acetyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiofénu (zlúčenina III.9).

K roztoku zlúčeniny III.8 (0,3 g) v tetrahydrofuráne (10 $cm^3$) sa pomaly pridá roztok metylmagnéziumbromidu (1,3 $cm^3$, 3 M roztok v dietyléteri, 3 ekvivalenty). Reakčná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 3 hodín, potom sa rozpúšťadlo odparí. Zvyšok sa rozdelí medzi roztok hydroxidu amónneho a chloroform. Organická vrstva sa premyje vodou, vysuší nad síranom sodným a odparí. Zvyšok sa chromatografuje na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 10 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina III.9.
Výťažok: 0,16 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,30 - - 2,40 (2H, m), 2,50 (3H, s), 2,97 (2H, t), 4,15 - 4,33 (1H, m), 7,04 (1H, d), 7,55 (1H, d) (olej).

Príklad III.7
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)tiofénu (zlúčenina III.2).

Zlúčenina III.1 (0,50 g) sa mieša pri laboratórnej teplote v dichlórmetáne (5 $cm^3$) a za miešania sa pridá kyselina 3-chlórperbenzoová (0,834 g, 50 % hmotn. pevného podielu, 1 ekvivalent). Potom, ako analýza vzorky reakčnej zmesi preukáže úplnú spotrebu východiskovej látky, reakcia sa ukončí pridaním nasýteného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a produkt sa extrahuje dichlórmetánom. Organická fáza sa oddelí, premyje nasýtenou soľankou a vysuší nad síranom horečnatým. Po filtrácii a zahustení pri zníženom tlaku sa získa kvapalina (0,584 g), ktorá sa prečistí chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 20 % etylacetátom v hexáne a potom samotným dietyléterom, pričom sa izoluje zlúčenina III.2.
Výťažok: 0,29 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Opísaným postupom sa pripravia tiež nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)tiofén (zlúčenina III.3)
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),
zo zlúčeniny III.1 pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla,
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)benzo/b/tiofén (zlúčenina III.11)
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,3 - - 2,4 (2H, m), 3,0 - 3,2 (2H, m), 4,2 - 4,4 (1H, m), 7,45 (2H, m), 7,9 (2H, m), 7,75 (1H, s) (olej), zo zlúčeniny III.10 pri použití jedného ekvivalentu oxidačného činidla,
iii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)benzo/b/tiofén (zlúčenina III.12)
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,5 (2H, m), 3,3 (2H, t), 4,2 - 4,35 (1H, m), 7,5 (2H, m), 7,9 (3H, m), zo zlúčeniny III.10 pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla.

Príklad IV.1
Tento príklad ilustruje prípravu etyl-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metylizoxazol-4-karboxylátu (zlúčenina IV.8).

Roztok 4,4-difluórbut-3-enyltioacetátu (2 g) v 50 % roztoku hydroxidu sodného (6,7 $cm^3$) sa intenzívne mieša počas 30 minút. K roztoku sa potom pridá roztok etyl-5-chlór-4-metylizoxazolu (2,2 g) v dichlórmetáne (12 $cm^3$) a potom ešte tetra-n-butylamóniumbromid (katalyzátor) a reakčná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote pod dusíkovou atmosférou. Po 3 hodinách sa vrstvy oddelia a organická fáza sa premyje soľankou, vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok sa mieša s amoniakom 880, čo má za následok kryštalizáciu. Vylúčené kryštály sa izolujú filtráciou, pričom sa takto získa zlúčenina IV.8.
Výťažok: 2,87 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum:
delta: 1,35 (3H, t), 2,45 (3H, s), 2,50 (2H, m), 3,20 (2H, t),

4,25 (1H, m), 4,30 (2H, q),
teplota topenia: 41 - 42 °C.

Príklad IV.2
Tento príklad ilustruje prípravu kyseliny 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metylizoxazol-4-karboxylovej.

Roztok zlúčeniny IV.8 (0,5 g) v izopropanole (5 $cm^3$) a 2 M roztok hydroxidu sodného (1 $cm^3$) sa mieša počas 3 hodín. Táto zmes sa potom naleje do vody a premyje sa etylacetátom. Vodná vrstva sa okyslí 2 M kyselinou chlorovodíkovou a produkt sa extrahuje etylacetátom. Získaný extrakt sa vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa zlúčenina IV.9.
Výťažok: 0,16 g,
$M^+ = 249$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum:
delta: 2,45 (3H, s), 2,50 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,20 - 4,40 (1H, m),
teplota topenia: 132 - 133 °C.

Príklad IV.3
Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metylizoxazol-4-karboxyimidu.

K zlúčenine IV.9 (0,56 g) v dichlórmetáne (15 $cm^3$) s teplotou 0 °C sa pridá trietylamín (0,33 $cm^3$) a chlórmravčan etylový (0,24 $cm^3$). Reakčná zmes sa nechá zahriať na laboratórnu teplotu a pri tejto teplote sa mieša počas dvoch hodín. Potom sa cez reakčný roztok prebubláva plynný amoniak až do nasýtenia a následne sa reakčná zmes mieša počas ďalšej jednej hodiny. Pridá sa vodný roztok amoniaku a produkt sa extrahuje dichlórmetánom. Organická fáza sa premyje vodou, vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku. Po prečistení destiláciiou pri použití guľôčkového chladiča sa získa zlúčenina IV.7.
Výťažok: 0,069 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum:
delta: 2,45 (2H, s), 2,50 (3H, s), 3,25 (2H, t), 4,25 (1H, m),
teplota topenia: 87 °C.

Príklad IV.4
Tento príklad ilustruje prípravu 3-(5-chlórfur-2-yl)-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)izoxazolu (zlúčenina IV.23).

K roztoku metoxidu draselného (1,9 g) v etanole (10 $cm^3$) chladenému na kúpeli acetón/ľad sa za miešania zavádza prúd plynného sírovodíka. Pridá sa 5-chlór-3-(5-chlórfur-2-yl)izoxazol (2,2 g) a reakčná zmes sa potom zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas jednej hodiny, pričom sa v priebehu tohto času rozpúšťadlo odparí. Pridá sa acetón (10 $cm^3$) a 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (2 g) a zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas ďalších dvoch hodín. Výsledný roztok sa ochladí a naleje do dietyléteru a soľanky a vrstvy sa oddelia. Vodná vrstva sa extrahuje éterom. Spojené organické fázy sa premyjú soľankou, vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa čierno sfarbený pevný produkt. Zlúčenina IV.23 sa získa chromatografiou získaného produktu na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 10 % éterom v hexáne.
Výťažok: 2 g,
$M^+ = 291$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum:
delta: 2,35 - 2,50 (2H, m), 3,10 (2H, t), 4,30 (1H, m), 6,30 (1H, d), 6,43 (1H, s), 6,90 (1H, d),
teplota topenia: 80 - 82 °C.

Uvedeným postupom sa pripravila tiež nasledujúca zlúčenina podľa vynálezu:

i) 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-fenylizoxazol (zlúčenina IV.1),
$M^+ = 267$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum:
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), z 5-chlór-3-fenylizoxazolu.

Príklad IV.5
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metylizoxazolu (zlúčenina IV.10).

K roztoku acetónoxímu (0,365 g) v bezvodom tetrahydrofuráne (20 $cm^3$) s teplotou 0 °C sa za miešania pod dusíkovou atmosférou pridá n-butyllítium (4,6 $cm^3$, 2,5 M roztoku v hexáne), čo má za následok vylúčenie svetložltej zrazeniny. Po 30 minútovom miešaní pri teplote 0 °C sa pridá sírouhlík (0,3 $cm^3$) za vzniku svetlooranžového roztoku. Po ďalších 10 minútach sa pridá 3 M kyselina chlorovodíková (20 $cm^3$) a reakčná zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 3 hodín a následne sa ochladí. Vrstvy sa oddelia a vodná vrstva sa extrahuje chloroformom. Spojené organické vrstvy sa vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Tento olej sa vytrepe acetónom (11 $cm^3$), následne sa pridá 1-bróm-4,4-difluórbut-3-én (0,77 g) a uhličitan draselný (0,87 g) a reakčná zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom a následne sa ochladí. Reakčná zmes sa potom naleje do etylacetátu a 2 M kyseliny chlorovodíkovej a vrstvy sa rozdelia. Vodná vrstva sa extrahuje etylacetátom a spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Prečistením stĺpcovou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 1 : 9 sa získa 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metylizoxazol.
Výťažok: 0,105 g,
$M^+ = 205$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,30 (3H, s), 2,40 (2H, m), 3,05 (2H, t), 4,25 (1H, m), 6,00 (1H, s) (olej),

Príklad IV.6
Tento príklad ilustruje prípravu 3-(5-chlórfur-2-yl)-5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)izoxazolu (zlúčenina IV.24).

K roztoku zlúčeniny IV.23 (2 g) v metanole (40 $cm^3$) ochladenému na kúpeli ľad/acetón sa za miešania pridá monoperoxyftalát horečnatý (8,4 g). Po 30 minútovom miešaní sa chladiaci kúpeľ odstaví a reakčná zmes sa nechá zahriať na laboratórnu teplotu a pri tejto teplote sa mieša 1 hodinu. Reakčná zmes sa potom naleje do dietyléteru a soľanky a vrstvy sa oddelia. Spojené organické fázy sa premyjú 2 M roztokom hydroxidu sodného, vodou a soľankou, potom sa vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa zlúčenina IV.24.
Výťažok: 1,9 g,
$M^+ = 323$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 - 2,60 (2H, s), 3,40 (2H, t), 4,25 (1H, m), 6,38 (1H, d), 7,05 (1H, d), 7,20 (1H, s),
teplota topenia: 86,5 - 88,5 °C.

Uvedeným postupom sa pripravia tiež nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:

i) 5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-3-fenylizoxazol (zlúčenina IV.2),
$M^+ = 283$,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,53 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,29 (1H, m), 7,18 (1H, s), 7,80 (2H, m) (olej),
zo zlúčeniny IV.1 a pri použití jedného ekvivalentu oxidačného činidla,
ii) 5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-3-fenylizoxazol (zlúčenina IV.3),
$M^+ = 299$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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) (olej),
teplota topenia: 57 - 58,5 °C,
zo zlúčeniny IV.1 a pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla,
iii) 3-(tién-2-yl)-5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)izoxazol (zlúčenina IV.26),
$M^+ = 305$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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), 7,520 (2H, m),
teplota topenia: 55 - 57 °C.
z 3-(tién-2-yl)-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)izoxazolu (zlúčenina IV.25), ktorá sa pripraví z 5-chlór-3-(tién-2-yl)izoxazolu postupom podľa príkladu IV.4.

Príklad V.1

Tento príklad ilustruje prípravu 3-chlór-4-kyano-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)izotiazolu (zlúčenina V.2).

K roztoku nonahydrátu sulfidu sodného (1,3 g) vo vode a metanole (25 $cm^3$) zahriatemu na teplotu 50 °C sa počas 15 minút pridá roztok 4-kyano-3,5-dichlórizotiazolu (1 g) v metanole (10 $cm^3$). Reakčná zmes sa mieša počas jednej hodiny, potom sa rozpúšťadlo odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa žltý pevný produkt. Získaný produkt sa rozpustí v acetóne (20 $cm^3$) a k získanému produktu sa následne pridá 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (0,68 g) a reakčná zmes sa mieša počas 12 hodín. Výsledná zmes sa naleje do vody a vrstvy sa rozdelia. Vodná vrstva sa extrahuje etylacetátom. Spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku. Prečistením stĺpcovou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 1 : 1 sa izoluje zlúčenina V.2.
Výťažok: 0,88 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum:
delta: 2,50 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,20 - 4,40 (1H, m) (olej).

Uvedeným postupom sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu, pričom sa však použijú dva ekvivalenty nonahydrátu sodného a 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én:
i) 3,5-bis-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-kyanoizotiazol (zlúčenina V.12),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum:
delta: 2,40 - 2,60 (4H, m), 3,20 (2H, t), 3,30 (2H, t), 4,20 - - 4,40 (2H, m) (olej).

Príklad V.2

Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3- -enylsulfonyl)-4-kyanoizotiazolu (zlúčenina V.6) a 3,5-bis- -(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4-kyanoizotiazolu (zlúčenina V.15).

K roztoku zlúčeniny V.12 (0,1 g) v dichlórmetáne (5 $cm^3$) sa pridá kyselina perchlórbenzoová (0,42 g) a reakčná zmes sa mieša až do času, kým vymizne východisková látka. Reakčná zmes sa potom naleje do etylacetátu a vody a vrstvy sa rozdelia. Vodná vrstva sa extrahuje etylacetátom. Spojené etylacetátové fázy sa premyjú vodným roztokom hydrogenuhličitanu sodného, vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku. Zvyšok po odparení sa vytrepe dietyléterom, následne sa pridá trietylamín, čo má za následok zakalenie reakčného roztoku. Éterový roztok sa potom premyje vodou, vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí. Prečistením zvyšku po odparení stĺpcovou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 1 : 1 sa izoluje zlúčenina V.15.
Výťažok: 0,01 g,
$M^+ = 418$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 - - 2,70 (4H, s), 3,60 (4H, t), 4,30 (2H, m) (olej).

Chromatografiou sa súčasne izoluje zlúčenina V.6.
$M^+ = 264$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 (2H, m), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m), 9,40 (1H, s) (olej).

Príklad VI.1

Oxazoly substituované 4,4-difluórbut-3-enyltio-skupinou v polohe 2, 4 alebo 5 sa môžu pripraviť zo zodpovedajúcim spôsobom substituovaného merkapto-oxazolu a príslušného difluórbut-1-énového alkylačného činidla. Tento reakčný mechanizmus je ilustrovaný nasledujúcou prípravou 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-fenyloxazolu (zlúčenina VI.18).

K roztoku 2-merkapto-5-fenyloxazolu (0,44 g) v acetóne (15 $cm^3$) sa pridá 4,4-difluór-3-butenyl-4-metylbenzénsulfonát (0,7 g) a uhličitan draselný (0,369 g) a reakčná zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 8 hodín, pričom po uplynutí tohto času zostane v reakčnej zmesi určité množstvo východiskového tozylátu. Pridá sa ďalší podiel 2-merkapto-5-fenyloxazolu (0,05 g) a v zahrievaní sa pokračuje počas ďalších 5 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí, naleje do dietyléteru a vody a vrstvy sa rozdelia. Vodná vrstva sa extrahuje éterom a spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa žltá kvapalina. Chromatografiou tohto produktu na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 5 % terc.butyldimetyléterom v hexáne sa izoluje zlúčenina VI.18.
$M^+ = 267$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: ($CDCl_3$) delta: 2,51 (2H, m), 3,23 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,23 - 7,47 (4H, m), 7,58 (2H, d) (olej).

Opísaným postupom sa pripravia tiež nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)oxazol (zlúčenina VI.1),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: ($CDCl_3$) delta: 2,45 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,10 (1H, s) (olej),
z oxazol-2-tiónu,
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyloxazol (zlúčenina VI.6),
$M^+ = 205$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,05 (3H, s), 2,45 (2H, m), 3,18 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,38 (1H, q) (olej),
z 2-merkapto-4-metyloxazolu.

Príklad VI.2

Tento príklad ilustruje trojstupňovú prípravu metyl-2- -(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyloxazol-5-karboxylátu (zlúčenina VI.23).

Stupeň 1
Metyl-2-amino-4-metyloxazol-5-karboxylát

Metyl-3-chlóracetoacetát (75 g) a močovina (90 g) v metanole (200 $cm^3$) sa miešajú a zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom. Reakčná zmes sa potom ochladí na laboratórnu teplotu a zrazenina sa z roztoku odfiltruje, premyje chladným metanolom a odsaje do sucha. K získanému pevnému produktu sa pridá 2 M vodný roztok hydroxidu sodného a produkt sa extrahuje niekoľkými podielmi etylacetátu. Po odparení rozpúšťadla pri zníženom tlaku sa získa bezfarebný pevný produkt (14,5 g), ktorý sa rekryštalizuje z acetonitrilu.
Teplota topenia: 225 °C (za rozkladu).
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: (DMSO-$d_6$) delta: 2,15 (3H, s), 3,75 (3H, s), 7,4 (21, šir.).

Stupeň 2
Metyl-2-chlór-4-metyloxazol-5-karboxylát

Produkt zo stupňa 1 (1,56 g) sa čiastočne rozpustí v bezvodom acetonitrile (40 $cm^3$) a tento čiastočný roztok sa po častiach za miešania pridá pri teplote 8 °C k zmesi chloridu meďnatého (1,61 g) a terciárneho butylnitritu v bezvodom acetonitrile (20 $cm^3$) pod dusíkovou atmosférou. Výsledný hnedý roztok sa mieša pri teplote 20 °C počas 2 hodín, potom sa odparí pri zníženom tlaku. Získaný zvyšok po odparení sa spracuje 2 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej a produkt sa extrahuje dietyléterom. Organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým a nechá sa prejsť cez krátky stĺpec silikagélu s väčším množstvom éteru. Filtrát sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa požadovaný medziprodukt vo forme žltého pevného produktu.
Výťažok: 0,9 g,
$M^+$ = 175.

Stupeň 3
Metyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyloxazol-5-karboxylát

Produkt zo stupňa 2 (0,176 g) a tiomočovina (0,084 g) sa miešajú v etanole (5 $cm^3$) a zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom pod dusíkovou atmosférou počas 5 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí a rozpúšťadlo sa odstráni odparením pri zníženom tlaku, pričom sa získa žltý gumovitý produkt, ktorý sa rozpustí v acetóne obsahujúcom 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (0,17 g) a uhličitan draselný (0,2 g). Táto zmes sa mieša počas jednej hodiny pod dusíkovou atmosférou pri laboratórnej teplote, potom sa nechá v pokoji počas 18 hodín. Rozpúšťadlo sa odparí pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa pridá do vody a dietyléteru. Organická fáza sa oddelí, vysuší nad síranom horečnatým a odparí, pričom sa získa zlúčenina VI.32.
Výťažok: 0,095 g,
$M^+$ = 175,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 (5H, m), 3,22 (2H, t), 3,90 (3H, s), 4,25 (1H, m) (olej).

Príklad VI.3
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyloxazol-5-karboxylovej kyseliny.

Zlúčenina VI.32 (0,4 g) sa rozpustí v 2-propanole (10 $cm^3$) obsahujúcom vodný roztok hydroxidu sodného (2 $cm^3$, 2 M roztoku) a získaný roztok sa mieša počas 5 hodín pri laboratórnej teplote. Reakčná zmes sa potom odparí pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa zriedi vodou, extrahuje etylacetátom, okyslí zriedenou kyselinou chlorovodíkovou a opäť extrahuje etylacetátom (3 x 100 $cm^3$). Finálne získané extrakty sa spoja, premyjú nasýtenou soľankou, vysušia nad síranom horečnatým a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa požadovaný produkt vo forme bezfarebnej pevnej látky.
Výťažok: 0,3 g,
$M^+$ = 249,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,5 (5H, m), 3,27 (2H, t), 4,27 (1H, m), 6,6 (1H, šir.),
teplota topenia: 66 - 68 °C.

Sodná soľ tejto zlúčeniny sa pripraví reakciou vzorky získanej zlúčeniny (0,7 g) s roztokom metoxidu sodného v bezvodom metanole (0,061 g kovového sodíka rozpusteného v metanole (10 $cm^3$)) pri laboratórnej teplote. Po odparení rozpúšťadla pri zníženom tlaku sa získa sodná soľ zlúčeniny VI.37 vo forme bezfarebného pevného produktu.
$M^+$ (FAB) = 271,
Teplota topenia: 211 - 212 °C.

Opísaným spôsobom sa pripraví tiež nasledujúca zlúčenina podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-trifluórmetyloxazol-5-karboxylová kyselina (zlúčenina VI.36),
$M^+$ = 303,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,54 (2H, m), 3,32 (2H, t), 4,28 (1H, m), 7,65 (1H, šir. s),
zo zlúčeniny VI.31.

Príklad VI.4
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-trifluórmetyloxazolu (zlúčenina VI.4).

2-Amino-4-trifluórmetyloxazol (0,84 g) sa mieša v dichlórmetáne (25 $cm^3$) obsahujúcom bis-(4,4-difluórbut-3-enyl)disulfid, ktorý má teplotu 0 °C, pričom sa k nemu pod dusíkovou atmosférou pridá po kvapkách terc.butylnitrit (0,62 g). Reakčná zmes sa odparí pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití hexánu ako elučného činidla, pričom sa izoluje zlúčenina VI.4.
Výťažok: 0,35 g,
$M^+$ = 259,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 3,26 (3H, t), 4,28 (1H, m), 7,95 (1H, q) (olej).

Pri použití uvedeného postupu sa pripraví zo zodpovedajúceho aminooxazolu tiež nasledujúca zlúčenina podľa vynálezu zo zodpovedajúceho aminooxazolu:
i) etyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-trifluórmetyloxazol-5-karboxylát (zlúčenina VI.31),
$M^+$ = 322,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,40 (3H, t), 2,52 (2H, m), 3,30 (2H, m), 4,28 (1H, m), 4,43 (2H, q) (olej),
z etyl-2-amino-4-trifluórmetyloxazol-5-karboxylátu (pripraveného z etyl-1,1,1-trifluórmetylacetoacetátu a močoviny postupom, ktorý je analogický s postupom podľa príkladu VI.2).

Príklad VI.5
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-chóroxazolu (zlúčenina VI.13).

Zlúčenina VI.1 (2,0 g) sa rozpustí v acetonitrile (50 $cm^3$) obsahujúcom N-chlórsukcínimid (1,50 g) a získaný roztok sa mieša pri laboratórnej teplote počas 24 hodín. Reakčná zmes sa potom odparí pri zníženom tlaku, extrahuje hexánom (50 $cm^3$), prefiltruje a filtrát sa odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok po odparení sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 20 % dietyléterom v hexáne, pričom sa získa zlúčenina VI.13.
Výťažok: 0,75 g,
$M^+$ = 225,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,46 (2H, s), 3,16 (2H, t), 4,28 (1H, m), 6,86 (1H, s) (olej).

Opísaným postupom sa zo zlúčeniny VI.6 pripraví nasledujúca zlúčenina podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyl-5-chlóroxazol (zlúčenina VI.15),
$M^+ = 239$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,05 (3H, s), 2,45 (2H, m), 3,15 (2H, t), 4,25 (1H, m) (olej).

Príklad VI.6
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyloxazol-5-karboxamidu (zlúčenina VI.40).

Zlúčenina VI.32 (1,5 g) sa rozpustí v metanole (10 $cm^3$) a k získanému roztoku sa pridá vodný roztok amoniaku (35 $cm^3$, hustota 0,88) pri laboratórnej teplote. Reakčná zmes sa mieša počas 5 hodín, zriedi sa soľankou a produkt sa extrahuje etylacetátom (2 x 100 $cm^3$). Spojené organické fázy sa premyjú soľankou (4 x 50 $cm^3$), vysušia nad síranom horečnatým a odparia pri zníženom tlaku. Zvyšok po odparení sa premyje hexánom, pričom sa získa zlúčenina VI.40.
Výťažok: 1 g,
$M^+ = 248$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 topenia: 72 - 73 °C.

Príklad VI.7
Tento príklad ilustruje prípravu 5-kyano-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyloxazolu (zlúčenina VI.25).

Zlúčenina VI.40 (0,64 g) sa rozpustí v dichlórmetáne (10 $cm^3$) obsahujúcom bezvodý pyridín (1 $cm^3$) , ktorý má laboratórnu teplotu a získaný roztok sa spracuje s metánsulfonylchloridom (0,5 $cm^3$). Roztok sa mieša počas 5 hodín, potom sa nechá v pokoji počas 72 hodín a následne sa pridá ďalší podiel metánsulfonylchloridu (0,25 $cm^3$) a pyridín (0,5 $cm^3$) a zmes sa mieša počas 8 hodín a potom sa nechá v pokoji počas 48 hodín. K zmesi sa potom pridá zriedená kyselina chlorovodíková a produkt sa extrahuje etylacetátom. Spojené organické vrstvy sa premyjú soľankou a vysušia nad síranom horečnatým. Po filtrácii sa rozpúšťadlo odparí pri zníženom tlaku a zvyšok sa frakcionuje pri použití elučnej sústavy tvorenej 10 % etylacetátu v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina VI.25.
Výťažok: 0,46 g,
$M^+ = 230$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad VI.8
Tento príklad ilustruje prípravu N-metylsulfonyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyloxazolkarboxamidu (zlúčenina VI.38)

Sodná soľ zlúčeniny VI.37 (0,52 g) sa mieša v hexáne (6,5 $cm^3$), potom sa pridá oxalylchlorid (0,275 g) pri laboratórnej teplote. Reakčná zmes sa ďalej mieša počas 6 hodín a následne sa nechá v pokoji počas 18 hodín a potom sa odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok po odparení obsahujúci oxazolkarbonylchloridový derivát sa spracuje s roztokom metánsulfónamidu (0,20 g) v bezvodom 2-butanóne (5 $cm^3$) a získaná zmes sa za miešania zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 8 hodín, potom sa ochladí na laboratórnu teplotu a nechá sa v pokoji počas 18 hodín. Reakčná zmes sa odparí pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa rozpustí vo vode, okyslí sa 2 M kyselinou chlorovodíkovou a produkt sa extrahuje dietyléterom (2150 $cm^3$). Éterové extrakty sa spoja, premyjú vodným nasýteným roztokom chloridu sodného, vysušia nad síranom horečnatým, odparia pri zníženom tlaku a zvyšok sa prečistí chromatografiou na silikagéli pri použití acetonitrilu ako elučného činidla, pričom sa získa zlúčenina VI.38.
Výťažok: 0,20 g,
$M^+ = 326$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (5H, m), 3,27 (2H, t), 3,40 (3H, s), 4,28 (1H, m),
teplota topenia: 60 - 62 °C.

Príklad VI.9
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-fenyloxazolu (zlúčenina VI.19).

K roztoku zlúčeniny VI.18 (1 g) v dichlórmetáne (40 $cm^3$) sa pridá kyselina 3-chlórperbenzoová (1,3 g, 50 % sušina, (1 ekvivalent)) a reakčná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 5 hodín. Reakčná zmes sa potom naleje do zmesi dietyléteru a vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a vrstvy sa rozdelia. Organická vrstva sa vysuší nad síranom horečnatým a odparí sa pri zníženom tlaku, pričom sa získa pevný biely produkt, ktorý sa prečistí chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu, pričom sa izoluje zlúčenina VI.19.
Výťažok: 0,567 g,
$M^+ = 283$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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).

Uvedeným spôsobom, ale pri použití dvoch ekvivalentov kyseliny 3-chlórperbenzoovej, sa zo zodpovedajúcich tioesterov pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4-trifluórmetyloxazol (zlúčenina VI.5),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,65 (2H, m), 3,58 (2H, t), 4,28 (1H, m), 8,24 (1H, q) (olej),
ii) 5-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)oxazol (zlúčenina VI.14),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 (2H, m), 3,47 (2H, t), 4,26 (1H, m), 7,18 (1H, s) (olej),
iii) 5-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4-metyloxazol (zlúčenina VI.16),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,25 (3H, s), 2,60 (2H, m), 3,45 (2H, t), 4,26 (1H, m) (olej),
iv) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-fenyloxazol (zlúčenina VI.20),
$M^+ = 299$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),
teplota topenia 55 - 59 °C.

Príklad VII.1

Tento príklad ilustruje všeobecnú metódu na prípravu tiazolov substituovaných 4,4-difluórbut-3-enyltioskupinou v polohe 2, 4 alebo 5 zo zodpovedajúcim spôsobom substituovaného merkaptotiazolu a príslušného difluórbut-1-énového alkylačného činidla. Tento reakčný mechanizmus je demonštrovaný nasledujúcou prípravou 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-fenyltiazolov (zlúčenina VII.17).

K roztoku 2-merkapto-5-fenyltiazolu (0,483 g) v acetóne (15 $cm^3$) sa pridá 4,4-difluór-3-butenyl-4-metylbenzénsulfonát (0,7 g) a uhličitan draselný (0,369 g) a reakčná zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom

počas celkovo 8 hodín, pričom po uplynutí tohto času zostane v reakčnej zmesi ešte určité množstvo východiskového tozylátu. Pridá sa ďalší podiel 2-merkapto-5-fenyltiazolu (0,05 g) a v zahrievaní sa pokračuje počas 5 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí, naleje sa do dietyléteru a vody a vrstvy sa rozdelia. Vodná vrstva sa extrahuje éterom a spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým a odparia sa pri zníženom tlaku, pričom sa získa žltá kvapalina. Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 5 % terc.butyldimetyléterom v hexáne sa izoluje zlúčenina VII.17.
Výťažok: 0,582 g,
$M^+ = 283$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,51 (2H, m), 3,31 (2H, t), 4,32 (1H, m), 7,26 (1H, s), 7,30 - - 7,48 (3H, m), 7,89 (2H, d)(olej).

Uvedeným postupom sa pripravia tiež nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazol (zlúčenina VII.1),
$M^+ = 207$
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,47 (2H, m), 3,26 (2H, t), 4,27 (1H, m), 7,22 (1H, d), 7,68 (1H, d)(olej), z 2-merkaptotiazolu,
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazolín (zlúčenina VII. 134),
$M^+ = 209$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 (2H, m), 3,15 (2H, t), 4,18 - 4,3 (1H, m), 4,2 (2H, t)(olej), z 2-merkaptotiazolínu.

Príklad VII.2

Tento príklad ilustruje dvojstupňovú prípravu 2-(4,4--difluórbut-3-enyltio)-4-trifluórmetyltiazolu (zlúčenina VII.4).

Stupeň 1
Príprava 2-merkapto-4-trifluórmetyltiazolu

K 1-bróm-3,3,3-trifluórpropán-2-ónu (5,0 g) v terc.butanole (20 $cm^3$) sa pridá ditiokarbamát amónny (2,9 g) a získaná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 18 hodín, následne sa reakčná zmes naleje do vody, extrahuje etylacetátom a organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým. Rozpúšťadlo sa odparí pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a etylacetátu v objemovom pomere 17 : 3 až 7 : 3, pričom sa izoluje hydrát požadovaného merkaptotiazolu (2,16 g). Časť tohto produktu (1,0 g) sa pridá k toluénu (20 $cm^3$) obsahujúcemu kyselinu p-toluénsulfónovú (0,005 g, katalyzátor) a získaná zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 4 hodín. Voda, ktorá vzniká počas reakcie, sa odstraňuje použitím Dean-Starkovho odlučovača. Roztok sa ochladí na laboratórnu teplotu, premyje vodou, vysuší nad síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa požadovaný medziprodukt.
Výťažok: 0,37 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 7,10 (1H, s), 7,80 (1H, s).

Stupeň 2
Príprava zlúčeniny VII.4

Produkt zo stupňa 1 (0,37 g) v acetóne (15 $cm^3$) obsahujúcom bezvodý uhličitan draselný (0,3 g) a 4-bróm-1,1--difluórbut-1-én (0,34 g) sa mieša a zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 4 hodín. Reakčná zmes sa ochladí, naleje do vody, extrahuje etylacetátom, vysuší nad síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa zlúčeniny VII.4 (0,30 g).
$M^+ = 275$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 3,32 (2H, t), 4,28 (1H, m), 7,60 (1H, s) (olej).

Pri použití postupu podľa uvedeného stupňa 2 sa zo zodpovedajúcich merkaptotiazolov pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) etyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazol-4-karboxylát (zlúčenina VII.8),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 etyl-2-merkaptotiazol-4-karboxylátu,
ii) metyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyltiazol-5-karboxylát (zlúčenina VII.41),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,48 (2H, m), 2,68 (3H, s), 3,26 (2H, t), 3,85 (3H, s), 4,28 (1H, m) (olej), z metyl-2-merkapto-4-metyltiazol-5-karboxylátu,
iii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-nitrotiazol (zlúčenina VII.47),
$M^+ = 252$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,52 (2H, m), 3,35 (2H, m), 4,27 (1H, m), 8,35 (1H, s) (olej), z 2-merkapto-5-nitrotiazolu (získaného z 2-bróm-5-nitrotiazolu a tiomočoviny).

Príklad VII.3

Tento príklad ilustruje trojstupňovú prípravu 5-chlór-2--(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazolu (zlúčenina VII.24).

Stupeň 1
2-(4-bróm-3,4,4-trifluórbutyltio)tiazol

K 2-merkaptotiazolu (11,7 g) v acetóne (30 $cm^3$) obsahujúcom 1,4-dibróm-1,1,2-trifluórbután (27,0 g) sa po častiach pridá bezvodý uhličitan draselný (13,8 g) pod dusíkovou atmosférou. Reakčná zmes sa mieša počas 1,5 hodiny, prefiltruje sa a nerozpustený podiel sa premyje ďalším podielom acetónu (4 x 25 $cm^3$). Filtrát sa odparí pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa frakcionuje chromatografiou pri použití silikagélu a elučnej sústavy tvorenej 10 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje 2-(4-bróm-3,4,4-trifluórbutyltio)tiazol.
Výťažok: 29,5 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-Bróm-3,4,4-trifluórbutyltio)-5-chlórtiazol

Ku zlúčenine zo stupňa 1 (30,6 g) v dichlórmetáne (130 $cm^3$) sa pri laboratórnej teplote pridá sulfurylchlorid (9,6 $cm^3$) v dichlórmetáne (30 $cm^3$) počas jednej hodiny a to za miešania pod dusíkovou atmosférou. Reakčná zmes sa mieša počas ďalšej jednej hodiny, potom sa naleje do vody (250 $cm^3$) a mieša sa počas 0,25 hodiny. Organická fáza sa oddelí, vodná fáza sa extrahuje dichlórmetánom (2 x 75 $cm^3$), spojené organické fázy sa premyjú vodným roztokom hydrogenuhličitanu sodného, soľankou a vysušia sa nad síranom horečnatým. Rozpúšťadlo sa odparí pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 5 % dietyléterom v hexáne, pričom sa izoluje 2-(4-bróm-3,4,4-trifluórbutyltio)-5-chlórtiazol.
Výťažok: 28,0 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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
Zlúčenina VII.24

Zinkový prášok (33 g) vo vode (600 $cm^3$) sa mieša s jódom (0,17 g, katalyzátor) a táto zmes sa za miešania zahreje na teplotu 80 °C, potom sa k nej pridá koncentrovaná kyselina chlorovodíková (0,5 $cm^3$) a potom sa po častiach v priebehu 1,5 hodiny a pod dusíkovou atmosférou pridá zlúčenina zo stupňa 2 (125 g). Pridá sa ďalší podiel zinku (16,6 g), jódu (0,11 g) a kyseliny chlorovodíkovej (0,6 $cm^3$) a to počas 4 hodín a po častiach s cieľom dokončiť reakciu. Reakčná zmes sa ochladí na laboratórnu teplotu, prefiltruje cez kremelinu pri použití dichlórmetánu ako rozpúšťadla a filtrát sa extrahuje dichlórmetánom (5 x 250 $cm^3$). Spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým, odparia pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití hexánu ako elučného činidla, pričom sa izoluje zlúčenina VII.24.
Výťažok: 140 g,
$M^+ = 241$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,42 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,45 (1H, s) (olej).

Príklad VII.4

Tento príklad ilustruje prípravu 5-bróm-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazolu (zlúčenina VII.14).

K 2-amino-5-brómtiazolhydrobromidu (11 g) sa pridá vodný roztok hydrogenuhličitanu sodného a zmes sa extrahuje dichlórmetánom (2 x 250 $cm^3$) a vysuší sa nad síranom horečnatým. Reakčná zmes sa prefiltruje a filtrát sa pridá k bis-(4,4-difluórbut-3-enyl)disulfidu (20 g). Po kvapkách sa pridá terc.butylnitrit (9,6 $cm^3$) a dichlórmetán (40 $cm^3$) a to za miešania, pri laboratórnej teplote a pod dusíkovou atmosférou. Reakčná zmes sa mieša počas 18 hodín, potom sa odparí na silikagéli a získaný zvyšok sa po odparení vnesie na krátky stĺpec silikagélu, ktorý sa eluuje 1. hexánom a potom 2. elučnou sústavou tvorenou zmesou hexánu a dietyléteru v objemovom pomere 20 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina VII.14.
Výťažok: 6,4 g,
$M^+ = 285$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,46 (2H, m), 3,24 (3H, t), 4,27 (1H, m), 7,54 (1H, s) (olej).

Príklad VII.5

Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyltiazol-5-sulfonylfluoridu (zlúčenina VII.52) pri použití alternatívneho diazotačného postupu.

K roztoku terc.butylnitritu (1,65 $cm^3$) a bis-(4,4-difluórbut-3-enyl)disulfidu (2,25 g) v acetonitrile (50 $cm^3$) sa za miešania pri teplote 60 °C a pod dusíkovou atmosférou pridá po kvapkách 2-amino-4-metyltiazolsulfonylchlorid (1,5 g) v acetonitrile (10 $cm^3$). Táto zmes sa zahrieva počas jednej hodiny, potom sa odparí pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a etylacetátu v objemovom pomere 4 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina VII.52.
Výťažok: 1,84 g,
$M^+ = 303$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 2,68 (3H, s), 3,32 (2H, t), 4,28 (1H, m) (olej).

Uvedeným postupom sa pri použití zodpovedajúcich aminotiazolov pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-metyltiazol (zlúčenina VII.21),
$M^+ = 221$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 (5H, m), 3,22 (2H, t), 4,26 (1H, m), 7,30 (1H, s)(olej),
z 2-amino-5-metyltiazolu,
ii) 5-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazol (zlúčenina VII.24),
$M^+ = 241$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 (2H, m), 3,22 (2H, t), 4,26 (1H, m), 7,45 (1H, s)(olej),
z 2-amino-5-chlórtiazolu spôsobom, ktorý predstavuje alternatívnu modifikáciu uvedeného spôsobu podľa príklad VII.3,
iii) 5-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyltiazol (zlúčenina VII.27),
$M^+ = 255$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,35 (3H, s), 2,42 (2H, m), 3,18 (2H, t), 4,26 (1H, m)(olej),
z 2-amino-5-chlór-4-metyltiazolu.

Príklad VII.6

Tento príklad ilustruje dvojstupňovú prípravu etyl-5-bróm-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazol-4-karboxylátu (zlúčenina VII.11).

Stupeň 1
Príprava etyl-2-amino-5-brómtiazol-4-karboxylátu

Etyl-2-aminotiazol-4-karboxylát (5,0 g) (pripravený z etylbrómpyruvátu a tiomočoviny postupom opísaným v J. Med. Chem., 1971, 14, 1075 pre zodpovedajúci oxazol) v koncentrovanej kyseline bromovodíkovej (9 $cm^3$) sa mieša pri laboratórnej teplote, potom sa po kvapkách pridá bróm (3,2 g) a reakčná zmes sa zahrieva pri teplote 60 °C počas 2 hodín, následne sa neutralizuje uhličitanom sodným a produkt sa extrahuje etylacetátom. Organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým a potom odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa etyl-2-amino-5-brómtiazol-4-karboxylát.
Výťažok: 1,54 g,
$M^+ = 251$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,40 (3H, t), 4,40 (2H, t), 5,6 (2H, šir.s).

Stupeň 2
Príprava zlúčeniny VII.11

Produkt zo stupňa 1 sa podrobí diazotačnej reakcii, opísanej v uvedenom príklade VII.5, pričom sa získa zlúčenina VII.11.
$M^+ = 357$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,40 (3H, t), 2,50 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,30 (1H, m), 4,45 (2H, q) (olej).

Príklad VII.7

Tento príklad ilustruje trojstupňovú prípravu N,N-dietyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyltiazol-5-sulfónamidu (zlúčenina VII.56).

Stupeň 1
N,N-Dietyl-2-acetamido-4-metyltiazol-5-sulfónamid

2-Acetamido-4-metyltiazol-5-sulfonylchlorid (5,2 g) v tetrahydrofuráne (100 $cm^3$) sa mieša pri laboratórnej teplote, potom sa po častiach pridá dietylamín (4,5 $cm^3$). Reakčná zmes sa mieša počas 4 hodín, následne sa odparí pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa extrahuje etylacetátom (200 $cm^3$), premyje vodou (2 x 100 $cm^3$), vysuší nad síranom horečnatým a opäť odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa N,N-dietyl-2-acetamido-4-metyltiazol-5-sulfónamid.

Výťažok: 4,9 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-Dietyl-2-amino-4-metyltiazol-5-sulfónamid

Produkt zo stupňa 1 (2,5 g) sa rozpustí v metanole (25 cm$^3$) a získaný roztok sa ochladí na teplotu 5 °C za miešania a pod dusíkovou atmosférou. Potom sa po kvapkách pridá metoxid sodný v metanole (2 cm$^3$, 25 % (hmotn./obj.) roztoku) a reakčná zmes sa nechá zahriať na laboratórnu teplotu v priebehu 18 hodín. Reakčná zmes sa potom zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas jednej hodiny, následne sa ochladí, zriedi vodou (250 cm$^3$), extrahuje dietyléterom (2 x 100 cm$^3$), vysuší nad síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa N,N-dietyl-2-amino-4-metyltiazol-5-sulfónamid.
Výťažok: 0,48 g,
$M^+ = 249$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,20 (6H, t), 2,48 (3H, s), 3,28 (4H, q), 5,25 (2H, šir.s) (pevný produkt).

Stupeň 3
Príprava zlúčeniny VII.56

Produkt zo stupňa 2 sa podrobí diazotačnej reakcii, opísanej v uvedenom príklade VII.5, pričom sa získa zlúčenina VII.56.
$M^+ = 356$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad VII.8
Tento príklad ilustruje prípravu 2-amino-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazolu (zlúčenina VI.128).

K roztoku hydroxidu draselného (18,0 g) v etanole (150 cm$^3$) sa pri laboratórnej teplote pridá 4,4-difluórbut-3-enylizoúróniumhydrobromid (16,87 g) a získaná zmes sa mieša počas 0,2 hodiny pod dusíkovou atmosférou. Po častiach sa pridá 2-amino-5-brómtiazolhydrobromid (17,76 g) v etanole (150 cm$^3$) a zmes sa zahrieva pri teplote 40 °C počas dvoch hodín a potom sa neutralizuje kyselinou chlorovodíkovou, následne sa odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok po odparení sa rozpustí v 2 M kyseline chlorovodíkovej, extrahuje dietyléterom, zalkalizuje 2 M hydroxidom sodným a reextrahuje dietyléterom. Tieto posledné éterové extrakty sa spoja, vysušia nad síranom horečnatým a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa zlúčenina VII.128.
Výťažok: 8,0 g,
$M^+ = 222$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,28 (2H, m), 2,67 (2H, t), 4,24 (1H, m), 5,3 (2H, dva šir.s), 7,8 (1H, s),
teplota topenia: 34,6 - 35,4 °C.

Príklad VII.9
Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazolu (zlúčenina VII.82).

Zlúčenina VII.128 (0,30 g) sa rozpustí v bezvodom tetrahydrofuráne (14 cm$^3$) a získaný roztok sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom a pod dusíkovou atmosférou. V priebehu 0,25 hodiny sa pridá terc.butylnitrit (0,52 cm$^3$) v tetrahydrofuráne (8 cm$^3$), pričom tento prídavok sa pridá po kvapkách a reakčná zmes sa zahrieva počas dvoch hodín, potom sa pridá ďalší podiel terc.butylnitritu (0,52 cm$^3$) a v zahrievaní sa pokračuje počas ďalších dvoch hodín. Reakčný roztok sa ochladí, odparí pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a etylacetátu v objemovom pomere 1 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina VII.128.
Výťažok: 1,10 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,28 (2H, m), 2,82 (2H, t), 4,24 (1H, m), 7,86 (1H, s), 8,86 (1H, s) (olej).

Príklad VII.10
Tento príklad ilustruje prípravu 2-chlór-5-(4,4-difluórbut-3-enyl)tiazolu (zlúčenina VII.114).

K zmesi chloridu meďnatého (5,38 g) a terc.butylnitritu (3,71 g) v acetonitrile (50 cm$^3$) sa pri teplote 0 °C pridá zlúčenina VII.128 (4,0 g) v acetonitrile (50 cm$^3$). Reakčná zmes sa potom nechá pomaly zahriať na laboratórnu teplotu v priebehu 18 hodín. Rozpúšťadlo sa odparí pri zníženom tlaku, produkt sa rozpustí v dietyléteri, prefiltruje a filtrát sa opäť odparí, pričom sa získa žltohnedá kvapalina, ktorá sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a dietyléteru v objemovom pomere 4 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina VII. 114.
Výťažok: 2,43 g,
$M^+ = 241$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,28 (2H, m), 2,68 (2H, t), 4,22 (1H, m), 7,72 (2H, s), (olej).

Príklad VII.11
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4-kyanofenoxy)-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazolu (zlúčenina VII.130).

Zlúčenina VII.114 (0,483 g), 4-kyanofenol (0,238 g), bezvodý uhličitan draselný (0,276 g) a fluorid cézny (0,304 g) v N-metylpyrolidín-2-óne (3 cm$^3$) sa mieša pod dusíkovou atmosférou a táto zmes sa za miešania zahrieva pri teplote 90 °C počas 36 hodín. Reakčná zmes sa potom zriedi vodou, produkt sa extrahuje dietyléterom, vysuší nad síranom horečnatým a odparí do sucha, zvyšok sa po odparení frakcionuje chromatografiou na tenkej vrstve silikagélu pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a dietyléteru v objemovom pomere 4 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina VII.130.
Výťažok: 0,125 g,
$M^+ = 324$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,28 (2H, m), 2,80 (2H, t), 4,20 (1H, m), 7,40 (2H, m), 7,75 (2H, m) (olej).

Príklad VII.12
Tento príklad ilustruje prípravu etyl-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazol-4-karboxylátu (zlúčenina VII.88).

K zmesi terc.butoxidu draselného (2,24 g) sa pri teplote -40 °C za miešania a pod dusíkovou atmosférou pridá etylizokyanoacetát (2,3 g) v bezvodom tetrahydrofuráne (15 cm$^3$). Po 10 minútach sa reakčná zmes ochladí na teplotu -78 °C a k takto ochladenej zmesi sa pomaly pridá sírouhlík (1,52 g) v tetrahydrofuráne (20 cm$^3$). Po dokončení prídavku sa reakčná teplota nechá vystúpiť na teplotu 10 °C, potom sa pridá 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonát (5,24 g) v tetrahydrofuráne (10 cm$^3$). Zmes sa ďalej nechá zahriať na laboratórnu teplotu a mieša sa počas 2 hodín, následne sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 3 hodín a potom sa ochladí na laboratórnu teplotu. Získaná reakčná zmes sa potom naleje do 2 M kyseliny chlorovodíkovej a produkt sa extrahuje etylacetátom. Organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým a rozpúš-

ťadlo sa odstráni odparením pri zníženom tlaku. Stĺpcovou chromatografiou na zvyšku silikagélu pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a etylacetátu v objemovom pomere 1 : 1 sa izoluje zlúčenina VII.98.
Výťažok: 3,15 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad VII.13
Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazol-4-karboxamidu (zlúčenina VII.94).

Zlúčenina VII.98 (0,5 g v metanole (8 cm$^3$)) sa mieša s vodným roztokom amoniaku (35 cm$^3$, hustota 0,88) počas 4 hodín. Zlúčenina VII.94 sa získa ako pevný produkt, ktorý sa z roztoku odfiltruje a na filtri odsáva až do sucha.
Výťažok: 0,27 g,
$^1$H-nuklcárne magnetickorezonančné 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 topenia: 140 - 141 °C

Uvedeným postupom sa zo zodpovedajúcich esterov pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazol-4-karboxamid (zlúčenina VII.7),
$M^+ = 250$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 topenia: 57 - 58 °C,
zo zlúčeniny VII.8,
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyltiazol-5-karboxamid (zlúčenina VII.36),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,48 (2H, m), 2,66 (3H, s), 3,26 (2H, t), 3,85 (3H, s), 4,28 (1H, m), 5,7 (2H, šir. s),
teplota topenia: 99 - 100 °C,
zo zlúčeniny VII.41.

Príklad VII.14
Tento príklad ilustruje prípravu 4-kyano-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazolu (zlúčenina VII.90).

K zlúčenine VII.94 (0,27 g) v bezvodom dichlórmetáne (13 cm$^3$) sa pridá pyridín (1 cm$^3$) a metánsulfonylchlorid (0,26 cm$^3$). Reakčná zmes sa mieša počas 5 dní, potom sa pridá ďalší podiel metánsulfonylchloridu (0,2 cm$^3$) a získaná zmes sa opäť mieša počas 2 hodín. Reakčná zmes sa potom naleje do 2 M vodného roztoku kyseliny chlorovodíkovej a produkt sa extrahuje etylacetátom. Organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku. Chromatografiou zvyšku po odparení na silikagéli sa izoluje zlúčenina VII.90.
Výťažok: 0,142 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,30 (1H, m), 8,80 (1H, s).

Uvedeným postupom sa zo zodpovedajúcich karboxamidov pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 4-kyano-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazol (zlúčenina VII. 6),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 3,32 (2H, t), 4,26 (1H, m), 7,86 (1H, s) (olej),
teplota topenia: 57 - 58 °C,
zo zlúčeniny VII.7,
i) 5-kyano-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyltiazol (zlúčenina VII.32),
$^1$H-nuklcárnc magnctickorczonančné spektrum: delta: 2,48 (2H, m), 2,58 (3H, s), 3,30 (2H, t), 3,85 (3H, s), 4,28 (1H, m) (olej),
zo zlúčeniny VII.36.

Príklad VII.15
Tento príklad ilustruje prípravu 5-bróm-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazol-4-karboxylovej kyseliny (zlúčenina VII. 13).

Zlúčenina VII.11 (0,30 g) v metanole (5 cm$^3$) obsahujúcom vodný roztok hydroxidu sodného (1,2 cm$^3$ 2 M roztoku) sa mieša pri laboratórnej teplote počas 18 hodín, potom sa naleje do vody a okyslí 2 M kyselinou chlorovodíkovou. Produkt sa extrahuje etylacetátom, vysuší nad síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa zlúčenina VII.13.
Výťažok: 0,18 g,
$M^+ = 329$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,48 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,28 (1H, m), 7,0 (1H, šir. signál),
teplota topenia: 86,5 - 87,5 °C.

Uvedeným postupom sa pri použití zodpovedajúcich esterov pripravia tiež nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazol-4-karboxylová kyselina (zlúčenina VII.10),
$M^+ = 251$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,28 (1H, m), 8,18 (1H, s),
teplota topenia: 114 - 115 °C,
zo zlúčeniny VII.8,
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metyltiazol-5-karboxylová kyselina (zlúčenina VII.45),
$M^+ = 265$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 2,70 (3H, s), 3,27 (2H, t), 4,28 (1H, m), 9,8 (1H, šir. signál),
teplota topenia: 52,0 - 53,5 °C,
zo zlúčeniny VII.41,
i) 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)tiazol-4-karboxylová kyselina (zlúčenina VII.102),
$M^+ = 251$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 3,10 (2H, t), 4,28 (1H, m), 8,70 (1H, s),
teplota topenia: 128,5 °C,
zo zlúčeniny VII.98.

Príklad VII.16

Tento príklad ilustruje postupy uvedené pre prípravu zlúčenín podľa vynálezu, v ktorých sa atóm síry 4,4-difluórbut-3-enyltio-substituenta zodpovedajúcej neoxidovanej zlúčeniny oxiduje na sulfoxid (sulfinyl) alebo sulfón (sulfonyl).

Metóda A
Použitie peroxymonosulfátu draselného ako oxidačného činidla

Príprava 5-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)tiazolu (zlúčenina VII.26).

K roztoku zlúčeniny VII.24 (4,83 g) v metanole (50 cm$^3$) sa za miešania pri teplote 8 °C, za chladenia počas 0,25 hodiny po kvapkách pridá peroxymonosulfát draselný (27,0 g) vo vode (100 cm$^3$), potom sa pridá ďalší podiel metanolu (50 cm$^3$). Reakčná zmes sa mieša počas 18 hodín pri laboratórnej teplote, následne sa nerozpustený podiel z roztoku odfiltruje a filtrát sa extrahuje dichlórmetánom

(4 x 50 $cm^3$) a vysuší nad síranom horečnatým. Rozpúšťadlo sa odstráni pri zníženom tlaku a zvyšok sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej hexánom a etylacetátom v objemovom pomere 4 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina VII.26.
Výťažok: 3,9 g,
$M(NH_4)^+ = 291$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 (2H, m), 3,50 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,85 (1H, s) (olej).

Metóda B
Použitie kyseliny monomagnéziumperoxyftalovej

Príprava 5-bróm-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)tiazolu (zlúčenina VII.15)

Zlúčenina VII.14 (1,50 g) sa rozpustí v dichlórmetáne (10 $cm^3$) a k získanému roztoku sa pridá hexahydrát kyseliny monomagnéziumperoxyftalovej (1,6 g, 80 % peroxykyselina) a voda (15 $cm^3$). Získaná zmes sa potom mieša pri laboratórnej teplote počas jednej hodiny, potom sa zriedi dichlórmetánom (90 $cm^3$) a organická fáza sa premyje vodným roztokom hydrogenuhličitanu sodného a vodou. Organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a etylacetátu v objemovom pomere 10 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina VII.15.
Výťažok: 1 g
$M(NH_4)^+ = 321$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,38 (1H, m), 2,60 (1H, m), 3,20 (2H, m), 4,20 (1H, m), 7,85 (1H, s) (olej)

Pri použití uvedenej metódy B sa zo zodpovedajúcich tioesterov pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)tiazol (zlúčenina VII.2),
$MH^+ = 224$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
zo zlúčeniny VII.1 a jedného ekvivalentu oxidačného činidla,
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)tiazol (zlúčenina VII.3),
$MH^+ = 240$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,55 (2H, m), 3,45 (2H, t), 4,24 (1H, m), 7,78 (1H, d), 8,08 (1H, d) (olej),
zo zlúčeniny VII.1 a dvoch ekvivalentov oxidačného činidla,
iii) 5-bróm-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)tiazol (zlúčenina VII.16),
$M(NH_4)^+ = 335$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,58 (2H, m), 3,46 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,96 (1H, s) (olej),
zo zlúčeniny VII.14 a dvoch ekvivalentov oxidačného činidla,
iv) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-metyltiazol (zlúčenina VII.22),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
zo zlúčeniny VII.21 a pri použití jedného ekvivalentu oxidačného činidla,
v) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-metyltiazol (zlúčenina VII.23),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,55 (2H, m), 2,60 (3H, s), 3,45 (2H, t), 4,25 (1H, m),7,73 (1H, q) (olej),
zo zlúčeniny VII.21 a pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla,
vi) 5-chlór-2-(4,4-dichlórbut-3-enylsulfinyl)tiazol (zlúčenina VII.25),
$M(NH_4)^+ = 275$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,38 (1H, m), 2,60 (1H, m), 4,25 (1H, m), 7,74 (1H, s) (olej),
zo zlúčeniny VII.24 a pri použití jedného ekvivalentu oxidačného činidla,
vii) 5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)tiazol (zlúčenina VII. 83),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
zo zlúčeniny VII.82 a pri použití jedného ekvivalentu oxidačného činidla,
viii) 5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)tiazol (zlúčenina VII. 84),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 3,30 (2H, m), 4,25 (1H, m), 8,20 (1H, s), 9,12 (1H, s) (olej),
zo zlúčeniny VII.82 a pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla,
ix) 2-chlór-5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)tiazol (zlúčenina VII.115),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné centrum: delta: 2,50 (2H,m), 3,05 (1H,m), 3,20 (1H, m), 4,28 (1H, m), 7,85 (1H, s) (olej),
zo zlúčeniny VII.114 a pri použití jedného ekvivalentu oxidačného činidla,
x) 2-chlór-5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)tiazol (zlúčenina VII.116),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,52 (2H, m), 3,30 (2H, m), 4,28 (1H, m), 8,08 (1H, s) (olej),
zo zlúčeniny VII.114 a pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla.

Metóda C
Použitie kyseliny 3-chlórperbenzoovej

Pri použití uvedenej metódy B, ale pri použití kyseliny 3-chlórperbenzoovej namiesto hexahydrátu kyseliny monomagnéziumperoxyftalovej, sa zo zodpovedajúcich tioesterov pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
xi) etyl-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)tiazol-4-karboxylát (zlúčenina VII.9),
$M^+ = 311$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,43 (3H, t), 2,60 (2H, m), 3,56 (2H, t), 4,28 (1H, t), 4,48 (2H, q), 8,50 (1H, s),
teplota topenia: 64 - 65 °C,
zo zlúčeniny VII.8 a pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla,
xii) etyl-5-bróm-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)tiazol-4--karboxylát (zlúčenina VII.12),
$M^+ = 389$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,43 (3H, t), 2,60 (2H, m), 3,56 (2H, t), 4,28 (1H, m), 4,48 (2H,q),
teplota topenia: 72 - 73 °C,
zo zlúčeniny VII.11 pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla,
xiii) 5-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4-metyltiazol (zlúčenina VII.28),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,55 (2H, m), 2,45 (3H, s), 3,40 (2H, t), 4,25 (1H, m) (olej),
zo zlúčeniny VII.27 pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla,

xiv) metyl-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4-metyltiazol-5-karboxylát (zlúčenina VII.43),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 (2H, m), 2,85 (3H, s), 3,50 (2H, t), 3,95 (3H, s), 4,25 (1H, m) (olej),
zo zlúčeniny VII.41 pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla,
xv) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4-metyltiazol-5-sulfonylfluorid (zlúčenina VII.53),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 (2H, m), 2,85 (3H, s), 3,55 (2H, t), 4,28 (1H, m),
teplota topenia: 67 °C,
zo zlúčeniny VII.52 a pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla.

Príklad VIII.1
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-metylimidazolu (zlúčenina VIII.5).

K roztoku 2-merkapto-1-metylimidazolu (9,78 g) v acetóne (300 cm$^3$) sa pridá uhličitan draselný (14,2 g) a 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (16,12 g) v roztoku acetónu (100 cm$^3$). Reakčná zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 18 hodín, potom sa nechá vychladnúť. Anorganický pevný podiel sa odstráni filtráciou reakčnej zmesi cez vrstvu silikagélu Sorbsil-C30 za premývania etylacetátom. Filtrát sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa zlúčenina VIII.5.
Výťažok: 17,8 g

Táto zlúčenina je vhodná pre ďalšiu reakciu (pozri príklad VIII.7).

Časť produktu (1 g) sa prečistí chromatografiou na Sorbsile-30 pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 3 : 7, pričom sa izoluje čistá zlúčenina VIII.5.
Výťažok: 0,776 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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), 7,05 (1H, s) (olej).

Uvedeným postupom sa pri použití príslušného merkaptoimidazolu pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-fenylimidazol (zlúčenina VIII.3),
$M^+ = 266$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,3 - 2,4 (2H, m), 3,1 - 3,15 (2H, t), 4,1 - 4,25 (1H, m), 7,1 - 7,25 (2H, m), 7,3 - 7,55 (5H, m) (olej),
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-etylimidazol (zlúčenina VIII.10),
$M^+ = 218$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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), 7,1 (1H, s) (olej),
iii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-etyl-5-metylimidazol (zlúčenina VIII.27),
$M^+ = 232$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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 topenia: 54 - 56 °C,
iv) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-metylimidazol (zlúčenina VIII.58),
$M^+ = 204$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,25 - 2,35 (5H, m), 3,0 (2H, t), 4,15 - 4,3 (1H, m), 6,75 (1H, s) (olej),
v) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-etoxykarbonylimidazol (zlúčenina VIII.64),
$M^+ = 262$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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), 7,8 (1H, šir.s),
teplota topenia: 57,8 - 61 °C,
vi) 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)imidazo-/1,5a/-pyridín (zlúčenina VIII.151),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,30 (2H, m), 3,00 (2H, t), 4,20 (1H, m), 6,65 (1H, m), 6,80 (1H, m), 7,45 (1H, dt), 7,55 (1H, s), 8,15 (1H, dd) (olej),
z 2,3-dihydroimidazo-/1,5a/-pyridín-3-tiónu.

Príklad VIII.2
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)imidazolu (zlúčenina VIII.1) a 1-(4,4-difluórbut-3-enyl)-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)imidazolu (zlúčenina VIII. 8) vo forme zmesi oboch produktov oddeliteľných chromatografiou.

K roztoku 2-merkaptoimidazolu (10,01 g) v acetóne (400 cm$^3$) sa pridá uhličitan draselný (20,73 g) a 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (18,79 g). Zmes sa zahrieva na teplotu varu pod spätným chladičom počas 18 hodín, potom sa nechá vychladnúť. Anorganické podiely sa odstránia filtráciou reakčnej zmesi cez vrstvu silikagélu Sorbsil-C30 za premývania etylacetátom. Filtrát sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa svetlohnedý olej (19,2 g), ktorý sa chromatografuje na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 15 % etylacetátom v hexáne až postupne 50 % etylacetátom v hexáne. Získajú sa dve hlavné frakcie, pričom prvú z nich (7,4 g) tvoria podľa analýzy plynovou chromatografiou dva produkty. Druhá frakcia (10,75 g) má formu bieleho pevného produktu a podľa analýzy plynovou chromatografiou ju tvorí zlúčenina VIII.1. Prvá frakcia sa podrobila ešte jednej rovnakej chromatografii, pričom sa izolovala zlúčenina VIII.8.
Výťažok: 1,61 g,
$M^+ = 280$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,3 - 2,45 (4H, m), 3,1 - 3,15 (2H, t), 3,9 - 4,0 (2H, t), 4,05 - 4,3 (2H, m), 6,95 (1H, s), 7,05 (1H, s) (olej).

Súčasne sa izolovala tiež zlúčenina VIII.1, ktorá sa rekryštalizovala z etylacetátu a hexánu.
Výťažok: 4,2 g,
$M^+ = 190$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),
teplota topenia: 58,6 - 59,6 °C.

Príklad VIII.3
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-fenylimidazolu (zlúčenina VIII.19).

Fenacylbromid (1,611 g) v chloroforme (7 cm$^3$) sa pridá k 4,4-difluórbut-3-enylizotiouróniumhydrobromidu (2 g) v 84 % zmesi etanol/voda (20 cm$^3$), potom sa k zmesi pomaly a za miešania pridá hydrogenuhličitan sodný (2,72 g). Výsledná žltá suspenzia sa potom zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 3 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí a rozpúšťadlo sa odstráni odparením pri zníženom tlaku. Zvyšok po odparení sa dvakrát premyje teplou vodou (2 x 20 cm$^3$), následne sa zmes dekantuje na účely odstránenia anorganického podielu. Takto získaný surový produkt sa prečistí chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 20 % etylacetátom v hexáne, potom sa frakcia obsahujúca produkt opäť chromatogra-

fuje pri použití elučnej sústavy tvorenej 5 % etylacetátom v toluéne. Takto sa izoluje zlúčenina VIII.19.
Výťažok: 0,78,
$M^+ = 266$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,3 - - 2,4 (2H, m), 3,05 - 3,1 (2H, t), 4,15 - 4,3 (1H, m), 7,2 - - 7,4 (4H, m), 7,6 - 7,75 (2H, šir.s).

Získaná zlúčenina sa zbaví vedľajšieho produktu tvoreného zodpovedajúcim N-fenacylderivátom.

Uvedeným postupom sa pripravili tiež nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-metyl-4-fenylimidazol (zlúčenina VIII.22),
$M^+ = 280$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
pri použití N-metyl-4,4-difluórbut-3-enylizotiouróniumhydrobromidu,
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-etyl-4-metoxykarbonyl-1- -metylimidazol (zlúčenina VIII.68),
$M^+ = 290$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
pri použití N-metyl-4,4-difluórbut-3-enylizotiouróniumhydrobromidu a metyl-2-bróm-3-oxopentanoátu.

Príklad VIII.4
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4,5-dimetylimidazolu (zlúčenina VIII.29).

K roztoku 3-brómbután-2-ónu (10,32 g) v dimetylformamide (100 $cm^3$) sa pridá uhličitan draselný (18,9 g) a 4,4-difluórbut-3-enylizotiouróniumhydrobromid (16,9 g) a zmes sa mieša pri teplote 60 °C počas 90 minút a potom ešte pri teplote 80 °C počas 30 minút. Výsledná zmes sa ochladí, pridá sa k nej voda a produkt sa extrahuje dietyléterom. Spojené organické fázy sa premyjú vodou a soľankou a potom vysušia nad síranom horečnatým. Po zahustení odparením pri zníženom tlaku sa získa svetlooranžová kvapalina (12,2 g), ktorá sa prečistí chromatografiou na Sorbsile C30 (silikagél) pri použití elučnej sústavy tvorenej 30 % etylacetátom v hexáne. Získajú sa tri zložky. Prvá eluovaná zložka bola identifikovaná ako 3-(4,4-difluórbut-3- -enyltio)bután-2-ón.
Výťažok: 0,68 g,
$M^+ = 194$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Druhou eluovanou zložkou bola požadovaná zlúčenina VIII.29.
Výťažok: 4,1 g,
$M^+ = 218$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,15 (6H, s), 2,25 - 2,35 (2H, m), 2,9 - 3,0 (2H, t), 4,15 - 4,3 (1H, m),
teplota topenia: 81,4 - 84,4 °C.

Tretia zložka bola identifikovaná ako produkt ďalšej N- -alkylácie zlúčeniny VIII.29 a dodatočným 3-brómbután-2- -ónom, t. j. N-(1-metylpropán-2-ón)-2-(4,4-difluórbut-3- -enyltio)-4,5-dimetylimidazol.
Výťažok: 1,11 g,
$M^+ = 217$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,55 (3H, s), 2,0 (3H, s), 2,05 (3H, s), 2,15 (3H, s), 2,3 - 2,4 (2H, m), 3,0 - 3,05 (2H, t), 4,15 - 4,35 (1H, m), 5,0 - 5,1 (1H, m) (olej).

Príklad VIII.5
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-propylimidazolu (zlúčenina VIII.12) zo zodpovedajúceho N-H-imidazolu (zlúčenina VIII.1) alkyláciou pri použití propyljodidu.

Zlúčenina VIII.1 (2 g) sa po častiach pridá (kypenie) k suspenzii hydridu sodného (0,736 g 60 % pevného podielu v oleji) v dimetylformamide (20 $cm^3$) pod dusíkovou atmosférou. Po 30 minútovom miešaní reakčnej zmesi sa pridá n-propyljodid (2,68 g) a reakčná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 18 hodín. Potom sa pridá voda a dietyléter a produkt sa extrahuje éterom. Spojené organické fázy sa premyjú vodou a nasýtenou soľankou a vysušia nad síranom horečnatým. Po filtrácii sa rozpúšťadlo odstráni odparením pri zníženom tlaku, pričom sa získa surový produkt (2,7 g), ktorý sa prečistí chromatografiou na Sorbsile C-30 pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 3 : 7, pričom sa izoluje zlúčenina VIII.12.
Výťažok:2,15 g,
$M^+ = 232$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 0,9 - - 0,95 (3H, t), 1,75 - 1,85 (2H, m), 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).

Opísaným postupom a pri použití príslušného alkylačného činidla a východiskového N-H-imidazolu sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-(1-metyletyl)-imidazol (zlúčenina VIII.14),
$M^+ = 232$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,4 (6H, d), 2,3 - 2,4 (2H, m), 3,1 - 3,15 (1H, m), 4,15 - 4,6 (1H, m), 4,5 - 4,6 (1H, m), 7,0 (1H, s), 7,1 (1H, s) (olej),
zo zlúčeniny VIII.1,
ii) 2-(4,4-difluóbut-3-enyltio)-1,4,5-trimetylimidazol (zlúčenina VIII.31),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,15 (6H, dve s), 2,25 - 2,35 (2H, m), 2,95 (2H, t), 3,5 (3H, s), 4,15 - 4,3 (1H, m) (olej),
zo zlúčeniny VIII.29,
iii) 1-etyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4,5-dimetylimidazol (zlúčenina VIII.33),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,25 (3H, t), 2,15 (6H, šir.s), 2,3 - 2,4 (2H, m), 3,0 (2H, t), ,9 - - 3,95 (2H, q), 4,15 - 4,3 (1H, m) (olej),
zo zlúčeniny VIII.29,
iv) zmes 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,5-dimetylimidazolu (zlúčenina VIII.35) a 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,4-dimetylimidazolu (zlúčenina VIII.60),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,15 (3H, s), 2,3 - 2,4 (2H, t), 3,0 - 3,05 (2H, t), 3,5 a 3,55 (3H, dve s), 4,15 - 4,3 (1H, m), 6,65 a 6,80 (1H, dve s),
zo zlúčeniny VIII.58,
v) zmes 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-metyl-1-(1-metyletyl)imidazolu (zlúčenina VIII.37) a 2-(4,4-difluórbut-3- -enyltio)-4-metyl-1-(1-metyletyl)imidazolu (zlúčenina VIII. 62), pričom posledný uvedený izomér je v prevažujúcom množstve,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
zo zlúčeniny VIII.58,
vi) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-etoxykarbonyl-1-metylimidazol (zlúčenina VIII.52),
$M^+ = 276$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
zo zlúčeniny VIII.64. Táto reakcia produkuje chromatograficky oddeliteľnú zmes zlúčeniny VIII.52 a VII.65, pričom prvá z uvedených zlúčenín sa eluuje ako prvá,
vii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-etoxykarbonyl-1-metylimidazol (zlúčenina VIII.65),
$M^+ = 276$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
zo zlúčeniny VIII.64.

Príklad VIII.6

Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-N-(metánsulfonyl)imidazolu (zlúčenina VIII.18).

K suspenzii hydridu sodného (55 % v oleji, 0,12 g, pred použitím premytá hexánom) v bezvodnom tetrahydrofuráne (5 $cm^3$) chladenej na kúpeli s ľadovou vodou sa po kvapkách pridá roztok zlúčeniny VIII.1 (0,49 g) v bezvodnom tetrahydrofuráne (3 $cm^3$). Reakčná zmes sa potom mieša pri laboratórnej teplote počas 2 hodín, následne sa k nej pridá metánsulfonylchlorid (0,3 g) a reakčná zmes sa mieša počas ďalších 16 hodín. Táto reakčná zmes sa potom naleje do zmesi etylacetátu a vody a vrstvy sa oddelia. Vodná vrstva sa extrahuje etylacetátom a spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa žltý olej. Prečistením stĺpcovou chromatografiou pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 3 : 7 sa izoluje zlúčenina VIII.18.
Výťažok: 0,31 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad VIII.7

Tento príklad ilustruje metódu vhodnú na prípravu zlúčenín podľa vynálezu, pri ktorej sa atóm síry 4,4-difluórbut-3-enyltio-substituenta zodpovedajúcej neoxidovanej zlúčeniny oxiduje na sulfoxid (sulfinyl) alebo sulfón (sulfonyl).

Príprava zlúčeniny VIII.7 zo zlúčeniny VIII.5

Zlúčenina VIII.5 (18,1 g) sa ochladí na teplotu 0 °C v dichlórmetáne (400 $cm^3$), potom sa pridá kyselina 3-chlórperbenzoová (61,2 g vodou zvlhčeného pevného podielu, 2 ekvivalenty). Zmes sa ďalej mieša pri laboratórnej teplotu počas 18 hodín, naleje sa do nasýteného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Produkt sa extrahuje dichlórmetánom, organická fáza sa premyje vodou a nasýtenou soľankou a vysuší nad síranom horečnatým. Po odparení rozpúšťadla pri zníženom tlaku sa získa surová zlúčenina VIII.7, ktorá sa chromatografuje na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 15 % etylacetátom v hexáne až postupne 50 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje čistá zlúčenina VIII.7.

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Uvedeným postupom podľa príkladu VIII a pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla, ak nie je uvedené inak, a príslušného východiskového tioéteru sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)imidazol (zlúčenina VIII. 2),
$MH^+ = 233$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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) (biely pevný produkt),
teplota topenia: 113-114 °C,
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1-fenylimidazol (zlúčenina VIII.4),
$M^+ = 298$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyl)-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)imidazol (zlúčenina VIII.9),
$M^+ = 312$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enylsulfony)-1-etylimidazol (zlúčenina VIII.11),
$M^+ = 250$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enylsulfony)-1-propylimidazol (zlúčenina VIII.13),
$MH^+ = 265$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 0,9 - - 1,0 (3H, t), 1,8 - 2,0 (2H, m), 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-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1-(1-metyletyl)imidazol (zlúčenina VIII.15),
$M^+ = 264$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,5 (6H, d), 2,55 - 2,65 (2H, m), 3,5 - 3,6 (2H, m), 4,15 - 4,35 (1H, m), 5,15 - 5,35 (1H, m), 7,15 (2H, šir.) (olej),
vii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-4-fenylimidazol (zlúčenina VIII.20),
$M^+ = 282$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,35 - - 2,65 (2H, m), 3,25 - 3,4 (2H, t), 4,15 - 4,3 (1H, m), 7,25 - - 7,5 (4H, m), 7,6 - 7,8 (2H, m) (olej),
pri použití 1,5 ekvivalentu oxidačného činidla,
viii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4-fenylimidazol zlúčenina VIII.21),
$M^+ = 298$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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), 7,7 - 7,75 (2H, d),
teplota topenia: 109,6-110,4 °C,
pri použití 1,5 ekvivalentu oxidačného činidla,
ix) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-1-metyl-4-fenylimidazol (zlúčenina VIII.23),
$M^+ = 296$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 topenia: 106-106,6 °C,

pri použití 1,5 ekvivalentu oxidačného činidla,
x) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1-metyl-4-fenylimidazol (zlúčenina VIII.24),
$M^+ = 312$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,6 - - 2,7 (2H, m), 3,58 - 3,65 (2H, t), 4,02 (3H, s), 4,2 - 4,35 (1H, m), 7,26 - 7,42 (4H, m), 7,7 - 7,75 (2H, dd),
teplota topenia: 78,6-79,6 °C,
pri použití 1,5 ekvivalentu oxidačného činidla,
xi) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4-etyl-5-metylimidazol zlúčenina VIII.28),
$M^+ = 264$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,15 - - 1,3 (3H, q), 2,25 (3H, dve s (tautoméry)), 2,45 - 2,7 (4H, m), 3,35 - 3,45 (2H, t), 4,1 - 4,3 (1H, m), 11,3 (1H, šir. s) (olej),
xii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4,5-dimietylimidazol (zlúčenina VIII.30),
$M^+ = 250$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,25 (6H, dve s), 2,45 - 2,55 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,1 - 4,25 (1H, m), 10,3 - 10,6 (1H, šir.s),
teplota topenia: 113,4-114,6 °C,
xiii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1,4,4-trimetylimidazol (zlúčenina VIII.32),
$M^+ = 264$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,2 (6H, šir.s), 2,5 - 2,6 (2H, m), 3,4 - 3,5 (2H, t), 3,85 (3H, s), 4,15 - 4,3 (1H, m) (olej),
xiv) 1-etyl-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4,5-dimetylimidazol (zlúčenina VIII.34),
$M^+ = 278$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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) zmes 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1,5-dimetylimidazolu (zlúčenina VIII.36) a 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1,4-dimetylimidazolu (zlúčenina VIII.61),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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, s), 6,75 (1H, s), 6,95 (1H, s),
zo zmesi zlúčeniny VIII.35 a VIII.60 pripravenej v príklade VIII.5(iv),
xvi) zmes 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-metyl-1-(1-metyletyl)imidazolu (zlúčenina VIII.38),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4-metyl-1-(1-metyletyl)imidazolu (zlúčenina VIII.63),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 pomere 18 : 82, zo zmesi zlúčenín VIII.37 a VIII.62 pripravenej v príklade VIII.5(v),
xvii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-etoxykarbonyl-1-metylimidazol (zlúčenina VIII.53),
$M^+ = 308$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4-metylimidazol (zlúčenina VIII.59),
$M^+ = 236$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enylsulfinyl)-4-etoxykarbonyl-1-metylimidazol (zlúčenina VIII.66),
$M^+ = 292$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
pri použití 1,5 ekvivalentu oxidačného činidla,
xx) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-4-etoxykarbonyl-1-metylimidazol (zlúčenina VIII.67),
$M^+ = 308$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
pri použití 1,5 ekvivalentu oxidačného činidla,
xxi) 3-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)imidazo-/1,5a/-pyridín (zlúčenina VIII.152),
$M^+ = 272$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad IX.1

Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3-dimetyl-4-nitropyrazolu (zlúčenina IX.82).

4,4-Difluórbut-3-enylisotiouróniumhydrobromid (2,46 g) sa mieša pri laboratórnej teplote s vodným roztokom hydroxidu sodného (1,2 g v 12 $cm^3$ vody) počas 0,3 hodiny. Potom sa pri laboratórnej teplote pridá 5-chlór-1,3-dimetyl-4-nitropyrazol (1,76 g) v dichlórmetáne (12 $cm^3$) obsahujúcim tetra-n-butylamóniumbromid (0,01 g, katalyzátor) a reakčná zmes sa mieša počas 18 hodín pod dusíkovou atmosférou. Reakčná zmes sa zriedi vodou (100 $cm^3$) a produkt sa extrahuje dichlórmetánom (100 $cm^3$). Organické fázy sa spoja, premyjú vodou, vysušia nad síranom horečnatým a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa svetložltá kvapalina (2,6 g). Vzorka tejto kvapaliny (0,9 g) sa frakcionuje pomocou chromatografie na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a etylacetátu v objemovom pomere 10 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina IX.82.
Výťažok: 0,78 g,
$M^+ = 263$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,25 (2H, m), 2,55 (3H, s), 3,08 (2H, t), 3,94 (3H, s), 4,20 (1H, m) (olej).

Príklad IX.2

Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1,3-dimetyl-4-nitropyrazolu (zlúčenina IX.84).

K roztoku zlúčeniny IX.82 (0,526 g) v dichlórmetáne (10 $cm^3$) sa pridá kyselina 3-chlórperbenzoová (1,74 g, 50 % sušina) a reakčná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 3 dní. Reakčná zmes sa potom zriedi dichlórmetánom (100 $cm^3$), premyje vodným roztokom hydrogenuhličitanu sodného a potom vodou, vysuší nad síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa olejovitý produkt. Tento surový produkt sa chromatograficky frakcionuje, pričom sa izoluje zlúčenina VIII.84.
Výťažok: 0,15 g,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,52 (3H, m), 2,60 (2H, m), 3,74 (2H, t), 4,20 (3H, s), 4,25 (1H, m) (guma).

Príklad IX.3
Tento príklad ilustruje trojstupňovú prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3-dimetyl-4-jódpyrazolu (zlúčenina IX. 61).

Stupeň 1
Príprava 4-amino-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3-dimetylpyrazolu

Zlúčenina IX.82 (1,0 g) sa rozpustí v 2-propanole (10 cm$^3$) obsahujúcom vodu (2 cm$^3$) a koncentrovanú kyselinu chlorovodíkovú (katalyzátor, 0,1 cm$^3$), potom sa k získanému roztoku pridá železný prášok (1,0 g). Reakčná zmes sa mieša a zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 3 hodín, následne sa ochladí, neutralizuje pevným hydrogenuhličitanom sodným a prefiltruje cez silikagél. Nerozpustený podiel sa premyje 2-propanolom a filtrát sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa aminopyrazolový medziprodukt vo forme červenohnedého oleja.
Výťažok: 1,0 g,
$M^+$ = 233.

Stupeň 2

Produkt zo stupňa 1 (4,6 g) sa rozpustí v bezvodnom dichlórmetáne (25 cm$^3$) a tento roztok sa za miešania pridá k roztoku bórtrifluorid-dietyleterátu (4,26 g) v bezvodnom dichlórmetáne (25 cm$^3$) pri teplote -15 °C, pričom sa toto pridávanie uskutočňuje po kvapkách. Reakčná zmes sa potom zahreje na teplotu 5 °C počas 0,3 hodiny, zriedi hexánom a požadovaná diazóniumtetrafluórborátová soľ sa z roztoku odfiltruje vo forme hnedého pevného produktu.
Výťažok: 6,7 g.

Stupeň 3
Zlúčenina IX.61

K roztoku jodidu draselného (1,7 g) vo vode (5 cm$^3$) sa za miešania pri teplote 35 °C po častiach pridá produkt zo stupňa 1 (1,33 g). Z reakčnej zmesi sa počas reakcie uvoľňuje plyn, pričom nastáva vylúčenie červenohnedého oleja. Po jednej hodine pri teplote 35 °C sa reakčná zmes ochladí, zriedi vodou, extrahuje dietyléterom (100 cm$^3$), následne sa organická fáza postupne premyje pyrosiričitanom sodným a potom vodou a vysuší nad síranom horečnatým. Rozpúšťadlo sa odstráni pri zníženom tlaku a zvyšný olej sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a etylacetátu v objemovom pomere 10 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina IX.61 vo forme hnedého oleja.
Výťažok: 0,2 g,
$M^+$ = 344.

Príklad IX.4
Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3-dimetylpyrazolu (zlúčenina IX.55).

Diazóniová soľ z príkladu IX.3 (stupeň 2) (2,0 g) sa mieša v metanole (20 cm$^3$) pri teplote 0 °C, následne sa k tejto zmesi po častiach pridá borohydrid sodný (prášok, 0,25 g). Nastáva uvoľňovanie plynu a roztok zmení farbu z bezfarebného sfarbenia na oranžovohnedé sfarbenie. Reakčná zmes sa potom nechá zahriať na teplotu 15 °C počas 0,5 hodiny a potom nechá v pokoji pri laboratórnej teplote počas 18 hodín, následne sa zriedi vodou, extrahuje dietyléterom, vysuší nad síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa izoluje červenohnedá kvapalina. Táto kvapalina sa potom frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a dietyléteru v objemovom pomere 1 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina IX.55.
Výťažok: 0,42 g,
$M^+$ = 218,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad IX.5
Tento príklad ilustruje prípravu etyl-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-metylpyrazol-4-ylkarboxylátu (zlúčenina IX. 34).

Bis-(4,4-difluórbut-3-enyl)disulfid (2,90 g) a terc.butylnitrit (1,22 g) v acetonitrile (40 cm$^3$) sa zahrieva pri teplote 60 °C pod dusíkovou atmosférou. K roztoku sa potom za miešania po kvapkách pridá etyl-5-amino-1-metylpyrazol-4-ylkarboxylát (1,00 g) v acetonitrile (10 cm$^3$). Po ukončení reakcie sa roztok zahrieva počas dvoch hodín pri teplote 60 °C, potom sa odparí pri zníženom tlaku a frakcionuje sa chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a dietyléteru v objemovom pomere 5 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina IX. 34.
Výťažok: 42 %,
$M^+$ = 276,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Pri použití uvedeného spôsobu a príslušného aminopyrazolu sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 4-bróm-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-metylpyrazol (zlúčenina IX.31),
$M^+$ = 282,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-1,3-dimetylpyrazol (zlúčenina IX.73),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),
iii) etyl-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-fenylpyrazol-4-ylkarboxylát (zlúčenina IX.124),
$M^+$ = 338,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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).

Príklad IX.6
Tento príklad ilustruje prípravu 4-kyano-5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1,3-dimetylpyrazolu (zlúčenina IX.75).

K zlúčenine IX.73 (1,32 g) v dichlórmetáne (120 cm$^3$) sa pri laboratórnej teplote pridá kyselina 3-chlórperbenzoová (3,94 g obsahujúcich 50 % perkyseliny). Reakčná zmes sa potom mieša počas 18 hodín, následne sa zriedi ďalším podielom dichlórmetánu a postupne premyje vodnými roztokmi uhličitanu sodného a pyrosiričitanu sodného. Potom sa uskutoční ďalšie premytie vodou, vodným roztokom uhličitanu sodného a napokon znova vodou a organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým. Rozpúšťadlo sa odparí pri zníženom tlaku a zvyšok po odparení sa frakcionuje chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a dietyléteru v objemovom pomere 1 : 1, pričom sa izoluje zlúčenina IX.75.
Výťažok: 0,47 g,
$M^+$ = 275,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,42 (3H, s), 2,30 (2H, m), 2,58 (3H, s), 3,38 (2H, t), 4,14 (3H, s), 36 (1H, m),
teplota topenia: 78-81 °C.

Pri použití uvedeného postupu a príslušného pyrazolu sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 4-bróm-5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1-metylpyrazol (zlúčenina IX.33),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,54 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,00 (3H, s), 4,27 (1H, m), 7,55 (1H, s),
teplota topenia: 42,6 - 43,6 °C,
zo zlúčeniny IX.31,
ii) etyl-5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1-metylpyrazol-4--karboxylát (zlúčenina IX.36),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,38 (3H, t), 2,50 (2H, m), 3,78 (2H, t), 4,15 - 4,30 (1H, m), 4,36 (2H, q), 7,95 (1H, s) (olej),
zo zlúčeniny IX.34,
iii) etyl-5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1-fenylpyrazol-4--karboxylát (zlúčenina IX.126),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,42 (3H, t), 2,45 (2H, m), 3,72 (2H, t), 4,18 (1H, m), 4,40 (2H, q), 7,35 - 7,55 (5H, m), 8,13 (1H, s),
teplota topenia: 62,5 - 63,0 °C,
zo zlúčeniny IX.124.

Príklad IX.7
Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-metylpyrazol-4-karboxylovej kyseliny (zlúčenina IX.40) a propán-2-yl-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-metylpyrazol-4-karboxylátu (zlúčenina IX.37).

Zlúčenina IX.34 (1,5 g) sa rozpustí v 2-propanole (40 cm$^3$) a k získanému roztoku sa pridá 2 M vodný roztok hydroxidu sodného (8 cm$^3$) a zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 18 hodín. Reakčná zmes sa potom zriedi vodou (100 cm$^3$), okyslí 2 M vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej a extrahuje etylacetátom (3 x 50 cm$^3$). Spojená organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa žltý olej, ktorý tuhne pri spracovaní v zmesi hexánu a dietyléteru. Pevný podiel sa z roztoku odfiltruje, premyje hexánom a na filtri odsaje do sucha, pričom sa získa zlúčenina IX.40.
Výťažok: 0,7 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,24 (2H, m), 3,06 (2H, t), 4,00 (3H, s), 4,20 (1H, m), 8,08 (1H, s),
teplota topenia: 59,4 - 60,0 °C.

Hexán/dietyléterový filtrát sa odparí pri zníženom tlaku a získaný olej (obsahujúci zlúčeninu IX.37 a asi 10 % etylesterového východiskového produktu zo stupňa (1) sa spracuje 2-propanolom (20 cm$^3$) obsahujúcim metoxid sodný (transesterifikačný katalyzátor, 10 mg), potom sa získaná zmes zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 5 hodín. Reakčná zmes sa ochladí, zriedi vodou a produkt sa extrahuje dietyléterom. Organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa zlúčenina IX.37.
Výťažok: 0,1 g,
$MH^+ = 291$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,35 (6H, d), 2,22 (2H, m), 3,97 (3H, s), 4,20 (1H, m), 5,20 (1H, septuplet), 7,95 (1H, s) (olej).

Príklad IX.8
Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1-metylpyrazol-4-karboxylovej kyseliny (zlúčenina IX.42).

Zlúčenina IX.36 (0,83 g) sa rozpustí v etanole (35 cm$^3$) a k získanému roztoku sa pridá monohydrát hydroxidu lítneho (0,34 g) vo vode (7 cm$^3$) pri laboratórnej teplote. Reakčná zmes sa mieša počas 18 hodín, potom sa etanol odparí pri zníženom tlaku, vodná fáza sa okyslí 2 M kyselinou chlorovodíkovou a produkt sa extrahuje etylacetátom. Organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým a rozpúšťadlo sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa gumovitý produkt, ktorý sa rozotrie so zmesou dietyléteru a hexánu, pričom poskytne zlúčeninu IX.42.
Výťažok: 0,43 g,
$M(NH_4)^+ = 298$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,52 (2H, m), 3,72 (2H, t), 4,10 - 4,30 (3H, m), 8,05 (1H, s),
teplota topenia: 118,4 - 122,0 °C.

Príklad X.1
Tento príklad ilustruje dve príbuzné syntézy merkapto--1,2,4-oxadiazolov potrebných ako medziprodukty pre prípravu zlúčenín podľa vynálezu. Všeobecná metóda syntézy 5-merkapto-1,2,4-oxadiazolov spočíva v cyklizácii amidoxímu a aktivovanej tiokarbonylovej zlúčeniny, akou je tiofosgén alebo 1,1-tiokarbonyldiimidazol. Použitie prvého z týchto činidiel je ilustrované prípravou 5-merkapto-3-fenyl--1,2,4-oxadiazolu.

Benzonitril (15 g), hyroxylamínhydrochlorid (10 g), uhličitan draselný (10 g), etanol (150 cm$^3$) a voda (15 cm$^3$) sa zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom počas 6 hodín, potom sa nechajú cez noc vychladnúť. Reakčná zmes sa ďalej prefiltruje a oddelený pevný podiel sa premyje etanolom. Filtrát a premývacie podiely sa spoja a odparia a získaný hnedý zvyšok sa rozdelí medzi etylacetát a vodu. Organická fáza sa oddelí, premyje soľankou a vysuší nad síranom horečnatým. Po odparení sa získa hnedý olej, ktorý sa po pridaní etylacetátu a hexánu kryštalizuje za vzniku šedého pevného produktu (10,3 g). Tento pevný produkt (4,4 g) sa mieša v éteri (50 cm$^3$), následne sa k zmesi pridá tiofosgén (0,55 cm$^3$), čo spôsobí vylúčenie bielej hutnej zrazeniny. Reakčná zmes sa potom zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas jednej hodiny, a nechá sa vychladnúť. Pridá sa roztok hydroxidu sodného vo vode (50 cm$^3$) a reakčná zmes sa zahrieva počas ďalších 4 hodín, potom sa nechá vychladnúť za vzniku žltej dvojfázovej reakčnej zmesi. Organická fáza sa oddelí a vodná vrstva sa extrahuje dvakrát éterom. Vodná vrstva sa okyslí na hodnotu pH 1, čo spôsobí vytvorenie žltej zrazeniny. Vodná vrstva sa extrahuje etylacetátom a spojené etylacetátové vrstvy sa vysušia nad síranom horečnatým a odparia, pričom sa získa 5-merkapto-3-fenyl-1,2,4-oxadiazol vo forme oranžovohnedého pevného produktu, ktorý sa použije bez ďalšieho čistenia.
Výťažok: 0,554 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 7,45 - - 7,63 (3H, m), 7,70 - 7,90 (2H, m).

Použitie alternatívneho reakčného činidla, ktorým je 1,1-tiokarbonyldiimidazol, je ilustrované prípravou 5-merkapto-3-metoxymetyl-1,2,4-oxadiazolu.

Metoxyacetonitril (7,1 g), hydroxylamínhydrochlorid (7 g), uhličitan draselný (13,8 g), etanol (90 cm$^3$) a voda (9 cm$^3$) sa zahrievajú pri teplote 50 °C počas 9 hodín, následne sa táto zmes nechá vychladnúť. Reakčná zmes sa potom prefiltruje a pevný biely zvyšok sa premyje etylacetátom. Filtrát a premývacie podiely sa spoja a odparia a

získaný zvyšok po odparení sa rozpustí v dichlórmetáne. Nerozpustený podiel sa odstráni filtráciou a filtrát sa odparí, pričom sa získa viskózny olej (9,2 g). Tento olej sa pridá k toluénu (60 $cm^3$) a bezvodnému dimetylformamidu (4 $cm^3$) obsahujúcemu 1,1-tiokarbonyldiimidazol (5,655 g) a získaná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas dvoch hodín. Po odstavení na čas 60 hodín sa získa béžovo sfarbený pevný produkt, ktorý sa izoluje filtráciou (získa sa 5,2 g). Z nukleárneho magnetickorezonančného spektra vyplýva, že ide o necyklizovaný produkt reakcie hydroxyskupiny amidoxímu a tiokarbonylovej skupiny. Časť tohto produktu (2 g) sa pridá k suspenzii hydridu sodného (0,33 g) v bezvodnom dimetylformamide (30 $cm^3$) (penenie) a zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 5 hodín, potom sa nechá v pokoji počas 18 hodín. Reakčný produkt sa naleje do vody a produkt sa extrahuje etylacetátom. Spojené organické fázy sa oddelia, vysušia nad síranom horečnatým a odparia pri zníženom tlaku a napokon pri vysokom vákuu s cieľom odstrániť stopy dimetylformamidu, pričom sa získa surový 5-merkapto-3-metoxymetyl-1,2,4-oxadiazol, ktorý sa použije bez ďalšieho čistenia.
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 3,2 (3H, s), 4,10 (2H, s), 6,92 - 6,98 (1H, šir.s).

Príklad X.2

Tento príklad ilustruje všeobecnú metódu prípravy 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-substituovaných 1,2,4-oxadiazolov pri použití zodpovedajúceho 5-merkapto-medziproduktu, pripraveného v uvedenom príklade. Tento reakčný mechanizmus je ilustrovaný nasledujúcou prípravou 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metoxymetyl-1,2,4-oxadiazolu (zlúčenina X.26).

K roztoku 5-merkapto-3-metoxymetyl-1,2,4-oxadiazolu (2,78 g) v acetóne (150 $cm^3$) sa pridá 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (4,87 g) a uhličitan draselný (3,15 g) a táto zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 18 hodín. Analýza vzorky reakčnej zmesi plynovou chromatografiou ukazuje, že reakcia prebehla do konca. Anorganický podiel sa odstráni filtráciou reakčnej zmesi cez vrstvu silikagélu Sorbsil-C30 za premývania acetónom. Filtrát sa odparí pri zníženom tlaku a žltý olejovitý zvyšok sa chromatografuje na Sorbsile C30 pri použití elučnej sústavy tvorenej 5 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina X.26.
Výťažok: 1,6 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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).

Pri použití uvedeného postupu a príslušných medziproduktov sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metoxymetyl-1,2,4-oxadiazol (zlúčenina X.32),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
z 5-merkapto-3-metyl-1,2,4-oxadiazolu,
ii) 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-fenyl-1,2,4-oxadiazol (zlúčenina X.1),
$M^+$ = 268,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,58 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,31 (1H, m), 7,45 - 7,56 (3H, m), 8,07 (2H, d) (olej),
z 5-merkapto-3-fenyl-1,2,4-oxadiazolu.

Príklad X.3

Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metoxymetyl-1,2,4-oxadiazolu (zlúčenina X.27) zo zlúčeniny X.26.

Zlúčenina X.26 (0,6 g) sa ochladí na teplotu 0 °C v dichlórmetáne (50 $cm^3$), potom sa pridá kyselina 3-chlórperbenzoová (2,19 g, 2,5 ekvivalenta) v rozpätí piatich minút. Získaná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas jednej hodiny, následne sa nechá v pokoji počas 40 hodín. Reakčná zmes sa potom naleje do nasýteného vodného roztoku hydogenuhličitanu sodného a produkt sa extrahuje dichlórmetánom. Organická vrstva sa premyje nasýteným vodným roztokom hydrogenuhličitanu sodného, vodou a nasýtenou soľankou, následne sa vysuší nad síranom horečnatým. Po odparení rozpúšťadla pri zníženom tlaku sa získa svetlohnedý pevný produkt, ktorý sa chromatografuje na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 10 % etylacetátom v hexáne až postupne 20 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina X.27.
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 sa, že táto látka je nestabilná a že sa po 60 hodinovom státí pri laboratórnej teplote významnou mierou hydrolyzuje.

Príklad XI.1A

Tento príklad ilustruje všeobecné metódy prípravy 5-chlór-3-substituovaných 1,2,4-tiadiazolov, ako je to demonštrované nasledujúcou prípravou 5-chlór-3-chlórmetyl-1,2,4-tiadiazolu z chlóracetamidínhydrochloridu.

Suspenzia chlóracetamidínhydrochloridu (12,9 g) v dichlórmetáne (100 $cm^3$) sa ochladí na teplotu -5 °C, potom sa k nej pridá perchlórmetylmerkaptán (20,44 g). Po kvapkách sa pridá hydrochlorid sodný vo vode (20 g v 30 $cm^3$) (exotermný priebeh), pričom sa udržiava teplota reakčnej zmesi pod 5 °C. Po ukončení prídavku sa reakčná zmes nechá zahriať na laboratórnu teplotu a pri tejto teplote sa zmes mieša cez noc. Reakčná zmes sa potom zriedi vodou a dichlórmetánom a prefiltruje cez vrstvu pomocného filtračného prostriedku celit s cieľom odstrániť nerozpustený podiel. Organická fáza sa oddelí, premyje nasýtenou soľankou a vysuší nad síranom horečnatým. Roztok produktu sa potom prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej, ktorý sa použije bez ďalšieho čistenia.
Výťažok: 9,72 g,
$M^+$ = 168,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 4,75 (s).

Pri použití postupu podľa príkladu XI.1A sa pripravia nasledujúce medziprodukty. Východiskové látky sú známymi zlúčeninami:
i) 5-chlór-3-trifluórmetyl-1,2,4-tiadiazol,
$M^+$ = 188 (teplota varu: 50 °C pri 1,6 kPa),
ii) 5-chlór-3-metylmerkapto-1,2,4-tiadiazol,
$M^+$ = 166,
iii) 5-chlór-3-metoxy-1,2,4-tiadiazol,
$M^+$ = 150,
iv) 5-chlór-3-(2-pyrazinyl)-1,2,4-tiadiazol,
$M^+$ = 198.

Podobný postup sa použil na prípravu zlúčeniny XI.102 podľa vynálezu.

Príprava 5-chlór-3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,2,4-tiadiazolu

Suspenzia 4,4-diflórbut-3-enylizotiouróniumhydrobromidu (8,68 g) vo vode (200 $cm^3$) obsahujúca laurylsulfát sodný (0,1 g, katalyzátor) a perchlórmetylmerkaptán (7,17 g) sa ochladí na teplotu 0 °C, potom sa k nej po kvapkách pridá hydroxid sodný vo vode (5,6 g v 200 $cm^3$), pričom sa udržiava teplota reakčnej zmesi nižšia ako 5 °C. Po ukončení prídavku sa reakčná zmes nechá zahriať na laboratórnu teplotu a pri tejto teplote sa mieša cez noc. Reakčná zmes sa potom extrahuje dvakrát etylacetátom, organická fáza sa oddelí a premyje nasýtenou soľankou a vysuší nad síranom horečnatým. Roztok produktu sa ďalej prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej (8,2 g), ktorý sa chromatografuje na silikagéli (Sorbsil C30) pri použití elučnej sústavy tvorenej 3 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina XI.102.
Výťažok: 2,82 g,
$M^+ = 242$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,4 - - 2,6 (2H, m), 3,2 - 3,3 (3H, t), 4,2 - 4,4 (1H, m) (olej).

Príklad XI.1B

Všeobecný postup na prípravu 5-/(4-metylfenyl)sulfonyl/-3-substituovaných 1,2,4-tiadiazolov je ilustrovaný nasledujúcou dvojstupňovou prípravou 3-metoxymetyl-5-/(4--metylfenyl)sulfonyl/-1,2,4-tiadiazolu z metoxyacetamidu.

Stupeň 1
Príprava 5-metoxymetyl-1,3,4-oxatiazol-2-ónu

K suspenzii metoxyacetamidu (5 g) v toluéne (30 $cm^3$) sa pridá chlórkarbonylsulfenylchlorid (7,35 g). Reakčná zmes sa mieša a zahrieva pri teplote 90 až 100 °C počas 5 hodín, potom sa ochladí. Rozpúšťadlo sa odstráni odparením pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý gumovitý produkt.
Výťažok: 6,6 g,
$M^+ = 147$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 3,30 (3H, s), 4,30 (2H, s).

Tento produkt sa použije v nasledujúcom stupni bez ďalšieho čistenia.

Stupeň 2
Príprava 3-metoxymetyl-5-/(4-metylfenyl)sulfonyl/-1,2,4--tiadiazolu

K emulzii 5-metoxymetyl-1,3,4-oxatiazol-2-ónu (6,6 g) v dodekáne (60 $cm^3$) sa pridá 4-metylbenzénsulfonylkyanid (16,26 g). Reakčná zmes sa potom mieša a zahrieva pri teplote 150 °C počas 18 hodín, potom sa ochladí. Pridá sa voda a produkt sa extrahuje etylacetátom. Spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým a etylacetát sa odstráni odparením pri zníženom tlaku. Zvyšok po odparení sa rozdelí na hnedú kvapalinu a čiru dodekánovú vrstvu, ktorá sa odstráni. Chromatografia hnedej kvapaliny na silikagéli (Sorbsil C30) pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 3 : 7 poskytne svetlooranžový olej, ktorý po odstavení stuhne.
Výťažok: 6,94 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 (3H, s), 3,45 (3H, s), 4,7 (2H, s), 7,4 (2H, d), 8,0 (2H, d),
teplota topenia: 43,4 - 45,4 °C.

Dvojstupňovým postupom podľa príkladu XI.1B sa pripravia tiež nasledujúce medziprodukty. Východiskové látky sú známymi zlúčeninami.
i) 3-etyl-5-/(4-metylfenyl)sulfonyl/-1,2,4-tiadiazol,
$M^+ = 268$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 propiónamidu,
ii) 3-(E-prop-1-enyl)-5-/(4-metylfenyl)sulfonyl/-1,2,4-tiadiazol,
$M^+ = 280$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 krotónamidu.

Príklad XI.2

Tento príklad ilustruje spôsob prípravy 5-(4,4-difluórbut-3--enyltio)-3-substituovaných 1,2,4-tiadiazolov pri použití jedného alebo druhého zodpovedajúceho 5-chlór- alebo 5--/(4-metylfenyl)sulfonyl/-1,2,4-tiadiazolového medziproduktu, ktorých spôsob prípravy bol opísaný. Tento všeobecný postup je ilustrovaný nasledujúcou prípravou 5--(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metoxymetyl-1,2,4-tiadiazolu (zlúčenina XI.34).

K 4,4-difluórbut-3-enylizotiouróniumhydrobromidu (1,75 g) sa pridá hydroxid sodný vo vode (0,848 g v 10 $cm^3$) a zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 20 minút. K zmesi sa potom pridá roztok 3-metoxymetyl-5--/(4-metylfenyl)sulfonyl/-1,2,4-tiadiazolu (2,01 g) v dichlórmetáne (10 $cm^3$) a tetrabutylamóniumbromid (0,1 g, katalyzátor) a získaná zmes sa mieša počas 20 minút. Chromatografia vzorky reakčnej zmesi na tenkej vrstve ukázala, že došlo k vytvoreniu produktu. Zmes sa zriedi ďalším podielom dichlórmetánu (10 $cm^3$) a organická fáza sa oddelí, premyje nasýtenou soľankou, vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa oranžovožltá kvapalina. Chromatografiou získaného surového produktu na silikagéli (Sorbsil C30) pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 1 : 4 sa získa zlúčenina XI.34.
Výťažok: 1,67 g,
$M^+ = 252$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Pri použití uvedeného postupu a zodpovedajúcich medziproduktov sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-trifluórmetyl-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.9),
$M^+ = 276$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-3-(E-prop-1-enyl)-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.11),
$M^+ = 248$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-etyl-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.23),
$M^+ = 236$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-chlórmetyl-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.25),
$M^+ = 256$,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 - - 2,55 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,2 - 4,35 (1H, m), 4,7 (2H, s) (olej).

Pri tejto reakcii boli pripravené dva ďalšie produkty, ktoré boli rozdelené v priebehu chromatografie a charakterizované. Týmito produktmi boli 3-(4,4-difluórbut-3-enyltiometyl)-5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.38),

$M^+$ = 344,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-chlór-3-(4,4-difluórbut-3-enyltiometyl)-1,2,4-tiadiazol,

$M^+$ = 256,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-3-metoxy-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.87),

$M^+$ = 238,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.109),

$M^+$ = 330,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 - - 2,6 (4H, m), 3,2 - 3,35 (4H, m), 4,2 - 4,4 (2H, m) (olej), zo zlúčeniny XI.102,

vii) 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-(2-pyrazinyl)-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.125),

$M^+$= 286,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad XI.3

Tento príklad ilustruje prípravu 3-butoxymetyl-5-(4,4- -difluórbut-3-enyltio)-1,2,4-tiadiazolu (zlúčenina XI.30).

K roztoku zlúčeniny XI.25 (0,275 g) v dimetylformamide (2 $cm^3$) sa pridá uhličitan draselný (0,444 g) a n- -butanol (0,397 g) a zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 18 hodín. Chromatografiou na tenkej vrstve sa stanovilo, že v reakčnej zmesi je ešte prítomná zlúčenina XI.25 a preto sa k reakčnej zmesi pridal hydrid sodný (0,1 g) a n- -butanol (0,4 g) a v miešaní reakčnej zmesi sa pokračuje počas ďalších 24 hodín. Pridá sa voda a produkt sa extrahuje dietyléterom. Organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa olej (0,442 g), ktorý sa prečistí chromatografiou na silikagéli (Sorbsil C30) pri použití elučnej sústavy tvorenej 10 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina XI.30.

Výťažok: 0,131 g,

$M^+$ = 294,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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), 4,15 - 4,3 (1H, m), 4,4 - 4,5 (2H, t) (olej).

Pri použití uvedeného postupu a n-propanolu namiesto n-butanolu sa pripraví nasledujúca zlúčenina podľa vynálezu:

i) 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-propoxymetyl-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.31),

$M^+$ = 280,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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), 4,4 - 4,45 (2H, t) (olej).

Príklad XI.4

Tento príklad ilustruje dvojstupňový spôsob prípravy 5- -(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metyl-1,2,4-tiadiazolu (zlúčenina XI.40).

Stupeň 1

Príprava 3-metyl-1,2,4-tiadiazol-5(4H)-tiónu

K roztoku acetamidínu (5 g) v metanole (100 $cm^3$) sa pridá sírouhlík (4 g), síra (1,7 g) a metoxid sodný (5,7 g) a zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 6 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí, prefiltruje cez filter cez pomocný filtračný prostriedok hi-flo s cieľom odstrániť nadbytok síry a filtrát sa rozdelí medzi vodu a etylacetát. Etylacetát sa odparí, pričom sa získa hnedý pevný produkt a po okyslení vodnej vrstvy sa vytvorí červený pevný produkt, ktorý sa odfiltruje. Obidva pevné produkty získané z filtrátov sú zmesou 3-metyl-1,2,4-tiadiazol- -5(4H)-tiónu a síry. Oba tieto pevné podiely sa spoja a použijú v nasledujúcom reakčnom stupni.

Stupeň 2

Príprava zlúčeniny XI.40

K roztoku 3-metyl-1,2,4-tiadiazol-5(4H)-tiónu (1,2 g) v acetóne (100 $cm^3$) sa pridá 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonát (2,4 g) a uhličitan draselný (1,2 g) a získaná zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 4 hodín, pričom po uplynutí tohto času je z výsledku analýzy vzorky reakčnej zmesi chromatografiou na tenkej vrstve zrejmé, že prišlo k úplnej spotrebe východiskovej látky. Reakčná zmes sa potom naleje do etylacetátu a vody a vrstvy sa rozdelia. Vodná vrstva sa extrahuje etylacetátom a spojené organické vrstvy sa vysušia nad síranom horečnatým. Roztok produktu sa potom prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej, ktorý sa prečistí okamžitou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 7 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metyl-1,2,4- -tiadiazol vo forme hnedého oleja.

Výťažok: 0,645 g,

$M^+$ = 222,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,56 (2H, šir.q), 2,63 (3H, s), 3,30 (2H, t), 4,30 (1H, m).

Pri použití uvedeného postupu, ale z 3-fenyl-1,2,4- -tiadiazolu-5(4)-tiónu ako východiskovej látky, sa pripraví nasledujúca zlúčenina podľa vynálezu:

i) 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-fenyl-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.5),

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,53 (2H, q), 3,30 (2H, t), 4,24 (1H, m), 7,38 (3H, m), 8,2 (2H, m).

Príklad XI.5

Tento príklad ilustruje prípravu 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-metoxy-1,2,4-tiadiazolu (zlúčenina XI.108).

K roztoku zlúčeniny XI.102 (1 g) v metanole (5 $cm^3$) sa pridá hydroxid sodný (0,182 g) a zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 45 minút, pričom po uplynutí tohto času ukazuje analýza vzorky reakčnej zmesi uskutočnená chromatografiou na tenkej vrstve, že prišlo k spotrebe celej východiskovej látky. K reakčnej zmesi sa pridá voda a dietyléter a produkt sa extrahuje dietyléterom. Organická fáza sa vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí pri znížcnom tlaku, pričom sa získa žltý olej (0,9 g). Prečistením tohto produktu okamžitou chromatografiou na si-

likagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 5 % etylacetátom v hexáne, sa získa zlúčenina XI.108.
Výťažok: 0,78 g,
$M^+ = 238$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,4 - - 2,5 (2H, m), 3,2 (2H, t), 4,14 (3H, s), 4,2 - 4,35 (1H, m) (olej).

Príklad XI.6
Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-metyltio-1,2,4-tiadiazolu (zlúčenina XI.110).

K 5-chlór-3-metyltio-1,2,4-tiadiazolu (1,5 g) v etanole (10 $cm^3$) sa pridá nonahydrát sulfidu sodného (0,555 g) a zmes sa mieša a zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 18 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí a rozpúšťadlo sa odstráni odparením pri zníženom tlaku, pričom sa získa žltý pevný produkt (1,76 g), ktorý sa rozpustí v acetóne (30 $cm^3$). Pridá sa uhličitan draselný (2,22 g) a 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (1,83 g) a zmes sa mieša a zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 18 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí, prefiltruje cez pomocný filtračný prostriedok hi-flo s cieľom odstrániť anorganický podiel pri premývaní etylacetátom, potom sa rozpúšťadlo odstráni odparením pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý gumovitý produkt, ktorý sa prečistí chromatografiou na silikagéli (Sorbsil C30) pri použití elučnej sústavy tvorenej 5 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina XI.110.
Výťažok: 0,392 g,
$M^+ = 254$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 - - 2,55 (2H, m), 2,65 (3H, s), 3,25 - 3,35 (2H, t), 4,2 - 4,4 (1H, m) (olej).

Príklad XI.7
Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-(3-nitrofenyl)-1,2,4-tiadiazolu (zlúčenina XI. 127).

Cez miešanú zmes metoxidu draselného (2,2 g) a absolútneho metanolu (25 $cm^3$), ochladenú na teplotu asi -10 °C, sa prebubláva počas 40 minút sírovodík. Reakčná banka sa potom odstráni z chladiaceho kúpeľa a k reakčnej zmesi sa pridá 5-chlór-3-(3-nitrofenyl)-1,2,4-tiadiazol (3 g) a zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas jednej hodiny. Reakčná zmes sa potom ochladí a naleje do éteru a vylúčená zrazenina sa odfiltruje. Filtrát obsahujúci 5-merkapto-3-(3-nitrofenyl)-1,2,4-tiadiazol sa prenesie do banky, do ktorej sa pridá 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonát (1,5 g) a asi 1 gram uhličitanu draselného a zmes sa potom zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 3 hodín, pričom po uplynutí tohto času analýza vzorky reakčnej zmesi uskutočnená plynovou chromatografiou ukazuje, že došlo k spotrebe všetkého tozylátu. Reakčná zmes sa potom naleje do etylacetátu a vody a vrstvy sa oddelia. Vodná vrstva sa extrahuje etylacetátom a zlúčené organické vrstvy sa vysušia nad síranom horečnatým. Po odparení pri zníženom tlaku sa získa hnedá kvapalina, ktorá sa prečistí okamžitou chromatografiou pri použití elučnej sústavy tvorenej 5 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina XI.127.
Výťažok: 0,901 g,
$M^+ = 329$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad XI.8
Tento príklad ilustruje metódu vhodnú na prípravu zlúčenín podľa vynálezu, pri ktorej sa atóm síry 4,4-difluórbut-3-enyltio-substituenta zodpovedajúci neoxidovanej zlúčenine (pripravenej postupmi opísanými v predchádzajúcich príkladoch) oxiduje na sulfoxid (sulfinyl) alebo sulfón (sulfonyl).

Príprava zlúčeniny XI.35 a XI.36 zo zlúčeniny XI.34
Zlúčenina XI.34 (0,85 g) sa mieša pri laboratórnej teplote v dichlórmetáne (10 $cm^3$) a potom sa pridá kyselina 3-chlórperbenzoová (0,814 g, 1,4 ekvivalenta). Po 3 hodinách a 30 minútach ukazuje analýza vzorky reakčnej zmesi uskutočnená chromatografiou na tenkej vrstve, že došlo k spotrebe celej východiskovej látky za tvorby dvoch produktov. K reakčnej zmesi sa pridá nasýtený vodný roztok hydrogenuhličitanu sodného a produkty sa extrahujú do dichlórmetánu. Organická fáza sa oddelí, premyje nasýtenou soľankou a vysuší nad síranom horečnatým. Po filtrácii a zahustení odparením pri zníženom tlaku sa získa biely pevný produkt (1,2 g), ktorý sa prečistí chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 3 : 7, pričom sa ako prvý získa 5-/(4,4-difluórbut-3-enyl)sulfonyl/-3-metoxymetyl-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.36),
Výťažok: 0,298 g,
$M^+ = 284$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 priebehu ďalšej elúcie sa získa 5-/(4,4-difluórbut-3-enyl)sulfinyl/-3-metoxymetyl-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.35).
Výťažok: 0,402 g,
$M^+ = 268$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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).

Pri použití uvedeného postupu a dvoch ekvivalentov oxidačného činidla sa získa nasledujúca zlúčenina:
i) 5-/4,4-difluórbut-3-enyl)sulfonyl/-3-etyl-1,2,4-tiadiazol (zlúčenina XI.24),
$M^+ = 268$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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).

Príklad XII.1
Metódy pre syntézu merkapto-1,3,4-oxadiazolov potrebných ako medziprodukty pre prípravu zlúčenín podľa vynálezu sú veľmi dobre známe. Dve reprezentatívne metódy tohto typu sú opísané v nasledujúcom texte.

Metóda A
Príprava 2-merkapto-5-metyl-1,3,4-oxadiazolu
K roztoku hydrazidu kyseliny octovej (5 g) v etanole (10 $cm^3$) sa pridá sírouhlík (7,7 g) a potom ešte roztok hydroxidu draselného v etanole (5,7 g v 20 $cm^3$), čo spôsobí vylúčenie bielej zrazeniny. Reakčná zmes sa potom mieša pri laboratórnej teplote počas dvoch hodín, následne sa nechá v pokoji cez noc. Reakčná zmes sa potom prefiltruje, pričom sa získa biely pevný produkt (11 g). Táto soľ (5 g) sa vtrepe pyridínom (10 $cm^3$) a zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom celkove počas 14 hodín. Po ochladení sa reakčná zmes okyslí a dvakrát extrahuje dietyléterom. Éterová vrstva sa vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa zís-

ka oranžový pevný produkt. Tento produkt sa rekryštalizuje z etylacetátu, pričom sa získa 2-merkapto-5-metyl-1,3,4--oxadiazol.
Výťažok: 0,655 g,
$M^+ = 116$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,43 (3H, s), 10,9 (1H, šir.s).

Metóda B
Príprava 5-(4-metoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-tiónu

Stupeň 1
Príprava hydrazidu kyseliny (4-metoxyfenyl)octovej

K etyl-(4-metoxyfenyl)acetátu (3,73 g) sa po kvapkách pridá hydrazínhydrát (4,7 cm$^3$), potom sa k tejto zmesi pridá metanol (20 cm$^3$) za vzniku homogénnej reakčnej zmesi. Táto zmes sa ďalej mieša počas 18 hodín pri laboratórnej teplote, pričom sa v priebehu tohto času vylúči biela zrazenina. Táto zrazenina sa izoluje filtráciou a premyje metanolom a vodou, následne sa vysuší na vzduchu za získania hydrazidu kyseliny (4-metoxyfenyl)octovej.
Výťažok: 2 g,
$M^+ = 180$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 3,50 (2H, s), 3,80 (3H, s), 3,85 (2H, šir.s), 6,70 (1H, šir.s), 6,90 (2H, d), 7,20 (2H, d) (pevný produkt).

Uvedenými metódami sa pripravia nasledujúce medziprodukty:
i) hydrazid kyseliny 2-metylpropánovej,
$M^+ = 102$, pevný produkt,
ii) hydrazid kyseliny cyklopropyloctovej,
$M^+ = 100$, pevný produkt,
iii) hydrazid kyseliny butánovej,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 0,95 (3H, t), 1,60 - 1,75 (2H, m), 2,15 (2H, t), 3,90 (2H, šir.s), 6,95 (1H, šir.s) (pevný produkt),
iv) hydrazid kyseliny propánovej,
$M^+ = 88$, pevný produkt,
v) hydrazid kyseliny pentánovej,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 0,90 (3H, t), 1,30 - 1,40 (2H, m), 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 hexánovej,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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), 6,70 (1H, šir.s) (pevný produkt),
vii) hydrazid kyseliny (4-nitrofenyl)octovej,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 3,50 (2H, s), 7,50 (2H, d), 8,10 (2H, d) (pevný produkt),
viii) hydrazid kyseliny (2,6-difluórfenyl)octovej,
$M^+ = 186$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 3,60 (2H, s), 6,90 - 7,00 (2H, m), 7,2 - 7,30 (1H, m) (pevný produkt),
ix) hydrazid kyseliny 2-metylbenzoovej,
$M^+ = 150$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 (3H, s), 4,10 (2H, šir.s), 7,00 (1H, šir.s), 7,20 - 7,40 (4H, m) (pevný produkt.

Stupeň 2
Príprava 5-(4-metoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-tiónu

K roztoku hydrazidu kyseliny (4-metoxyfenyl)octovej (1,99 g) v etanole (30 cm$^3$) sa za miešania pridá roztok hydroxidu draselného (0,7 g) vo vode (30 cm$^3$). Pridá sa sírouhlík (0,7 cm$^3$) a reakčná zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 6 hodín, potom sa ponechá vychladnúť. Reakčná zmes sa odparí do sucha pri zníženom tlaku a pevný zvyšok sa rozpustí vo vode. pH sa potom nastaví na hodnotu 1 koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, čo má za následok vytvorenie bielej zrazeniny. Zrazenina sa izoluje filtráciou, premyje vodou a éterom a potom vysuší na vzduchu, pričom sa získa 5-(4-metoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-tión.
Výťažok: 1,96 g,
$M^+ = 222$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 3,80 (3H, s), 3,95 (2H, s), 6,90 (2H, d), 7,20 (2H, d) (pevný produkt).

Uvedenou metódou a pri použití príslušného medziproduktu (buď známeho, alebo pripraveného v stupni 1) sa pripravia nasledujúce zlúčeniny:
i) 1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión-5-karboxamid,
$M^+ = 145$ (pevný produkt),
ii) 5-tienyl-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$M^+ = 184$ (pevný produkt),
iii) 5-izopropyl-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$M^+ = 144$ gumovitý produkt,
iv) 5-cyklopropyl-1,3,4-tiadiazol-(2(3H)-tión,
$M^+ = 142$ (gumovitý produkt),
v) 5-propyl-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$M^+ = 144$ (olej),
vi) 5-etyl-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$M^+ = 130$ (olej),
vii) 5-(4-pyridyl)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$M^+ = 179$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 7,75 (2H, d), 8,75 (2H, d) (pevný produkt),
viii) 5-butyl-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-tiadiazol-2(3H)-tión,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 0,90 (3H, t), 1,25 - 1,45 (4H, m), 1,75 (2H, m), 2,70 (2H, m) (olej),
x) 5-(4-nitrobenzyl)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$M^+ = 237$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 4,20 (2H, s), 7,50 (2H, d), 8,25 (2H, d) (pevný produkt),
xi) 5-(2,6-difluórbenzyl)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 4,10 (2H, s), 6,90 - 7,00 (2H, m), 7,25 - 7,40 (1H, m) (pevný produkt),
xii) 5-(4-metoxyfenyl)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 3,80 (3H, s), 7,10 (2H, d), 7,75 (2H, d) (pevný produkt),
xiii) 5-(2-metylfenyl)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: (DMSO--$d_6$) delta: 2,50 (3H, s), 7,30 - 7,40 (2H, m), 7,40 - 7,50 (1H, m), 7,50 (1H, šir.d) (pevný produkt),
xiv) 5-(2-metoxyfenyl)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$M^+ = 208$ (pevný produkt),
xv) 5-(4-nitrofenyl)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tión,
$M^+ =$ ,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 8,05 (2H, d), 8,30 (2H, d) (pevný produkt),
xvi) 5-benzyl-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-tión,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 4,00 (2H, s), 7,25 - 7,40 (5H, m) (pevný produkt).

Príklad XII.2
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-fenyl-1,3,4-oxadiazolu (zlúčenina XII.3).

K roztoku 2-merkapto-5-fenyl-1,3,4-oxadiazolu (0,499 g) v acetóne (15 $cm^3$) sa pridá uhličitan draselný (0,387 g) a 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonát (0,7 g) a zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 1,5 hodiny, pričom po uplynutí tohto času prišlo ku spotrebovaniu celej východiskovej látky. Reakčná zmes sa potom naleje do dietyléteru a vody a vrstvy sa oddelia. Vodná vrstva sa extrahuje éterom a spojené organické vrstvy sa premyjú vodou a vysušia nad síranom horečnatým. Po odparení rozpúšťadla pri zníženom tlaku sa získa svetložltá kvapalina, ktorá sa prečistí okamžitou chromatografiou, pričom sa izoluje zlúčenina XII.3 vo forme bezfarebného oleja, ktorý počas státia stuhne.
Výťažok: 0,293 g,
$M^+ = 268$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum. delta: 2,58 (2H, m), 3,32 (2H, t), 4,31 (1H, m), 7,45 - 7,57 (3H, m), 8,01 (2H, d),
teplota topenia: 38 - 40 °C.

Pri použití uvedeného postupu, ale s použitím 4--bróm-1,1-difluórbut-1-énu ako alkylačného činidla namiesto 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonátu, sa z príslušného medziproduktu (buď známeho, alebo pripraveného podľa príkladu XII.1) sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 5-cyklopropyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.1),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,10 - - 1,15 (4H, m), 2,10 - 2,20 (1H, m), 2,45 - 2,55 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,30 (1H, m) (olej),
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-izopropyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.8),
$M^+ = 234$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbenzyl)-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3,4--oxadiazol (zlúčenina XII.11),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-5-(4-nitrobenzyl)-1,3,4--oxadiazol (zlúčenina XII.12),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-5-izobutyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.23),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-5-pentyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.25),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.28),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
viii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-propyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.31),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),
ix) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-etyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.35),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,40 (3H, t), 2,50 - 2,60 (2H, m), 2,85 (2H, t), 3,25 (2H, t), 4,30 (1H, m) (olej),
x) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-metyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.49),
$M^+ = 206$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,51 (2H, m), 2,73 (3H, s), 3,27 (2H, t), 4,25 (1H, m) (olej),
xi) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3,4-oxadiazol-5-karboxamid (zlúčenina XII.55),
$M^+ = 235$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 - - 2,60 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,30 (1H, m),
teplota topenia: 113 °C,
xii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-(2-metylfenyl)-1,3,4--oxadiazol (zlúčenina XII.128),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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-difluórbut-3-enyltio)-5-(2-furyl)-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.131),
$M^+ = 258$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-5-(2-metoxyfenyl)-1,3,4--oxadiazol (zlúčenina (XII.132),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 topenia: 35 - 37 °C,
xv) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-(2-tienyl)-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.133),
$M^+ = 274$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-5-(3-furyl)-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.134),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné centrum: 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-difluórbut-3-enyltio)-5-(4-metoxyfenyl)-1,3,4--oxadiazol (zlúčenina XII.144),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.148),
$M^+ = 269$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad XII.3

Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3--enylsulfinyl)-5-fenyl-1,3,4-oxadiazolu (zlúčenina XII.4).

K roztoku zlúčeniny XII.3 (1 g) v bezvodnom dichlórmetáne sa za miešania a pri teplote 0 °C pridá kyselina 3--chlórperbenzoová (1,3 g 50 % sušiny, 1 ekvivalent). Reakčná zmes sa potom nechá zahriať na laboratórnu teplotu, následne sa pri tejto teplote mieša počas 3 hodín a potom sa nechá v pokoji cez noc. Analýza vzorky reakčnej zmesi uskutočnená chromatografiou na tenkej vrstve ukazuje, že prišlo k spotrebe celej východiskovej látky. Reakčná zmes

sa prefiltruje a filtrát sa rozdelí medzi dichlórmetán a roztok hydrogenuhličitanu sodného. Vodná vrstva sa extrahuje dichlórmetánom a spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým. Po odparení rozpúšťadla pri zníženom tlaku sa získa žltý olej, ktorý sa prečistí okamžitou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 25 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina XII.4.
Výťažok: 0,474 g,
$M^+ = 284$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné centrum: delta: 2,67 (2H, m), 3,52 (2H, m), 4,32 (1H, m), 7,50 (3H, m), 8,12 (2H, d) (olej).

Uvedeným postupom sa pri použití príslušného tioesteru pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-(4-metoxybenzyl)--1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.14),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 -- 2,70 (2H, m), 3,30 - 3,50 (2H, m), 3,80 (3H, s), 4,25 (2H, s), 6,90 (2H, d), 7,25 (2H, d) (olej).
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-pentyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.26),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
iii) 5-butyl-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.29),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,00 (3H, t), 1,40 - 1,50 (2H, m), 1,80 - 1,90 (2H, m), 2,50 - 2,75 (2H, m), 3,00 (2H, t), 3,35 - 3,55 (2H, m), 4,30 (1H, m) (olej),
iv) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-propyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.32),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,05 (3H, t), 1,80 - 1,95 (2H, m), 2,50 - 2,75 (2H, m), 2,95 (2H, t), 3,35 - 3,55 (2H, m), 4,30 (1H, m) (olej),
v) 2-(4,4,-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-(2-metylfenyl)--1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.129),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,55 -- 2,80 (2H, m), 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), 8,00 (1H, d) (olej),
vi) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-(4-nitrofenyl)-1,3,4--oxadiazol (zlúčenina XII.142),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,55 -- 2,80 (2H, m), 3,45 - 3,70 (2H, m), 4,35 (1H, m), 8,35 (2H, d), 8,45 (2H, d) (olej),
vii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-(4-metoxyfenyl)--1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.145),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Opísanou všeobecnou metódou, ale pri použití 2 ekvivalentov kyseliny 3-chlórperbenzoovej ako oxidačného činidla sa z príslušného tioéteru pripravia nasledujúce zlúčeniny:
viii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-fenyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.5),
$M^+ = 300$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 topenia: 104 - 106 °C,
ix) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-izopropyl-1,3,4--oxadiazol (zlúčenina XII.9),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-nitrobenzyl)--1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.13),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 -- 2,70 (2H, m), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m), 4,40 (2H, s), 7,55 (2H, d), 8,25 (2H, d) (olej),
xi) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-metoxybenzyl)--1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.15),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 topenia: 60 - 63 °C,
xii) 5-benzyl-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.19),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 (2H, m), 3,60 (2H, t), 4,25 (1H, m), 4,30 (2H, s), 7,25 -- 7,40 (5H, m) (olej),
xiii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-pentyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.27),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m)(olej),
xiv) 5-butyl-2-(4,4,-difluórbut-3-enylsulfonyl))-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.30),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,00 (3H, t), 1,40 - 1,50 (2H, m), 1,80 - 1,90 (2H, m), 2,60 - 2,70 (2H, m), 3,00 (2H, t), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m)(olej),
xv) 2-(4,4,-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-propyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.33),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,10 (3H, t), 1,85 - 2,00 (2H, m), 2,60 - 2,70 (2H, m), 2,95 (2H, t), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m) (olej),
xvi) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-metyl-1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.51),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,20 -- 2,30 (2H, m), 2,30 (3H, s), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m) (olej),
xvii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-(2-metylfenyl)--1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.130),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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), 8,00 (1H, d),
teplota topenia: 90 - 93 °C,
xviii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-nitrofenyl)--1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.143),
$M^+ = 345$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-metoxyfenyl)--1,3,4-oxadiazol (zlúčenina XII.146),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 topenia: 60 °C.

Príklad XIII.1
Tento príklad ilustruje všeobecný postup pre prípravu 2--(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-substituovaných 1,3,4-tiazolov zo zodpovedajúcich tiadiazol-3(3H)-tiónov, ktoré sú známymi zlúčeninami. Tento reakčný mechanizmus je ilustrovaný prípravou 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-metylamino--1,3,4-tiadiazolu (zlúčenina XIII.70) zo zodpovedajúceho tiónu a 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonátu. Mô-

žu sa použiť aj iné alkylačné činidlá, napríklad 4-bróm-1,1--difluórbut-1-én.

Príprava zlúčeniny XIII.70

K roztoku 5-metylamino-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tiónu (0,393 g) v acetóne (10 $cm^3$) sa pridá uhličitan draselný (0,369 g) a 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonát (0,7 g) a zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 3 hodín, pričom po uplynutí tohto času analýza vzorky reakčnej zmesi uskutočnená plynovou chromatografiou ukazuje, že prišlo k spotrebe celej východiskovej látky. Reakčná zmes sa potom prefiltruje cez pomocný filtračný prostriedok hi-flo a vrstva tohto prostriedku sa ďalej dôkladne premyje dietyléterom. Filtrát sa naleje do éteru a vody a vrstvy sa oddelia. Vodná vrstva sa dvakrát extrahuje éterom a spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým. Po odparení rozpúšťadla pri zníženom tlaku sa získa hnedý olej, ktorý sa prečistí okamžitou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu, pričom sa izoluje zlúčenina XIII.70.
Výťažok: 0,273 g,
$M^+ = 237$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,43 (2H, m), 3,04 (3H, s), 3,15 (2H, t), 4,29 (1H, m), 5,36 (1H, šir.s),
teplota topenia: 52,5 - 53,5 °C.

Uvedenou všeobecnou metódou sa pri použití príslušných merkaptotiadiazolov a v niektorých prípadoch 4--bróm-1,1-difluórbut-1-énu ako alkylačného činidla pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 5-cyklopropyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.6),
$M^+ = 248$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,10 - - 1,30 (4H, m), 2,30 - 2,40 (1H, m), 2,45 - 2,55 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,30 (1H, m) (olej),
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-fenyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.9),
$M^+ = 284$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 - - 2,65 (2H, m), 3,40 (2H, t), 4,50 (1H, m), 7,40 - 7,50 (3H, m), 7,85 - 7,95 (2H, m),
teplota topenia: 39 °C,
iii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-izopropyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.16),
$M^+ = 250$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,40 (3H, s), 1,45 (3H, s), 2,45 - 2,60 (2H, m), 3,35 - 3,50 (1H, m), 4,30 (1H, m) (olej),
iv) 5-benzyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.20),
$M^+ = 298$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-5-metyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.40),
$M^+ = 222$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 2,73 (3H, s), 3,35 (2H, t), 4,29 (1H, m) (olej),
vi) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3,4-tiadiazol-5-karboxamid (zlúčenina XIII.45),
$M^+ = 151$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 topenia: 168 °C,
vii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.63),
$M^+ = 208$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,54 (2H, m), 3,43 (2H, t), 4,30 (1H, m), 9,03 (1H, s) (olej),
viii) 5-amín-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.69),
$M^+ = 223$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,30 (1H, m), 5,20 (2H, šir.s),
teplota topenia: 138 °C,
ix) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-(3-trifluórmetylbenzyltio)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.110),
$M^+ = 304$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,51 (2H, m), 3,31 (1H, m), 4,27 (1H, m), 4,56 (2H, s), 7,42 - - 7,70 (4H, m) (olej),
x) 5-cyklopropylmetyltio-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)--1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.114),
$M^+ = 294$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enyltio)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.117),
$M^+ = 330$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,5 (4H, m), 3,32 (4H, t), 4,29 (2H, m) (olej),
xii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-metyltio-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.119),
$M^+ = 254$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,51 (2H, m), 2,77 (3H, s), 3,31 (2H, t), 4,20 (1H, m) (olej),
xiii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-(sulfónamidofenyl)--1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.143),
$M^+ = 363$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 topenia: 154 °C.

Príklad XIII.2

Tento príklad ilustruje všeobecný postup pre prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-substituovaných 1,3,4-tiadiazolov z 2-amino-5-substituovaných tiadiazolov. Tento postup je ilustrovaný prípravou 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-etyl-1,3,4-tiadiazolu (zlúčenina XIII.27) z 2-amino--5-etyl-1,3,4-tiadiazolu.

Príprava zlúčeniny XIII.27

Roztok 2-amino-5-etyl-1,3,4-tiadiazolu (0,786 g) a di--4,4-difluórbut-3-enyldisulfidu (1,5 g) v dichlórmetáne (25 $cm^3$) sa mieša a ochladí v kúpeli ľadu a vody. Pridá sa terc.butylnitrit (1,2 g), ľadový kúpeľ sa odstaví a reakčná zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 1,3-hodiny. Reakčná zmes sa potom naleje do zmesi dietyléteru a vody a vrstvy sa oddelia. Vodná vrstva sa extrahuje éterom a spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Prečistením stĺpcovou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 2 : 8 sa izoluje zlúčenina XIII.27.
Výťažok: 0,959 g,
$M^+ = 236$,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,40 (3H, t), 2,45 - 2,60 (2H, m), 3,10 (2H, q), 3,35 (2H, t), 4,30 (1H, m) (olej).

Uvedeným postupom sa pri použití príslušných medziproduktov pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:

i) 5-bróm-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.1),

$M^+$ = 286,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 - - 2,60 (2H, m), 3,40 (2H, t), 4,30 (1H, m) (olej),

ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-terc.butyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.3),

$M^+$ = 264,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,48 (9H, s), 2,45 - 2,60 (2H, m), 3,35 (2H, t), 4,30 (1H, m) (olej),

iii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-trifluórmetyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.14),

$M^+$ = 276,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 - - 2,60 (2H, m), 3,45 (2H, t), 4,30 (1H, m) (olej).

Príklad XIII.3

Tento príklad ilustruje prípravu 2,5-bis-(4,4-difluórbut--3-enylsulfinyl)-1,3,4-tiadiazolu (zlúčenina XIII.133) pri použití kyseliny 3-chlórperbenzoovej ako oxidačného činidla.

Roztok zlúčeniny XIII.117 (0,49 g) v dichlórmetáne (30 $cm^3$) sa ochladí v metanole na ľadovom kúpeli na teplotu asi -10 °C, potom sa pridá kyselina 3-chlórperbenzoová (1 g 50 % sušiny, 2 ekvivalenty) a reakčná zmes sa nechá postupne za miešania zahriať na laboratórnu teplotu, následne sa mieša pri tejto teplote počas 7 hodín a potom sa nechá v pokoji počas 18 hodín. Zmes sa naleje do roztoku hydrogenuhličitanu sodného a produkt sa extrahuje dietyléterom. Spojené organické fázy sa premyjú roztokom hydrogenuhličitanu sodného a vysušia nad síranom horečnatým. Po odparení rozpúšťadla pri zníženom tlaku sa získa svetložltá kvapalina, ktorá sa prečistí okamžitou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 30 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina XIII.133.

Výťažok: 0,168 g,

$M^+$ = 362,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,58 (4H, m), 3,36 (4H, m), 4,26 (2H, m),

teplota topenia: 46 - 48 °C.

Opísaným všeobecným postupom sa pri použití príslušného počtu ekvivalentov kyseliny 3-chlórperbenzoovej pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:

i) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-fenyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.10),

$M^+$ = 300,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),

teplota topenia: 67 °C,

ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-fenyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.11),

$M^+$ = 316,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),

teplota topenia: 80 °C,

iii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-metyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.41),

$M^+$ = 238,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),

iv) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-metyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.42),

$M^+$ = 255,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,55 - - 2,70 (2H, m), 2,95 (3H, s), 3,60 (2H, t), 4,30 (1H, m) (olej),

v) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.64),

$M^+$ = 225,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),

vi) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.65),

$MH^+$ = 241,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 - - 2,70 (2H, m), 3,70 (2H, t), 4,30 (1H, m), 9,40 (1H, s) (olej),

vii) 2,5-bis-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.124),

$M^+$ = 394,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,69 (4H, m), 3,70 (4H, t), 4,30 (2H, m),

teplota topenia: 88 - 91 °C,

viii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-(4-,4-difluórbut-3--enylsulfinyl)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.134),

$M^+$ = 378,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),

teplota topenia: 45 - 47 °C.

Uvedeným všeobecným postupom, ale pri použití príslušného počtu ekvivalentov magnéziummonoperoxyftalátu ako oxidačného činidla sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:

ix) 5-bróm-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.2),

$MH^+$ = 319,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 - - 2,70 (2H, m), 3,65 (2H, t), 4,30 (1H, m) (olej),

x) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-terc.butyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.4),

$MH^+$ = 297,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,55 (9H, s), 2,60 - 2,70 (2H, m), 3,65 (2H, t), 4,30 (1H, m),

teplota topenia: 37 °C,

xi) 5-cyklopropyl-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-1,3,4--tiadiazol (zlúčenina XIII.7),

$MH^+$ = 281,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),

xii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-trifluórmetyl-1,3,4--tiadiazol (zlúčenina XIII.15),

M-$SO_2H^+$ = 243,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 - - 2,75 (2H, m), 3,75 (2H, t), 4,20 - 4,40 (1H, m), (gumovitý produkt),

xiii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-izopropyl-1,3,4--tiadiazol (zlúčenina XIII.17),

$M^+$ = 283,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),

teplota topenia: 43 °C,
xiv) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-etyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.28),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-etyl-1,3,4-tiadiazol (zlúčenina XIII.29),
$M^+ = 269$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad XIII.4
Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-metoxy-1,3,4-tiadiazolu (zlúčenina XIII.101) zo zlúčeniy XIII.1.

K suspenzii hydridu sodného (0,030 g) v toluéne (3 cm$^3$) sa za miešania pridá metanol (0,022 g), čo spôsobí kypenie zmesi. Po 10 minútovom miešaní sa pridá zlúčenina XIII.1 (0,20 g) a reakčná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 18 hodín. Reakčná zmes sa potom analyzuje plynovou chromatografiou, následne sa pridá ďalší podiel hydridu sodného a metanol až do času, keď sa uvedenou analýzou zistí úplná spotreba východiskovej látky. Reakčná zmes sa potom naleje do vody a vrstvy sa oddelia. Produkt sa extrahuje dietyléterom a spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa svetložltý olej. Prečistením stĺpcovou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou éteru a hexánu v objemovom pomere 3 : 17 sa izoluje zlúčenina XIII.101.
Výťažok: 0,069 g,
$M^+ = 238$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 - - 2,55 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,20 (3H, s), 4,30 (1H, m) (olej).

Príklad XIV.1
Tento príklad ilustruje prípravu 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1-metyltetrazolu (zlúčenina XIV.1).

Sodná soľ 5-merkapto-1-metyltetrazolu sa alkyluje 4-bróm-1,1-difluórbut-1-énom pri použití postupu podľa príkladu XIII.1, pričom sa získa zlúčenina XIV.1.
$M^+ = 206$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,53 (2H, m), 3,38 (2H, t), 3,92 (3H, s), 4,28 (1H, m) (olej).

Príklad XV.1
Tento príklad ilustruje prípravu 1-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-4-nitrobenzénu (zlúčenina XV.1).

4-Nitrotiofenol (0,5 g), uhličitan draselný (0,448 g), 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonát (0,846 g) a jodid draselný (0,388 g) sa za miešania zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom v acetóne (15 cm$^3$) celkove počas 6 hodín, pričom po uplynutí tohto času sa chromatografiou na tenkej vrstve nedokázal v reakčnej zmesi žiaden východiskový tozylát. Reakčná zmes sa potom naleje do vody a extrahuje troma podielmi etylacetátu. Spojené organické fázy sa trikrát premyjú 2 M hydroxidom sodným a nasýtenou vodnou soľankou, potom sa vysušia nad síranom horečnatým. Po odstránení rozpúšťadla odparením sa získa tmavožltý olej, ktorý sa prečistí okamžitou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina XV.1.
Výťažok: 0,474 g,
$M^+ = 245$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,42 (2H, m), 3,09 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,35 (2H, d), 8,14 (2H, d) (olej).

Príklad XVI.1
Tento príklad ilustruje prípravu 2-chlór-4-(4,4-difluórbut-3-enyltio)pyridínu (zlúčenina XVI.1).

K roztoku 4-amino-2-chlórpyridínu a bis-(4,4-difluórbut-3-enyl)disulfidu (1,9 g) v dichlórmetáne (20 cm$^3$) sa za miešania a pri teplote 0 °C pridá terc.butylnitrit (0,422 g) v dichlórmetáne (20 cm$^3$), pričom tento prídavok sa uskutoční po kvapkách. Reakčná zmes sa mieša počas 4 hodín, potom sa nechá v pokoji pri laboratórnej teplote počas 18 hodín. Pridá sa voda a produkt sa extrahuje etylacetátom. Spojené organické fázy sa premyjú nasýtenou soľankou, vysušia nad síranom horečnatým a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa oranžovohnedý gumovitý produkt. Chromatografiou na silikagéli (Sorbsil C30) pri použití elučnej sústavy tvorenej 4 % etylacetátom v hexáne sa izoluje zlúčenina XVI.1.
Výťažok: 0,134 g,
$M^+ = 235$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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).

Príklad XVI.2
Tento príklad ilustruje dvojstupňovú prípravu 4-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-2,3,5,6-tetrafluórpyridínu (zlúčenina XVI.2).

Stupeň 1
Príprava sodnej soli 2,3,5,6-tetrafluórpyridín-4-tiolu

4-Chlór-2,3,5,6-tetrafluórpyridín (2 g) a dihydrát hydrogénsulfidu sodného sa za miešania zahrievajú v izopropanole (40 cm$^3$) pri teplote varu pod spätným chladičom počas 3 hodín. Reakčná zmes sa potom mieša pri laboratórnej teplote počas 18 hodín. Vylúčený pevný podiel sa oddelí filtráciou, premyje dietyléterom a odstráni. Spojené organické roztoky sa odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa 2,3,5,6-tetrafluórpyridín-4-tiol vo forme sodnej soli (2,21 g), ktorá sa použije v druhom reakčnom stupni bez ďalšieho čistenia.

Stupeň 2
Príprava zlúčeniny XVI.2

Medziprodukt zo stupňa 1 (1,7 g), 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (1,99 g) a uhličitan draselný (1,53 g) sa miešajú a zahrievajú v acetóne (30 cm$^3$) pri teplote varu pod spätným chladičom počas 18 hodín. Anorganická zrazenina sa odstráni filtráciou a filtrát sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa tmavohnedý olej. Chromatografiou na silikagéli (Sorbsil C30) pri použití hexánu ako elučného činidla sa izoluje zlúčenina XVI.2.
Výťažok: 1,82 g,
$M^+ = 273$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné činidlo: delta: 2,3 - -2,42 (2H, m), 3,15 - 3,25 (2H, t), 4,15 - 4,34 (1H, m) (olej).

Postupom podľa stupňa 2 sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu. Alkylačným činidlom je 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én alebo 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonát.
i) 4-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-pyridín (zlúčenina XVI.5),
$M^+ = 201$,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 (2H, m), 3,04 (2H, t), 4,30 (1H, m), 7,11 (2H, d), 8,41 (2H, d) (olej),
zo 4-merkaptopyridínu,
ii) 4,4-difluórbut-3-enyl-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)pyridín-3-karboxylát (zlúčenina XVI.10),
$M^+ = 335$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),
z 2-merkaptopyridín-3-karboxylovej kyseliny, pričom sa použije jodid draselný na prevedenie dvoch ekvivalentov 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonátu na reaktívnejší 4-jód-1,1-difluórbut-1-én in situ v reakčnej zmesi,
iii) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-trifluórmetylpyridín (zlúčenina XVI.11),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,25 (1H, dd), 7,45 (1H, dd), 8,40 (1H, d) (olej),
z 2-merkapto-5-trifluórmetylpyridínu,
iv) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)pyridín (zlúčenina XVI.19),
$M^+ = 201$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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), 8,40 (1H, dd) (olej),
v) 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-nitropyridín (zlúčenina XVI.21),
$M^+ = 246$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 (2H, m), 3,30 (2H, t), 4,28 (1H, m), 7,30 (1H, d), 8,23 (1H, dd), 9,25 (1H, d) (olej),
z 2-merkapto-5-nitropyridínu.

Príklad XVI.3

Tento príklad uvádza všeobecný postup prípravy 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-substituovaných pyridínov. Táto metóda je ilustrovaná prípravou 5-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)pyridínu (zlúčenina XVI.13) z 2,5-dichlórpyridínu.

K roztoku 2,5-dichlórpyridínu (1,48 g) v dimetylformamide (20 $cm^3$) sa pridá dihydrát hydrogénsulfidu sodného (0,672 g), čo spôsobí zafarbenie zmesi do modra a potom po zahriatí na teplotu 100 °C do zelena. Reakčná zmes sa ďalej zahrieva počas 7 hodín, potom sa k zmesi pridá 4-bróm-1,1-difluórbut-1-én (1,71 g) a uhličitan draselný (1,38 g). Reakčná zmes sa potom zahrieva počas 2 hodín, a následne sa nechá vychladnúť. Reakčná zmes sa naleje do dietyléteru a 2 M kyseliny chlorovodíkovej a vrstvy sa oddelia. Vodná vrstva sa extrahuje éterom. Spojené organické fázy sa potom premyjú 2 M kyselinou chlorovodíkovou, vodou a soľankou (striedavo trikrát každým), vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Stĺpcovou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 2 % dietyléterom v hexáne sa izoluje zlúčenina XVI.13.
Výťažok: 0,805 g,
$M^+ = 235$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,15 (1H, dd), 7,45 (1H, dd), 8,40 (1H, d) (olej).

Pri použití uvedeného postupu sa pripraví nasledujúca zlúčenina podľa vynálezu:
i) 5-kyano-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)pyridín (zlúčenina XVI.15),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,25 (1H, dd), 7,70 (1H, dd), 8,65 (1H, d),
teplota topenia: 34 °C.

Príklad XVI.4

Tento príklad uvádza všeobecný postup pre prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-substituovaných pyridínov z 2-chlór-3-substituovaných pyridínov a 4,4-difluórbut-3-enylizotiouróniumhydrobromidu. Táto metóda je ilustrovaná prípravou 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-3-nitropyridínu (zlúčenina XVI. 24) z 2-chlór-3-nitropyridínu.

K roztoku hydroxidu sodného (0,6 g) vo vode (10 $cm^3$) sa pridá 4,4-difluórbut-3-enylizotiouróniumhydrobromid (1,24 g) a reakčná zmes sa intenzívne mieša pri laboratórnej teplote počas 20 minút. Pridá sa roztok 2-chlór-3-nitropyridínu (0,795 g) v dichlórmetáne (10 $cm^3$), potom sa k reakčnej zmesi pridá ešte tetra-n-butylamóniumbromid (katalyzátor). Reakčná zmes sa intenzívne mieša počas 3 hodín. Zmes sa potom zriedi a vrstvy sa oddelia. Organická vrstva sa premyje soľankou, vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa žltý olej. Stĺpcovou chromatografiou na silikagéli pri použití 15 % dietyléteru v hexáne sa izoluje zlúčenina XVI.24.
Výťažok: 0,847 g,
$M^+ = 246$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Pri použití uvedeného postupu sa pripraví nasledujúca zlúčenina podľa vynálezu:
i) 3-kyano-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)pyridím (zlúčenina XVI.8),
$M^+ = 226$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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).

Príklad XVI.5

Tento príklad ilustruje metódu vhodnú pre prípravu zlúčenín podľa vynálezu, pri ktorej sa atóm síry 4,4-difluórbut-3-enyltio-substituenta zodpovedajúci neoxidovanej zlúčenine (pripravenej postupmi podľa predchádzajúcich príkladov) oxiduje na sulfoxid (sulfinyl) alebo sulfón (sulfonyl).

Príprava zlúčeniny XVI.3 zo zlúčeniny XVI.2 pri použití jedného ekvivalentu oxidačného činidla.

Zlúčenina XVI.2 (0,8 + 8 g) sa ochladí na teplotu 0 °C v dichlórmetáne (30 $cm^3$) a pridá sa kyselina 3-chlórperbenzoová (0,99 g) v priebehu piatich minút. Zmes sa potom mieša pri laboratórnej teplote počas 6 hodín, následne sa nechá v pokoji počas 40 hodín. Reakčná zmes sa naleje do nasýteného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a produkt sa extrahuje dichlórmetánom. Organická vrstva sa premyje vodou a vysuší nad síranom horečnatým. Po odparení rozpúšťadla pri zníženom tlaku sa získa žltý olej, ktorý sa chromatografuje na silikagéli (Sorbsil C30) pri použití elučnej sústavy tvorenej 15 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje 4-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-2,3,5,6-tetrafluórpyridín.
Výťažok: 0,711 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 - 2,8 (2H, m), 3,15 - 3,3 (1H, m), 3,5 - 3,65 (1H, m), 4,2 - 4,4 (olej).

Príprava 5-kyano-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)pyridínu (zlúčenina XVI.16) zo zlúčeniny XVI.15 pri použití dvoch ekvivalentov oxidačného činidla.

K roztoku zlúčeniny XVI.15 (1,03 g) v dichlórmetáne (30 $cm^3$) sa pri teplote 0 °C za miešania po častiach pridá kyselina 3-chlórperbenzoová (3,14 g, 50 % sušiny). Reakčná zmes sa potom nechá zahriať na laboratórnu teplotu a sa pri tejto teplote mieša počas 4 hodín. Reakčná zmes sa naleje do 2 M vodného roztoku hydroxidu sodného a vrstvy sa oddelia. Vodná vrstva sa extrahuje dichlórmetánom a spojené organické vrstvy sa vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa žltý olej, ktorý v priebehu státia kryštalizuje. Stĺpcovou chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 3 : 7 sa izoluje zlúčenina XVI.16.
Výťažok: 0,785 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,25 (1H, dd), 7,70 (1H, dd), 8,65 (1H, d),
teplota topenia: 34 °C.

Pri použití uvedeného postupu sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 4-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)pyridín (zlúčenina XVI. 6),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,25 (1H, m), 7,80 (2H, d), 8,95 (2H, d) (olej),
ii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-trifluórmetylpyridín (zlúčenina XVI.12),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 3,50 (2H, t), 4,25 (1H, m), 8,25 (2H, d), 9,00 (1H, šir.s),
teplota topenia: 60 °C,
iii) 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)pyridín (zlúčenina XVI. 20),
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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), 8,75 (1H, d) (olej).

Príklad XVII.1

Tento príklad ilustruje dvojstupňovou prípravu 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-6-metylpyridazínu (zlúčenina XVII. 1).

Stupeň 1
Príprava 3-merkapto-6-metylpyridazínu

3-Chlór-6-metylpyridazín (5 g) a tiomočovina (2,96 g) sa za miešania zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom v etanole (50 $cm^3$) počas 7,5 hodiny. Reakčná zmes sa ochladí a odloží na 18 hodín. Vylúčená pevná zrazenina sa odfiltruje a premyje dietyléterom, pričom sa izoluje 3-merkapto-6-metylpyridazín, ktorý sa použije v nasledujúcom reakčnom stupni bez ďalšieho čistenia.
Výťažok: 2,3 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 (3H, s), 7,30 (1H, d), 7,63 (1H, d), 14,5 - 14,7 (1H, šir.s).

Stupeň 2
Príprava zlúčeniny XVII.1

Zmes produktu zo stupňa 1 (0,337 g), 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonátu (0,70 g), jodidu draselného (0,444 g) a uhličitanu draselného (0,369 g) sa mieša a zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom v acetóne (20 $cm^3$) počas 11 hodín. Anorganický podiel sa odstráni filtráciou a filtrát sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Chromatografiou tohto produktu na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 1 : 4 sa izoluje zlúčenina XVII.1.
Výťažok: 0,15 g,
$M^+ = 216$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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, d) (olej).

Pri použití uvedeného postupu podľa stupňov 1 a 2 a zodpovedajúcich medziproduktov sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu.
i) 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-6-chlórpyridazín (zlúčenina XVII.2),
$M^+ = 236$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 3,39 (2H, t), 4,20 - 4,40 (1H, m), 7,27 (2H, s) (olej),
z 3,6-dichlórpyridazínu,
ii) 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-6-metoxypyridazín (zlúčenina XVII.3),
$M^+ = 232$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),
teplota topenia: 39,3 - 40,1 °C (pevný produkt),
z 3-chlór-6-metoxypyridazínu,
iii) 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-6-fenylpyridazín (zlúčenina XVII.4),
$M^+ = 278$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,54 (2H, m), 3,46 (2H, t), 4,25 - 4,42 (1H, m), 7,39 (1H, d), 7,51 (3H, m), 7,69 (1H, d), 8,05 (2H, m),
teplota topenia: 91,7 - 92,1 °C (pevný produkt),
z 3-chlór-6-fenylpyridazínu,
iv) 1-(4,4-difluórbut-3-enyltio)ftalazín (zlúčenina XVII.7),
$M^+ = 252$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: ($CDCl_3$) 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)-ftalazíntiónu pri použití postupu podľa stupňa 2 uvedeného postupu.

Príklad XVII.2

Tento príklad ilustruje prípravu zlúčenín XVII.5 a XVII.6 zo zlúčeniny XVII.4.

Zlúčenina XVII.4 sa mieša pri laboratórnej teplote (0,5 g) v izopropanole (20 $cm^3$), následne sa pridá hexahydrát kyseliny magnéziummonoperoxyftalovej (0,89 g v 10 $cm^3$ vody). Zmes sa potom mieša pri laboratórnej teplote počas 20 hodín. Vylúčený pevný produkt sa odfiltruje a premyje vodou. Filtrát sa naleje do nasýteného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a ďalší produkt sa extrahuje etylacetátom. Spojené organické vrstvy sa premyjú nasýtenou soľankou a vysušia nad síranom horečnatým. Po odparení rozpúšťadla pri zníženom tlaku sa získa belavý pevný produkt, ktorý sa pridá k prvému vylúčenému produktu a spojený produkt sa chromatografuje na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 30 % etylacetátom v hexáne. Prvým izolovaným produktom je 3-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-6-fenylpyridazín (zlúčenina XVII.6).
Výťažok: 0,2 g,
$M^+ = 310$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,60 (2H, m), 3,75 (2H, t), 4,20 - 4,40 (1H, m), 7,60 (3H, m), 8,11 (1H, d), 8,15 (2H, m), 8,22 (1H, d),
teplota topenia: 141,7 - 144,3 °C (pevný produkt).

Ďalšou elúciou sa získa 3-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-6-fenylpyridazín (zlúčenina XVII.5).
Výťažok: 0,25 g,
$M^+ = 294$,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 a 2,65 (2H, m), 3,20 - 3,40 (2H, m), 4,18 - 4,32 (1H, m), 7,59 (3H, m), 8,11 (1H, d), 8,15 (2H, m), 8,2 (1H, d), teplota topenia: 133 - 134 °C.

Príklad XVIII.1

Tento príklad ilustruje trojstupňovú prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)chinoxalínu (zlúčenina XVIII.1).

Stupeň 1

Príprava chinoxalín-2-tiónu

2-Chinoxalinol (10 g), sulfid fosforečný (16,72 g) a pyridín (200 cm$^3$) sa za miešania zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom počas 7 hodín. Reakčná zmes sa potom nechá vychladnúť a podstatný podiel pyridínu sa odstráni odparením pri zníženom tlaku. Zvyšok po odparení sa rozdelí medzi etylacetát a vodu a organická vrstva sa oddelí. Vodná vrstva sa extrahuje troma ďalšími podielmi etylacetátu a spojené organické fázy sa premyjú nasýtenou vodnou soľankou, vysušia nad síranom horečnatým a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olejovitý pevný produkt, ktorý sa rozotrie s horúcim etylacetátom a hexánom v objemovom pomere 1 : 1 s cieľom rozpustiť produkt a získať nerozpustený zvyšok. Rozpúšťadlo sa odstráni pri zníženom tlaku, pričom sa získa oranžový pevný produkt, jeho časť sa použije v nasledujúcom stupni 2 bez ďalšieho čistenia.

Stupeň 2

Príprava 2-(4-bróm-4,4-difluórbutyltio)chinoxalínu

Zmes produktu zo stupňa 1 (1 g) 4-bróm-4,4-difluórbutylmetánsulfonátu (1,65 g) a uhličitanu draselného (0,852 g) sa miešajú v acetóne (30 cm$^3$) pri laboratórnej teplote počas 7 hodín. Anorganické podiely sa odstránia filtráciou a filtrát sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 1 : 4 sa izoluje 2-(4-bróm-4,4-difluórbutyltio)chinoxalín.

Výťažok: 1,375 g,

$M^+ = 332$,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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), 8,60 (1H, s) (olej).

Stupeň 3

Príprava zlúčeniny XVIII.1

1,8-Diazabicyklo/5.4.0/undec-7-én (DBU) (1,14 cm$^3$) a produkt zo stupňa 2 (1,275 g) sa za miešania v toluéne (30 cm$^3$) zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom počas 5 hodín. Zmes sa ochladí, k reakčnej zmesi sa pridá prebytok etylacetátu a 2 M vodného roztoku kyseliny chlorovodíkovej, a organická fáza sa oddelí. Vodná fáza sa extrahuje etylacetátom a spojené organické fázy sa premyjú nasýtenou soľankou, vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej etylacetátom a hexánom v objemovom pomere 1 : 4 sa izoluje zlúčenina XVIII.1.

Výťažok: 0,65 g,

$M^+ = 252$,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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), 8,60 (1H, s) (olej).

Pri použití postupu podľa stupňov 2 a 3 a zodpovedajúceho medziproduktu sa pripraví nasledujúca zlúčenina podľa vynálezu:

i) 6-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)chinoxalín (zlúčenina XVIII.4),

$M^+ = 286$,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),

zo 6-chlórchinoxalín-2-tiónu cez 2-(4-bróm-4,4-difluórbutyltio)-6-chlórchinoxalín,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad XVIII.2

Tento príklad ilustruje dvojstupňovú prípravu 2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)pyrazínu (zlúčenina XVIII.7).

Stupeň 1

Príprava 2-merkaptopyrazínu

2-Chlórpyrazín (5 g) a tiomočovina (3,32 g) sa za miešania v etanole (50 cm$^3$) zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom počas 8 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí a etanol sa odstráni odparením pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý gumovitý produkt (8,31 g), ktorý sa mieša s 2 M vodným roztokom hydroxidu sodného (50 cm$^3$) počas 16 hodín. Vylúčený pevný podiel sa odfiltruje a premyje vodou a acetónom a vysuší za vákua. Tým sa získa žltý pevný produkt.

Výťažok: 0,72 g,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 7,69 (1H, d), 7,89 (1H, d), 8,6 (1H, s).

Tento produkt sa použije v druhom stupni bez ďalšieho čistenia.

Stupeň 2

Príprava zlúčeniny XVIII.7

Produkt zo stupňa 1 (0,213 g), 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonát (0,5 g), uhličitan draselný (0,263 g) a jodid draselný (0,317 g) sa zmiešajú v acetóne (10 cm$^3$) a zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom, potom sa reakčná zmes nechá cez víkend vychladnúť. Vylúčená zrazenina sa odstráni filtráciou a filtrát sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 1 : 4 sa izoluje zlúčenina XVIII.7.

Výťažok: 0,3 g,

$M^+ = 202$,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad XVIII.3

Tento príklad ilustruje dvojstupňovú prípravu 3-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)pyrazínu (zlúčenina XVIII.10).

Stupeň 1

Príprava 2-chlór-3-merkaptopyrazínu a 2,3-dimerkaptopyrazínu

2,3-Dichlórpyrazín (1 g) a dihydrát hydrogénsulfidu sodného (2,5 g) sa zmieša v izopropanole (20 cm$^3$) a získaná zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas jednej hodiny. Reakčná zmes sa potom ochladí a nechá v pokoji počas 36 hodín. Vylúčený žltý pevný produkt sa izoluje filtráciou, premyje dietyléterom a vysuší za vákua. Filtrát sa vyleje. Pevný podiel sa rozpustí v horúcom etanole, pričom sa po ochladení vylúči malé množstvo hydrogénsulfidu sodného, ktoré sa odstráni filtráciou. Zostá-

vajúci etanolový roztok sa zriedi dietyléterom, pričom sa vylúči žltá zrazenina, ktorá bola identifikovaná ako dvojsodná soľ 2,3-dimerkaptopyrazínu.
Výťažok: 0,3 g,
$MH^+$(FAB) = 188,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: (DMSO-$d_6$) delta: 7,35 (1H, d), 7,50 (1H, d).

Odparením materského lúhu sa získa žltý pevný podiel, ktorý sa identifikoval ako sodná soľ 2-chlór-3-merkaptopyrazínu.
Výťažok: 0,8 g,
$M^+$(FAB) = 145,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: (DMSO-$d_6$) delta: 7,35 (1H, d), 7,80 (1H, d).

Stupeň 2
Príprava 3-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)pyrazínu

Monotiolátový produkt zo stupňa 1 (0,8 g), 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonát (1,24 g) a uhličitan draselný (0,655 g) sa zmiešajú v acetóne (25 $cm^3$) obsahujúcim dimetylformamid (5 $cm^3$) a táto zmes sa zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 15 hodín, následne sa nechá vychladnúť. Vylúčená zrazenina sa odstráni filtráciou a filtrát sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a etylacetátu v objemovom pomere 9 : 5 sa izoluje zlúčenina XVIII.10.
Výťažok: 0,45 g,
$M^+$ = 236,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,41 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,20 - 4,40 (1H, m), 8,05 (1H, d), 8,30 (1H, d) (olej).

Tento produkt obsahuje podľa výsledkov analýzy uskutočnenej plynovou chromatografiou 5 % zlúčeniny XVIII.13 ako nečistoty.

Zlúčenina XVIII.13 sa získa v čistom stave spracovaním bis-tiolovaného produktu zo stupňa 1 uvedeného príkladu s dvoma ekvivalentmi 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonátu pri rovnakých podmienkach, ako boli uvedené v stupni 2 tohto príkladu. Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou hexánu a etylacetátu v objemovom pomere 4 : 1 sa izoluje 2,3-bis-(4,4-difluórbut-3-enyltio)pyrazín.
$M^+$ = 324,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,40 (4H, m), 3,22 (4H, t), 4,20 - 4,40 (2H, m), 8,07 (2H, s) (olej).

Pri použití uvedeného postupu sa pripraví nasledujúca zlúčenina podľa vynálezu:
i) 6-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enyltio)pyrazín (zlúčenina XVIII. 14),
$M^+$ = 236,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,42 (2H, m), 3,21 (2H, t), 4,20 - 4,40 (1H, m), 8,20 (1H, s), 8,35 (1H, s) (olej),
z 2,6-dichlórpyrazínu.

Príklad XVIII.4

Tento príklad ilustruje prípravu zlúčenín XVIII.2 a XVIII.3 zo zlúčeniny XVIII.1.

Zlúčenina XVIII.1 (0,25 g) sa mieša pri laboratórnej teplote v etanole (10 $cm^3$), potom sa počas 5 minút pridá hexahydrát kyseliny magnéziummonoperoxyftalovej (0,589 g v 5 $cm^3$ vody). Po 30 minútach sa zmes zahrieva pri teplote 70 °C počas jednej hodiny. Reakčná zmes sa ochladí, naleje do nasýteného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a produkty sa extrahujú etylacetátom. Organická vrstva sa premyje vodou a vysuší nad síranom horečnatým. Po odparení rozpúšťadla pri zníženom tlaku sa získa belavý pevný produkt (0,15 g), ktorý sa chromatografuje sa silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 10 % etylacetátom v hexáne. Hlavným izolovaným produktom je 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)chinoxalín (zlúčenina XVIII.3).
Výťažok: 0,1 g,
teplota topenia: 86,5 - 87,5 °C,
$M^+$ = 284,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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).

Pomocou analýzy uskutočnenej chromatografiou na tenkej vrstve bola v surovom reakčnom produkte preukázaná prítomnosť látky s nižším $R_f$, ktorou je 2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)chinoxalín (zlúčenina XVIII.2, pričom však táto látka nebola izolovaná v čistom stave.

Pri použití uvedeného postupu boli pripravené nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 6-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)pyrazín (zlúčenina XVIII.15),
$M^+$ = 253,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
zo zlúčeniny XVIII.14,
ii) 6-chlór-2-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)pyrazín (zlúčenina XVIII.16),
$M^+$ = 268,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
zo zlúčeniny XVIII.14.

Príklad XIX.1

Tento príklad ilustruje trojstupňovú prípravu 4-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,2,3-benzotriazínu (zlúčenina XIX. 1).

Stupeň 1
Príprava 4-merkapto-1,2,3-benzotriazínu

2-Aminobenzonitril (5 g) sa mieša v pyridíne (30 $cm^3$), potom sa pridá trietylamín (6 $cm^3$) a získanou zmesou sa nechá prebublávať sírovodík počas 4 hodín. Zmes sa potom naleje do vody (20 $cm^3$) a olej, ktorý sa vylúči po pretrepaní, sa oddelí a vysuší azeotropnou destiláciou s etanolom a toluénom. Tým sa získa žltý pevný produkt (2-aminotiobenzamid, 3 g), ktorý sa mieša v 2 M kyseline chlorovodíkovej (30 $cm^3$) pri teplote 0 °C. Potom sa po kvapkách pridá dusitan sodný (1,65 g) vo vode (10 $cm^3$) a reakčná zmes sa mieša za chladu počas jednej hodiny, následne sa nechá zahriať na laboratórnu teplotu a mieša počas ďalšej jednej hodiny. Vylúčený pevný podiel sa odfiltruje, premyje vodou a vysuší premývaním dietyléterom, pričom sa získa hnedý pevný produkt.
Výťažok: 2,15 g.

Stupeň 2
Príprava 4-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,2,3-benzotriazín

Produkt zo stupňa 1 (1 g), 4-bróm-4,4-difluórbutylmetánsulfonát (1,65 g) a uhličitan draselný (0,852 g) sa miešajú v acetóne (30 $cm^3$) pri laboratórnej teplote počas 36 hodín. Anorganické podiely sa odstránia filtráciou a filtrát sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu sa izolujú dva žlté oleje (asi 0,5 g). Prvý eluovaný olej sa identifikoval ako N-

-alkylovaný produkt a produkt eluovaný ako druhý je požadovaný S-alkylovaný medziprodukt, t. j. 4-(4-bróm-4,4-difluórbutyltio)-1,2,3-benzotriazín.
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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
Príprava zlúčeniny XIX.1

1,8-Diazabicyklo/5.4.0/undec-7-én (DBU) (0,45 cm$^3$) a produkt zo stupňa 2 (0,5 g) sa miešajú v toluéne (15 cm$^3$) a zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom počas 6 hodín. Reakčná zmes sa ochladí, potom sa pridá prebytok etylacetátu a 2 M vodný roztok kyseliny chlorovodíkovej a organické fázy sa oddelia. Vodná fáza sa extrahuje etylacetátom a spojené organické fázy sa premyjú nasýtenou soľankou, vysušia nad bezvodým síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa žltý olej. Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu sa izoluje zlúčenina XIX.1.
Výťažok: 0,25 g,
$MH^+ = 254$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad XX.1

V rámci tohto príkladu sú opísané dve metódy (A a B) prípravy merkapto-1,2,4-triazínov potrebných ako medziprodukty pre prípravu zlúčenín podľa vynálezu.

Metóda A

Všeobecná syntéza 3-merkapto-1,2,4-triazínov spočíva v reakcii tiosemikarbazidov s 1,2-di-karbonylovou zlúčeninou. Tento reakčný mechanizmus je ilustrovaný prípravou 3-merkapto-5-metyl-1,2,4-triazínu.

K suspenzii tiosemikarbazidu (8 g) vo vode (100 cm$^3$) sa pridá roztok hydrogenuhličitanu sodného (8 g) vo vode (100 cm$^3$). Získaný roztok sa ochladí na teplotu nižšiu ako 5 °C a k tomuto roztoku sa pridá aldehyd kyseliny pyrohroznovej (40 % (hmotn.) roztok vo vode, 20 cm$^3$). Získaný roztok sa udržiava pri teplote 5 °C počas 18 hodín, potom sa premyje chloroformom (10 x 50 cm$^3$). Hodnota pH vodnej vrstvy sa nastaví na 2 koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Výsledná zrazenina sa odfiltruje, premyje veľkým množstvom vody a vysuší, pričom sa získa oranžový pevný produkt, ktorým je 3-merkapto-5-metyl-1,2,4-triazín, ktorý sa použije v nasledujúcich reakčných stupňoch bez ďalšieho čistenia.

Uvedeným postupom sa pripravia nasledujúce medziproduktové merkaptotriazíny. V niektorých prípadoch sa ako rozpúšťadlo môže použiť etanol namiesto vody. Východiskové látky sú komerčne dostupnými zlúčeninami.
i) 3-merkapto-1,2,4-triazín z glyoxálu,
ii) 3-merkapto-5-propyl-6-metyl-1,2,4-triazín z hexán-2,3-diónu,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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-metyl-1,2,4-triazín z 1-fenylpropán-1,2-diónu.

Metóda B

Alternatívna metóda na prípravu merkapto-1,2,4-triazínov zahŕňa reakciu zodpovedajúceho hydroxytriazínu (ktorý môže existovať v rôznych tautomérnych formách) s tiolačným činidlom, akým je sulfid fosforečný. Tento reakčný mechanizmus je ilustrovaný prípravou 1,2,4-triazín-3,5-(2H,4H)-ditiónu z 1,2,4-triazín-3,5-diónu (6-azauracil).

6-Azauracil (2H), sulfid fosforečný (15,72 g) a pyridín sa (50 cm$^3$) zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom počas 56 hodín. Reakčná zmes sa potom nechá vychladnúť a podstatný podiel pyridínu sa odstráni odparením pri zníženom tlaku. Zvyšok sa rozmieša s dietyléterom a vodou a organická vrstva sa oddelí. Vodná vrstva sa extrahuje troma ďalšími podielmi dietyléteru a spojené organické fázy sa premyjú nasýtenou vodnou soľankou, vysušia nad síranom horečnatým a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej, ktorý sa chromatografuje na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 1 : 5. Izoluje sa oranžový pevný produkt, ktorý sa použije bez ďalšieho čistenia.
Výťažok: 1 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: (DMSO-$d_6$) delta: 7,95 (1H, s), 13,8 - 14,1 (1H, šir.s), 14,3 - 14,6 (1H, šir.s).

V podstate rovnakým postupom sa pripraví 3-merkapto-1,2,4-benzotriazín z 3-hydroxy-1,2,4-benzotriazínu a 6-metyl-1,2,3-triazín-5(4H)-tio zo 6-metyl-1,2,3-5(4H)-ónu.

Príklad XX.2

Tento príklad ilustruje prípravu zlúčenín podľa vynálezu, ktoré obsahujú 1,2,4-triazín substituovaný 4,4-difluórbut-3-enyltio-skupinou v polohe 3, 5 alebo 6, zo zodpovedajúcim spôsobom substituovaného merkaptotriazínu a príslušného difluórbut-1-énového alkylačného činidla. Tento reakčný mechanizmus je demonštrovaný nasledujúcou prípravou 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-hydroxy-1,2,4-triazínu (zlúčenina XX.227) zo 6-aza-2-tiouracilu a 4,4-difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonátu.

4,4-Difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsulfonát (1,5 g) a jodid draselný (0,95 g) sa miešajú v etanole (5 cm$^3$) a zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom počas troch hodín, potom sa reakčná zmes nechá vychladnúť. V tejto časti postupu sa východisková látka prevádza na chemicky reaktívnejšie a tio-selektívne alkylačné činidlo, ktorým je 4-jód-1,1-difluór-1-én. Potom sa pridá 6-aza-2-tiouracil (0,744 g) vo forme 1 M vodného roztoku hydroxidu sodného (5,73 cm$^3$) a reakčná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 70 hodín. Reakčná zmes sa potom spracuje pridaním prebytku 1 M vodného roztoku hydroxidu sodného a etylacetátu. Etylacetátová vrstva sa oddelí a vodná vrstva sa premyje ďalším podielom etylacetátu. Tieto extrakty sa vylejú. Vodná vrstva sa potom okyslí na pH 4 2 M vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej. Produkt sa extrahuje etylacetátom (3 podiely) a tieto spojené organické vrstvy sa premyjú vodou a nasýtenou vodnou soľankou a vysušia nad síranom horečnatým. Produkt sa izoluje z roztoku odparením pri zníženom tlaku, pričom sa získa krémovo sfarbený pevný produkt. Časť tohto produktu sa opäť rozpustí v horúcom etylacetáte a určité malé množstvo nerozpusteného podielu sa odstráni filtráciou. Zlúčenina XX.227 sa izoluje z roztoku odparením.
Výťažok: 0,659 g,
teplota topenia: 102 - 103 °C.
$M^+ = 219$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: (DMSO-$d_6$) delta: 2,41 (2H, m), 3,25 (2H, t), 4,55 - 4,75 (1H, m), 7,69 a 7,79 (celkom 1H, s, tautomérne protóny).

Zlúčenina XX.247 sa pripraví podobne nasledujúcim spôsobom.

6-Metyl-1,2,3-triazín-5(4H)-tión (0,5 g), 4-bróm-1,1--difluórbut-1-én (0,673 g) a uhličitan draselný (0,543 g) sa miešajú spoločne v acetóne (5 $cm^3$) počas 60 hodín pri laboratórnej teplote. Anorganický podiel sa odfiltruje a premyje acetónom. Zo spojených acetónových roztokov sa odstráni rozpúšťadlo odparením pri zníženom tlaku a zostávajúci hnedý gumovitý produkt sa chromatografuje na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 20 % etylacetátom v hexáne, pričom sa izoluje 5-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-6-metyl-1,2,4-triazín (zlúčenina XX.247).
Výťažok: 0,075 g,
$M^+ = 217$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad XX.3

V prípade, že je merkaptotriazín celkom rozpustný v acetóne a nenesie žiadne ďalšie potencionálne interferujúce nukleofilné skupiny, potom sa môže použiť alternatívny postup spôsobu opísaného v príklade XX.2. Tento postup je ilustrovaný nasledujúcou prípravou 3,5-bis-(4,4-difluórbut--3-enyltio)-1,2,4-triazínu (zlúčenina XX.231) z 1,2,4-triazín-3,5-(2H,4H)-ditiónu a 4,4-difluór-3-butenyl-4-metylbenzénsulfonátu.

1,2,4-Triazín-3,5-(2H,4H)-ditión (1 g), 4,4-difluórbut--3-enyl-4-metylbenzénsulfonát (3,6 g), jodid draselný (1,14 g) a uhličitan draselný (0,952 g) sa za miešania zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom v acetóne (20 $cm^3$) počas 7 hodín. Získaný roztok sa ochladí a prefiltruje s cieľom odstrániť pevný podiel. Filtrát a ďalšie acetónové premývacie kvapaliny pevných podielov sa spoja a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej. Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 15 : 85 sa izoluje zlúčenina XX.231 vo forme oranžového oleja.
Výťažok: 1 g,
$M^+ = 324$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 - - 2,55 (4H, m), 3,25 (4H, m), 4,15 - 4,40 (2H, m), 8,70 (1H, s).

Príklad XX.4

Tento príklad ilustruje všeobecný postup pre dvojstupňovú prípravu zlúčenín podľa vynálezu reakciou merkaptosubstituovaného 1,2,4-triazínu s 4-bróm-4,4-difluórbutylmetánsulfonátom a následnou dehydrobromáciou výsledného medziproduktu, ako je to ilustrované prípravou 3--(4,4-difluórbut-3-enyl-tio)-5-fenyl-6-metyl-1,2,4-triazínu (zlúčenina XX.4).

Stupeň 1

3-(4-Bróm-4,4-difluórbutyltio)-5-fenyl-6-metyl-1,2,4-triazínu

Zmes 4-bróm-4,4-difluórbutylmetánsulfonátu (0,7 g), 3-merkapro-5-fenyl-6-metyl-1,2,4-triazínu (0,5 g) a uhličitanu draselného (0,7 g) sa za miešania zahrievajú v acetóne (20 $cm^3$) pri teplote varu pod spätným chladičom počas 14 hodín. Anorganické pevné podiely sa odstránia filtráciou a filtrát sa odparí pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý olej (1,058 g). Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 1 : 4 sa izoluje oranžový olej (0,567 g). Tento olej sa za miešania zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom v kyseline trifluóroctovej (3 $cm^3$) počas 6 hodín s cieľom recyklizácie časti produktu, ktorý podstúpil čiastočnú hydrolýzu a otvorenia kruhu. Produkt sa izoluje odparením rozpúšťadla pri zníženom tlaku a chromatografiou na silikagéli, pričom sa izoluje 3-(4-bróm-4,4-difluórbutyltio)-5-fenyl-6-metyl-1,2,4-triazín.
Výťažok: 0,509 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,12 - - 2,24 (2H, m), 2,48 - 2,68 (2H, m), 2,78 (3H, s), 3,36 (2H, t), 7,50 - 7,58 (3H, m), 7,67 - 7,74 (2H, m) (olej).

Stupeň 2

3-(4,4-Difluórbut-3-enyltio)-5-fenyl-6-metyl-1,2,4-triazín

K roztoku produktu zo stupňa 1 (0,5 g) v toluéne (10 $cm^3$) sa za miešania po kvapkách pridá 1,8-diazabicyklo/5.4.0/undec-7-énu (DBU) (1 $cm^3$). Získaná zmes sa udržiava pri laboratórnej teplote počas 20 hodín, potom sa k zmesi pridá prebytok etylacetátu a nasýteného vodného roztoku chloridu amónneho a organická fáza sa oddelí. Vodná fáza sa extrahuje etylacetátom a spojené organické fázy sa premyjú nasýteným vodným roztokom chloridu amónneho, vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa oranžový olej (0,43 g). Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 1 : 4 sa izoluje zlúčenina XX.4.
Výťažok: 0,281 g,
$M^+ = 293$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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).

Príklad XX.5

Tento príklad ilustruje postup vhodný pre prípravu zlúčenín podľa vynálezu nesúcich alkoxy- alebo substituovanú alkoxyskupinu v polohe 5 triazínového kruhu zo zlúčeniny nesúcej alkenyltioskupinu v polohách 3 a 5. Tento reakčný mechanizmus je demonštrovaný prípravou 3-(4,4-difluór--but-3-enyltio)-5-metoxy-1,2,4-triazínu (zlúčenina XX.221) zo zlúčeniny XX.231.

Zlúčenina XX.231 (0,5 g) sa mieša počas jednej hodiny s metoxidom sodným (0,083 g) v metanole (15 $cm^3$) pri laboratórnej teplote. Rozpúšťadlo sa potom odstráni odparením pri zníženom tlaku a zvyšok sa chromatografuje na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 15 : 85, pričom sa izoluje zlúčenina XX.221.
Výťažok: 0,12 g,
$M^+ = 233$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,50 (2H, m), 3,29 (2H, t), 4,02 (3H, s), 4,22 - 4,42 (1H, m), 8,55 (1H, s).

Zlúčenina sa izoluje ako jediný izomér, ktorého charakter 5-metoxy-zlúčeniny bol potvrdený nukleárnou magnetickorezonančnou spektroskopiou.

Pri použití uvedeného postupu a príslušného alkoxidu v zodpovedajúcom alkohole ako rozpúšťadle sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-(1-metyletoxy)-1,2,4-triazín (zlúčenina XX.205),
$M^+ = 261$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),
ii) 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-etoxy-1,2,4-triazín (zlúčenina XX.218),
$M^+ = 247$,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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).

Príklad XX.6

Tento príklad ilustruje dvojstupňovú metódu na prípravu zlúčenín XX.52 a XX.116 vo forme zmesi v pomere 1 : 1.

Stupeň 1

3-(4-Bróm-4,4-difluórbutyltio)-5-metyl-1,2,4-triazín a 3-(4--bróm-4,4-difluórbutyltio)-6-metyl-1,2,4-triazín

4-Bróm-4,4-difluórbutylmetánsulfonát (1 g) a tiosemikarbazid (0,475 g) sa zmiešajú a zahrievajú v etanole (20 cm$^3$) pri teplote varu pod spätným chladičom počas 5 hodín. Po uplynutí tohto času analýza vzorky reakčnej zmesi uskutočnená plynovou chromatografiou ukazuje, že sa spotreboval všetok metánsulfonát. Reakčná zmes sa potom nechá vychladnúť a k zmesi sa pridá voda (3 cm$^3$) a hydrogenuhličitan sodný (1 g) (šum v reakčnej zmesi). Potom sa pridá 40 % (hmotn.) roztok aldehydu kyseliny pyrohroznovej (1 cm$^3$) a zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 4 hodín. Po uplynutí tohto času analýza vzorky reakčnej zmesi uskutočnená chromatografiou na tenkej vrstve ukazuje, že došlo k vytvoreniu produktu. Tento produkt sa extrahuje etylacetátom sa organická vrstva sa vysuší nad síranom horečnatým, prefiltruje a odparí, pričom sa získa olej. Tento medziprodukt sa prečistí chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 1 : 4, pričom sa izoluje žltý olej.

Výťažok: 0,464 g,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,08 - - 2,20 (2H, m), 2,48 - 2,62 (2H, m), 2,52 a 2,66 (celkom 3H, ea s), 3,28 - 3,38 (2H, m), 8,28 a 8,84 (celkom 1H, ea s),čo ukazuje, že ide približne o zmes 1 : 1, 5- a 6-metylizoméru.

Stupeň 2

3-(4,4-Difluórbut-3-enyltio)-5-metyl-1,2,4-triazín a 3-(4,4--difluórbut-3-enyltio)-6-metyl-1,2,4-triazín

Zmes produktov zo stupňa 1 (0,46 g) sa dehydrobrómuje pri použití DBU pri postupe, ktorý je analogický s postupom podľa stupňa 2 príklad XX.4 a produkt (0,253 g) sa prečistí chromatografiou na silikagéli pri použití dichlórmetánu ako elučného činidla. Pri týchto podmienkach nedošlo k oddeleniu 5- a 6-dimetylizoméru, pričom sa získalo 0,232 g žltého oleja.

$M^+$ = 217,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,44 - - 2,54 (2H, m), 2,50 a 2,66 (celkom 3H, ea s), 3,26 - 3,34 (2H, m), 4,22 - 4,40 (1H, m), 8,28 a 8,82 (celkom 1H, ea s), čo ukazuje, že ide o zmes zlúčeniny XX.52 a zlúčeniny XX.116 v pomere 1 : 1.

Zlúčenina XX.251 podľa vynálezu sa pripraví pri použití uvedeného postupu, pričom sa však v stupni 1 použije namiesto aldehydu kyseliny pyrohroznovej cyklohexán--1,2-dión.

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,86 - - 1,98 (4H, m), 2,42 - 2,54 (2H, m), 2,84 - 2,92 (2H, m), 3,04 - 3,12 (2H, m), 3,28 (2H, t), 4,21 - 4,38 (1H, m) (olej).

Príklad XX.7

Tento príklad ilustruje postup použitý pre prípravu zlúčenín XX.52 a XX.116 vo forme chromatograficky oddeliteľnej zmesi.

4,4-Difluórbut-3-enyl-4-metylbenzénsufonát (1 g) a tiosemikarbazid (0,4 g) sa zahrievajú v etanole (20 cm$^3$) pri teplote varu pod spätným chladičom počas 6 hodín. Reakčná zmes sa potom nechá cez noc vychladnúť, pričom v priebehu tohto času nastane vykryštalizovanie žltej zrazeniny S-alkylovanej zlúčeniny. Táto zlúčenina sa neizoluje, ale odparí sa rozpúšťadlo pri zníženom tlaku a ku zvyšku (1,3 g) sa pridá hydrogenuhličitan sodný (0,928 g), voda (3 cm$^3$) a etanol (20 cm$^3$). Potom sa pridá 40 % (hmotn. roztok aldehydu kyseliny pyrohroznovej (9 cm$^3$) (mierne šumenie reakčnej zmesi) a zmes sa potom mieša pri laboratórnej teplote počas jednej hodiny. Reakčná zmes sa naleje do vody a produkt sa extrahuje etylacetátom (3 podiely). Spojené organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia do sucha, pričom sa získa hnedý gumovitý produkt (0,85 g). Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 10 % etylacetátom v hexáne sa izoluje frakcia, ktorá sa identifikovala ako zlúčenina XX.116 (0,05 g) (obsahujúca 10 % zlúčeniny XX.52, stanovené nukleárnou magnetickorezonančnou spektroskopiou). Pri pokračujúcej elúcii sa získa zmesová frakcia tvorená približne zmesou 1 : 1 zlúčeniny XX.52 a XX.116 (0,16 g) a potom ešte frakcia identifikovaná ako zlúčenina XX.52 (0,1 g) (obsahujúca 15 % zlúčeniny XX.116, stanovené nukleárnou magnetickorezonančnou spektroskopiou).

Príklad XX.8

Tento príklad ilustruje všeobecný postup pre dvojstupňovú prípravu zlúčenín podľa vynálezu reakciou tiosemikarbazidu s 4-bróm-1,1-difluórbut-1-énom a potom cyklizáciou medziproduktu s 1,2-dikarbonylovou zlúčeninou. Tento reakčný mechanizmus je demonštrovaný nasledujúcou prípravou 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-1,2,4-triazínu (zlúčenina XX.137).

Tiosemikarbazid (2,6 g) sa mieša s 4-bróm-1,1-difluórbut-1-énom v etanole (75 cm$^3$) a zmes sa potom zahrieva pri teplote varu pod spätným chladičom počas 7 hodín, následne sa reakčná zmes nechá vychladnúť na laboratórnu teplotu. Pridá sa glyoxál (4,2 g 40 % vodného roztoku) a hydrogenuhličitan sodný (7,37 g) a výsledná zmes sa mieša pri laboratórnej teplote počas 18 hodín. Pridá sa voda a produkt sa extrahuje troma podielmi etylacetátu. Spojené organické fázy sa premyjú nasýtenou soľankou, vysušia nad síranom horečnatým, prefiltrujú a odparia pri zníženom tlaku, pričom sa získa hnedý gumovitý produkt. Chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej 20 % etylacetátom v hexáne sa izoluje zlúčenina XX.137.

$M^+$ = 203,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Pri použití uvedeného postupu a príslušnej 1,2-dikarbonylovej zlúčeniny namiesto glyoxálu sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:

i) 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-propyl-1,2,4-triazín (zlúčenina XX.27) z 2-oxopentanalu.

$M^+$ = 245,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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 tejto prípravy sa získa tiež izomérna zlúčenina XX.109,

$M^+$ = 245,

$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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), 4,2 - 4,4 (1H, m), 8,25 (1H, s) (olej),
pričom tento rýchlejšie eluujúci izomér tvorí približne 8 % z produkovanej zmesi,
ii) 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-etyl-1,2,4-triazín (zlúčenina XX.30) z 2-oxobutanalu.
$M^+ = 231$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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).

Izomérna zlúčenina XX.110 sa v reakčnej zmesi detegovala, ale neizolovala sa. Napriek tomu bola hlavným produktom cyklizácie v prípade, keď sa použil 1,1-dietoxy--2-butanón namiesto 2-oxobutanalu. Počiatočná tvorba iminu vo vode nasledovaná cyklizáciou vo vodnom acetóne katalyzovaná pyridíniumtozylátom poskytuje zlúčeninu XX.110,
$M^+ = 231$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: 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),
iii) 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-6-metyl-1,2,4-triazín--5(4H)-ón (zlúčenina XX.226) z kyseliny pyrohroznovej,
$M^+ = 233$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: (DMSO--$d_6$) delta: 2,05 (3H, s), 2,30 (2H, m), 3,12 (2H, t), 4,4 - 4,6 (1H, m) (gumovitý produkt).

Pri použití uvedeného postupu a príslušného 2,2--dichlóraldehydu namiesto glyoxálu sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
iv) 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-5-(1-metyletyl)-1,2,4-triazín (zlúčenina XX.15).
$M^+ = 245$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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)
a chromatograficky rýchlejšie eluujúci izomér 3-(4,4-difluórbut-3-enyltio)-6-(1-metyletyl)-1,2,4-triazín (zlúčenina XX.98),
$M^+ = 245$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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) z 2,2-dichlór-3-metylbutanalu.

Príklad XX.9

Tento príklad ilustruje prípravu 5-dichlórmetyl-3-(4,4--difluórbut-3-enyl)-1,2,4-triazínu (zlúčenina XX.65) zo zlúčeniny XX.52.

Zlúčenina XX.52 (3,1 g) a N-chlórsukcínimid (2 g) sa za miešania v tetrachlórmetáne (40 $cm^3$) zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom počas jednej hodiny. Reakčná zmes sa potom nechá vychladnúť, následne sa mieša pri laboratórnej teplote počas 4 hodín. Rozpúšťadlo sa odstráni odparením pri zníženom tlaku a čierny dechtovitý zvyšok sa suspenduje v dietyléteri (40 $cm^3$) a potom sa nechá prejsť cez vrstvu pomocného filtračného prostriedku hi-flo. Nerozpustený podiel sa premyje ďalším podielom dietyléteru a spojené roztoky sa odparia pri zníženom tlaku. Zvyšok sa prečistí chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou dietyléteru a hexánu v objemovom pomere 1 : 1, potom sa frakcie eluátu obsahujúce požadovaný produkt odparia pri zníženom tlaku a ďalej sa čistia preparatívnou chromatografiou na tenkej vrstve pri použití elučnej sústavy tvorenej 30 % dietyléterom v hexáne, pričom sa izoluje zlúčenina XX.65.
Výťažok: 0,2 g,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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).

Príklad XX.10

Tento príklad ilustruje prípravu 3-(4,4-difluórbut-3--enylsulfonyl)-5-propyl-1,2,4-triazínu (zlúčenina XX.28) zo zlúčeniny XX.27.

Zlúčenina XX.27 (0,2 g) sa mieša pri teplote 5 °C v dichlórmetáne (5 $cm^3$) a 3-chlórperbenzoovej kyseline (0,282 g, 2 ekvivalenty). V miešaní sa potom pokračuje ešte počas 18 hodín pri laboratórnej teplote. Reakcia sa ukončí pridaním nasýteného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného k reakčnej zmesi, produkt sa následne extrahuje dichlórmetánom. Organická fáza sa oddelí, premyje nasýtenou soľankou a vysuší nad síranom horečnatým. Po filtrácii a zahustení odparením pri zníženom tlaku sa získa olej, ktorý sa prečistí chromatografiou na silikagéli pri použití elučnej sústavy tvorenej zmesou etylacetátu a hexánu v objemovom pomere 3 : 7, pričom sa izoluje zlúčenina XX.28.
Výťažok: 0,187 g,
$M^+ = 277$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 1,0 - - 1,1 (3H, t), 1,8 - 1,95 (2H, m), 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).

Uvedeným postupom a pri použití 1,75 ekvivalentu oxidačného činidla sa pripravia nasledujúce zlúčeniny podľa vynálezu:
i) 3-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-5-metyl-1,2,4-triazín (zlúčenina XX.53),
$M^+ = 233$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,35 - - 2,7 (2H, m), 2,75 (3H, s), 3,2 - 3,4 (2H, m), 4,2 - 4,35 (1H, m), 9,25 (1H, s) (olej).
a 3-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-5-metyl-1,2,4-triazín (zlúčenina XX.54),
$MH^+ = 250$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,6 - - 2,7 (2H, m), 2,8 (3H, s), 3,7 - 3,8 (2H, t), 4,25 - 4,4 (1H, m), 9,35 (1H, s) (olej),
zo zlúčeniny XX.52,
ii) 3-(4,4-difluórbut-3-enylsulfinyl)-6-metyl-1,2,4-triazín (zlúčenina XX.117),
$MH^+ = 234$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,3 - - 2,75 (2H, m), 2,85 (3H, s), 3,2 - 3,4 (2H, m), 4,15 - 4,3 (1H, m), 8,7 (1H, s) (olej).
a 3-(4,4-difluórbut-3-enylsulfonyl)-6-metyl-1,2,4-triazín (zlúčenina XX.118),
$MH^+ = 250$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné 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),
zo zlúčeniny XX.116.

Príklad XXI.1

Tento príklad ilustruje prípravu 2-(4,4-difluórbut-3--enyltio)-1,3,5-triazínu (zlúčenina XXI.1).

(4,4-Difluórbut-3-enyl)tiomočovina (vo forme 4-metylbenzénsulfonátovej soli) (0,9 g) a 1,3,5-triazín (0,216 g) sa v etanole (20 $cm^3$) zahrievajú pri teplote varu pod spätným chladičom počas 4 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí a rozpúšťadlo sa odstráni odparením, pričom sa získa pevný produkt, ktorý sa rozotrie s hexánom. V hexáne rozpustný

produkt sa izoluje odparením pri zníženom tlaku. Takto sa získa zlúčenina XX.1.
Výťažok: 0,4 g,
$M^+ = 203$,
$^1$H-nukleárne magnetickorezonančné spektrum: delta: 2,45 (2H, m), 3,20 (2H, t), 4,20 - 4,40 (1H, m), 8,82 (2H, s) (olej).

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I) sú nematocídne účinné a môžu sa použiť na boj proti háďatkám na rastlinách. Takto je ďalším predmetom vynálezu spôsob ničenia alebo boja proti háďatkám, ktorého podstata spočíva v tom, že zahŕňa aplikáciu zlúčeniny všeobecného vzorca (I) na háďatká.

Výraz „boj proti" sa vzťahuje na neletálne účinky, ktorých dôsledkom je zabránenie poškodenia hostiteľskej rastliny a obmedzenie rastu populácie háďatiek. Tieto účinky môžu byť následkom chemicky indukovanej dezorientácie, imobilizácie alebo prevencie, alebo indukcie liahnutia. Tento chemický účinok môže mať taktiež škodlivý vplyv na rozvoj alebo reprodukciu háďatiek.

Zlúčeniny podľa vynálezu sa môžu použiť tak proti háďatkám parazitujúcim na rastlinách, ako tiež proti háďatkám voľne žijúcim v pôde.

Príkladmi háďatiek parazitujúcich na rastlinách sú ektoparazity, napríklad Xiphinema spp., Longidorus spp. a Trichodorus spp., semiparazity, napríklad Tylenchulus spp., migračné endoparazity, napríklad Pratylenchus spp., Radopholus spp. a Scutellonema spp., sedentárne parazity, napríklad Heterodera spp., Globodera spp. a Meloidogyne spp., a stvolové a listové endoparazity, napríklad Ditylencgus spp., Aphelenchoides spp. a Hirchmaniella spp.

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I) sú taktiež účinné proti rôznym typom háďatiek, vrátane cystických háďatiek.

Zlúčeniny podľa vynálezu sú taktiež účinné proti ostatným škodcom rastúcich alebo skladovaných úžitkových plodín, lesných plodín, skleníkových plodín, ozdobných rastlín, úžitkových plodín pestovateľských škôlok, skladovaných potravín a vláknitých produktov. Týchto škodcov zahŕňajú:
Heteroptera/Homoptera vrátane Myzus persicae, Aphis gossypii, Aphis fabae, Rhopalosiphum padi, Aonidiella spp., Trialeurodes spp., Bemisia tabaci, Nilaparvata lugens, Nephotettix cincticeps, Nezara viridula, Dysdercus suturellus, Dysdercus fasciatus a Lygus lineoralis,
Diptera vrátane Ceratitis capitata, Tipula spp., Oscinella frit, Lirimyza spp., Delia spp. a Peromya spp.,
Lepidoptera vrátane Pieris brassicae, Plutella xylostella, Spodoptera littoralis a ostatné Spodoptera spp., Helionthis virescens a ostatné Helionthis a Helicoverpa spp. a Chilo partellus,
Coleoptera vrátane Phaedo cochleariae, Diabrotica spp., Agrotis spp. a Leptinotarsa decemlineata,
Blatodea vrátane Blattella germanica, Periplaneta americana a Blatta orientalis,
Ortoptera vrátane Chortiocetes terminifera, Schistocerca spp., Logusta spp. a Scapteriscus spp.,
Acaru vrátane Panonychus ulmi, Panonychus citri, Tetranychus urticae, Tertanychus cinnabarinus, Phyllocoptruta oleivora a Brevipalpus spp..

Uvedené zlúčeniny sa môžu taktiež použiť proti škodcom dobytka, domácich zvierat a proti škodcom verejného zdravia a škodcom ohrozujúcim zver, pričom týmito škodcami sú napríklad:
Siphonaptera vrátane Ctenocephalides felis, Ctenocephalides canis, Xenopsylla cheopis a Pulex irritans,
Mallophaga vrátane Menopon gallinae a Cuclotogaster heterographus,
Anoplura vrátane Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus a Phthirus pubis,
Diptera vrátane Musca domestica, Aedes aegypti, Anopheles gambiae, Culex quinquefascitatus, Crysops discalis a Tabanus nigrovittatus,
Sarcophagidae vrátane Sarcophaga haemorrhoidalis a Wohlfahrtia magnifica,
Calliphoridae vrátane Lucilia cuprina a Cordylobia anthropophaga, a
Oestridae vrátane Oestrus ovis.

Vo všeobecnosti sa môžu zlúčeniny podľa vynálezu použiť na ničenie alebo boj proti škodcom spôsobujúcich choroby človeka a zvierat a/alebo zúčastňujúcich sa prenosu chorôb človeka a zvierat. Škodce, ktoré sa môžu ničiť alebo bojovať proti nim použitím zlúčenín podľa vynálezu sú háďatká parazitujúce na živočíchoch, vrátane človeka, ktoré je možné nájsť v gastrointestinálnom trakte, vo vzdušných cestách alebo v krvnom riečišti respiračného traktu a srdca a v pridruženom krvnom riečišti.

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I) sa môžu použiť na ošetrovanie stavovcov, akými sú cicavce (napríklad človek, ošípaná, ovca, hovädzí dobytok, kôň, mačka, pes), vtáky (napríklad hydina, kačica, moriak, morka, hus, kanárik a andulka) a ryby (napríklad losos, pstruh a ozdobné ryby).

Háďatká a ostatné škodce sa môžu ničiť/bojovať proti nim aplikáciou účinného množstva jednej alebo viacerých zlúčenín podľa vynálezu do životného prostredia týchto škodcov, na plochu, ktorá sa má chrániť alebo priamo na škodcu.

Na účely aplikácie uvedenej zlúčeniny podľa vynálezu na lokalitu háďatkových, hmyzích alebo akaridných škodcov alebo na rastlinu náchylnú na napadnutie háďatkovitým, hmyzím alebo akaridným škodcom sa táto zlúčenina zvyčajne formuluje do formy kompozície, ktorá okrem zlúčeniny všeobecného vzorca (I) obsahuje vhodné riedidlo alebo vhodný nosič a/alebo povrchovo aktívne činidlá. Takto je ďalším predmetom vynálezu nematocídna, insekticídna alebo akaricídna kompozícia, ktorej podstata spočíva v tom, že obsahuje účinné množstvo zlúčeniny všeobecného vzorca (I) definované a inertné riedidlo alebo nosič a prípadne povrchovo aktívnu látku.

Množstvo tejto kompozície aplikované s cieľom boja proti háďatkovitým škodcom zodpovedá dávke účinnej látky 0,01 až 10 kg na hektár, výhodne 0,1 až 6 kg na hektár.

Uvedené kompozície sa môžu aplikovať na pôdu, rastlinu, semená alebo na inú plochu, ktorá sa má chrániť, na lokalitu škodcov alebo na výskytište škodcov vo forme popraškov, zmáčateľných práškov, granúl (s pomalým alebo rýchlym uvoľňovaním účinnej látky), emulzných alebo suspenzných koncentrátov, kvapalných roztokov, emulzií, poťahových formulácií na ovrstvenie semien, hmlových alebo dymových formulácií alebo kompozícií s regulovaným uvoľňovaním účinnej látky, akými sú mikrozapuzdrené granuly alebo suspenzie.

Poprašky sa formulujú zmiešaním účinnej látky s jedným alebo viacerými jemne rozdruženými nosičmi a/alebo riedidlami, akými sú napríklad prírodné hlinky, kaolín, pyrofylit, bentonit, oxid hlinitý, montmorillonit, kremelina, krieda, rozsievková zemina, fosforečnany vápenaté, uhličitan vápenatý a uhličitan horečnatý, síra, vápno, múčky, mastenec a ďalšie organické a anorganické pevné nosiče.

Granuly sa pripravia buď absorpciou účinnej látky v poréznom granulovanom materiáli, akým je napríklad pemza, attapulgitové hlinky, valchárska hlina, kremelina, rozsievková zemina, rozomleté kukuričné klasy a podobne, alebo na tvrdozrnný materiál, akým je piesok, kremičitany, minerálne uhličitany, sírany, fosforečnany a podobne. Či-

nidlá, ktoré sa zvyčajne používajú na podporenia impregnácie, viazania na ovrstvení pevných nosičov, zahŕňajú alifatické a aromatické ropné rozpúšťadlá, alkoholy, polyvinylacetáty, polyvinylalkoholy, étery, ketóny, estery, dextríny, cukry a rastlinné oleje, použité spoločne s účinnou látkou. Môžu sa použiť i ďalšie prísady, akými sú emulgačné činidlá, zmáčacie činidlá alebo dispergačné činidlá.

Taktiež sa môžu použiť mikrozapuzdrené formulácie (suspenzie mikrokapsúl CS) a ďalšie formulácie s regulovaným uvoľňovaním účinnej látky, predovšetkým s pomalým uvoľňovaním účinnej látky počas určité prolongované časové obdobie, alebo formulácie na ošetrenie semien.

Alternatívne môžu byť kompozície podľa vynálezu vo forme kvapalných prípravkov určených na použitie vo forme kúpeľov na morenie, závlahových prísad alebo postrekov, ktoré sú vo všeobecnosti vodnými disperziami alebo emulziami účinnej látky v prítomnosti jedného alebo viacerých zmáčacích činidiel, dispergačných činidiel alebo emulgačných činidiel (povrchovo aktívne činidlá). Kompozície podľa vynálezu sa môžu, ak sú určené na použitie vo forme vodných disperzií alebo emulzií, zvyčajne dodávať vo forme emulgovateľného koncentrátu (EC) alebo suspenzného koncentrátu (SC) obsahujúceho vysoký podiel účinnej látky alebo účinných látok. Emulgovateľný koncentrát je homogénnou kvapalnou kompozíciou, ktorá zvyčajne obsahuje účinnú látku rozpustenú v podstate v neprchavom rozpúšťadle. Suspenzný koncentrát je tvorený disperziou jemných častíc účinnej látky vo vode. Na účely vlastnej aplikácie sa tieto koncentráty riedia vodou a zvyčajne aplikujú postrekom na plochu, ktorá sa má ošetrovať. Na poľnohospodárske a záhradnícke účely sa používa predovšetkým vodná kompozícia obsahujúca 0,0001 a 0,1 % hmotnostné účinnej látky (čo je približne ekvivalentné 5 až 2000 g/ha).

Vhodné rozpúšťadlá pre emulgovateľné koncentráty zahŕňajú metylketón, metylizobutylketón, cyklohexanón, xylény, toluén, chlórbenzén, parafíny, petrolej, biely olej, alkoholy (napríklad butanol), metylnaftalén, trimetylbenzén, trichlóretylén, N-metyl-2-pyrolidón a tetrahydrofurfurylalkohol (THFA).

Zmáčacími činidlami, dispergačnými činidlami a emulgačnými činidlami môžu byť činidlá katiónového, aniónového alebo neionogénneho typu. Vhodné činidlá katiónového typu zahŕňajú napríklad kvartérne amóniové zlúčeniny, napríklad cetyltrimetylamóniumbromid. Vhodné činidlá aniónového typu zahŕňajú napríklad mydlá, soli alifatických monoesterov kyseliny sírovej, napríklad laurylsulfonát sodný, soli sulfónovaných aromatických zlúčenín, napríklad dodecylbenzénsulfonát sodný, lignosulfát sodný, vápenatý alebo amónny alebo butylnaftalénsulfonát, a zmesi sodných solí diizopropyl- a triizopropylnaftalénsulfonátov. Vhodné činidlá neionogénneho typu zahŕňajú napríklad kondenzačné produkty etylénoxidu s mastnými alkoholmi, akými sú oleylalkohol alebo cetylakohol, alebo s alkylfenolmi, akými sú oktylfenol, nonylfenol a oktylkrezol. Ďalšími neionogénnymi činidlami sú čiastočné estery odvodené od mastných kyselín s dlhým reťazcom a hexitolanhydridov, kondenzačné produkty uvedených čiastočných esterov s etylénoxidom, a lecitíny.

Často sa požaduje, aby tieto koncentráty boli stabilné počas dlhodobého skladovania a aby po takomto skladovaní boli riediteľné vodou za vzniku vodných kompozícií, ktoré zostanú homogénne počas doby dostatočnej na to, aby sa mohli aplikovať konvenčným postrekovacím zariadením. Tieto koncentráty môžu obsahovať 1 až 85 % hmotnostných účinnej látky alebo účinných látok. Po zriedení na vodnú kompozíciu môžu takto získané vodné kompozície obsahovať rôzne množstvá účinnej látky a to v závislosti od účelu, na ktorý sa majú tieto vodné kompozície použiť.

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I) sa môžu tiež formulovať ako prášky (DS - pre suché ošetrenie semien alebo WS - vodou dispergovateľné prášky) alebo kvapaliny (FS - - roztekavé koncentráty alebo LS - pre mokré ošetrenie semien) alebo ako suspenzie mikrokapsúl CS pre použitie pri ošetrení semien. Tieto formulácie sa môžu aplikovať na semená štandardnými technikami pomocou konvenčných aplikátorov. Pri použití sa tieto kompozície aplikujú na háďatká, lokalitu háďatiek, výskytište háďatiek alebo na rastúce rastliny náchylné na zamorenie háďatkami a to ľubovoľným známym prostriedkom pre aplikáciu pesticídnych kompozícií, napríklad poprášením, postrekom alebo inkorporáciou granúl.

Zlúčeniny podľa vynálezu môžu byť v kompozícii obsiahnuté ako jediná účinná látka alebo sa môžu vyskytovať v zmesi s jednou alebo viacerými doplnkovými účinnými látkami, akými sú nematocídy alebo činidlá, ktoré modifikujú chovanie háďatiek, akými sú faktory liahnutia, insekticídy, synergické činidlá, herbicídy, fungicídy alebo prípadne regulátory rastu rastlín.

Takými vhodnými doplnkovými účinnými látkami na primiešanie k zlúčeninám podľa vynálezu môžu byť zlúčeniny, ktoré rozšíria spektrum účinku zlúčenín podľa vynálezu alebo zvýšia ich perzistenciu v lokalite škodcov. Tieto zlúčeniny môžu synergizovať účinnosť zlúčenín podľa vynálezu alebo môžu dopĺňať účinnosť zlúčenín podľa vynálezu, napríklad zvýšením rýchlosti účinku alebo prekonaním repelencie. Okrem toho môžu viaczložkové zmesi tohto typu pomáhať prekonaniu alebo inhibícii rozvoja rezistencie proti individuálnym zložkám.

Konkrétna doplnková účinná látka určená na použitie v zmesi so zlúčeninami podľa vynálezu bude závisieť od zamýšľaného použitia výslednej kompozície a od typu požadovanej komplementárnej účinnej látky. Príklady vhodných insekticídov zahŕňajú:

a) pyretroidy, akými sú permethrin, escenvalerate, deltamethrin, cyhalothrin, cyfluthrin, predovšetkým lambda--cyhalothrin, bifenthrin, fenpropathrin, cyflumethrin, tefluthrin, ryby chrániace pyretroidy, napríklad enthofenprox, prírodný pyrethrin, a tetramethrin, s-bioallenthrin, fenfluthrin, prallenthrin a 5-benzyl-3-furyl-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetyl-3-(2-oxotiolán-3-ylilénmetyl)cyklopropánkarboxylát,

b) organofosfáty, akými sú profenofos, sulprofos, metylparathion, azinophos-metyl, demeton-s-metyl, heptenophos, tiometon, feminaphos, monocrotophos, triazinophos, metamidophos, dimetoate, phosphamidon, malathion, chloropyrifos, phosalone, terbusos, fensulfothion, fonofos, phorate, phoxim, pyrimiphos-metyl, pyrimiphos-etyl, fenotrrothion alebo diazinon,

c) karbamáty (vrátane arylkarbamátov), akými sú pirimicarb, cloethocarb, carbofuran, furathiocarb, enthiofencarb, aldicarb, thiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur alebo oxamyl,

d) benzoylmočoviny, akými sú triflumuron alebo chlorofluazuron,

e) organocínové zlúčeniny, akými sú cyhexytin, fenbutatin--oxid, azocyclotin,

f) makrolidy, akými sú avermectíny alebo milbemycíny, ako napríklad abamectin, ivcermectin a milbemycin,

g) hormóny a feromóny,

h) organochlórové zlúčeniny, akými sú benzénhexachlorid, DDT, endosulphan, chlordane alebo dieldrin,

i) amidíny, akými sú chlordimeform alebo amitraz,

j) dymové dezinfekčné činidlá a

k) nitrometylény, ako imidacloprid.

Okrem hlavných uvedených chemických tried insekticídov sa môžu v zmesi použiť i ďalšie insekticídy, ktoré majú špecifický účel v prípade, že je tento účel v rámci zamýšľaného použitia výslednej zmesi. Takto sa môžu napríklad použiť insekticídy, ktoré sú selektívne pre špecifické dané úžitkové plodiny, napríklad špecifické insekticídy na použitie v ryži, akými sú cartap alebo buprofezin. Alternatívne sa môžu použiť insekticídy, ktoré sú špecifické pre jednotlivé druhy hmyzu a jednotlivé štádiá ich vývoja, napríklad ovo-larvicídy, akými sú clofentezine, flubenzimine, hexythiazox a tetradifon, motolicídy, akými sú diclofol alebo propargit, bežné akaricídy, akými sú bromopropylate, chlorobenzilate, alebo regulátory rastu rastlín, akými sú hydramethylon, cyromnazine, methoprene, chlorfluazuron a diflubenzuron.

Príklady vhodných synergizujúcich činidiel pre použitie v kompozíciách podľa vynálezu zahŕňajú piperonylbutoxid, sesamax, safroxan a dodecylimidazol.

Voľba vhodných herbicídov, fungicídov a regulátorov rastu rastlín určených na pridanie do kompozícií podľa vynálezu bude závisieť od zamýšľaného použitia a účinku kompozície podľa vynálezu.

Ako príklad pre ryžu selektívneho herbicídu, ktorý sa môže pridať do kompozície podľa vynálezu, je možné uviesť propanil, ako príklad rastového regulátora rastlín pre použitie v bavlníku možno uviesť Pix a ako príklad fungicídov pre použitie v ryži možno uviesť blasticídy, akými sú napríklad blastin-A. Pomer množstva zlúčeniny podľa vynálezu k množstvu doplnkovej účinnej látky v kompozícii podľa vynálezu bude závisieť od rôznych faktorov, medzi ktoré patrí predovšetkým zamýšľané použitie a požadovaný účinok, ktorý sa má dosiahnuť kompozíciou podľa vynálezu. Vo všeobecnosti sa bude doplnková účinná zložka aplikovať v rámci kompozície podľa vynálezu v množstve, ktoré sa v prípade tejto zložky zvyčajne používa alebo v množstve, ktoré je o niečo menšie ako uvedené zvyčajné množstvo, a to v prípade, že tu dochádza k synergii.

Príklad 1

Účinnosť zlúčenín podľa vynálezu všeobecného vzorca (I) sa stanovila pri použití rôznych škodcov. Na týchto škodcov sa aplikovala kvapalná kompozícia obsahujúca 500 ppm (hmotn.) zlúčeniny, ak nie je uvedené inak. Kompozície sa pripravili rozpustením zlúčeniny v zmesi acetónu a vody v objemovom pomere 50 : 50 a zriedením získaných roztokov vodou obsahujúcou 0,05 % hmotnostného zmáčacieho činidla komerčne dostupného pod označením Synperonic NP8 až do okamihu, keď sa dosiahne požadovaná koncentrácia zlúčeniny. Označenie Synperonic je zaregistrovanou ochrannou známkou.

Testovacia metóda použitá v prípade každého škodcu bola vo všetkých prípadoch v podstate rovnaká a spočívala v tom, že sa určitý počet škodcov umiestnil na nosnom médiu, ktorým je zvyčajne hostiteľská rastlina alebo potrava, ktorú hmyz konzumuje, následne sa na uvedené médium a/alebo škodca aplikuje uvedená kompozícia. V časových intervaloch pohybujúcich sa zvyčajne od jedného do troch dní po aplikácii kompozície sa potom vyhodnotí úmrtnosť škodcov.

Výsledky týchto testov sú pre každú zo zlúčenín uvedené v nasledujúcej tabuľke A. Výsledky sú v tejto tabuľke uvedené ako známky A, B alebo C, pričom známka A označuje úmrtnosť nižšiu ako 40 %, známka B označuje úmrtnosť medzi 40 a 79 % a známka C označuje úmrtnosť medzi 80 a 100 %. Znamienko "-" v tabuľke označuje tú skutočnosť, že zlúčenina sa buď netestovala alebo sa nezískal významnejší výsledok.

Informácie týkajúce sa druhov škodcov, nosného média alebo potravy a typu a času trvania testu sú uvedené v ďalej zaradenej tabuľke B. Druhy škodcov sú v tabuľke A uvedené ich písmenovým kódom.

Tabuľka A

| Zlúčenina | Druhy (viď tabuľka 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 |
| 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 | C |
| 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 | - |
| VI.5 | C | C | A | A | A | - |
| VI.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 | C | A | - |
| VII.8 | C | C | A | A | A | - |
| 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 | B | 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 | - |
| 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 | C | - |
| 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.33 | A | A | 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 |
| XI.9 | A | A | A | A | A | - |
| XI.11 | C | C | A | C | A | - |
| XI.23 | 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.31 | 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.33 | 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 | - |
| 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 | B | 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 |
| 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 | C | 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 | - |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 |

Tabuľka B

| Písmenový kód | Testovaný druh | Nosné médium alebo potrava | Typ testu | Trvanie testu (dni) |
|---|---|---|---|---|
| TU | Tetranychus urticae | list fazule šarlátovej | kontaktný | 3 |
| MPa | Myzus pericae | list čínskej kapusty | kontaktný | 3 |
| MD | Musca domestica (dospelá) | vata/cukor | kontaktný | 2 |
| HV | Heliothis virescens (larva) | sójový list | reziduálny | 5 |
| SE | Spodotera exigua (larva) | list bavlníka | reziduálny | 5 |
| DB | Diabrotica balteata | filtračný papier/semeno kukurice | reziduálny | 2 |

V rámci kontaktného typu testu sa účinná látka aplikuje tak na škodcu ako i na prostredie, zatiaľ čo v rámci reziduálneho testu sa účinná látka aplikuje na prostredie a to ešte pred zamorením prostredia škodcom.

Príklad 2

Tento príklad ďalej ilustruje pesticídnu účinnosť zlúčenín podľa vynálezu.

V tabuľke C sú uvedené ďalšie výsledky účinnosti testovaných zlúčenín proti štyrom druhom škodcov a pri použití rôznych aplikačných dávok. Testovacie metódy a detaily testov pri použití TU (Tetranychus urticae, kontaktný), MPa (Myzus persicae, kontaktný) a DB (Diabrotica balteata, kontaktný) sú opísané v príklad 1 a tabuľke B. Použité aplikačné dávky sú uvedené pre každý typ testov v záhlaví tabuľky C. Protokol testu pri použití MPb (Myzus persica, systémový) je nasledujúci:

Vzostupná systémovosť testovaných zlúčenín sa vyhodnotila proti Myzus persicae pôdnou zálievkou 2 až 3 týždne starých reďkoviek (Cherrybelle) v aplikačnej dávke 10 ppm alebo 2,5 ppm. Použili sa rastliny v štádiu prvých listov približne 2 x 1 cm. Kotyledóny, rastový bod a jeden list sa odstránili. Pôda sa prekryla priehľadným viečkom. Na každú rastlinu sa jeden deň pred aplikáciou zaviedie 12 až 18 dospelých vošiek. V deň aplikácie sa každý črepník umiestni do plastikovej nádobky s objemom 250 $cm^3$ vybavenej flurónovým pásom brániacim voškám v úteku. Každý črepník sa potom ošetrí 10 $cm^3$ chemikálie vo vodnom roztoku (pripravený ako 1 % zmesi etanolu a acetónu v objemovom pomere 1 : 1 a obsahujúci 0,01 % produktu Synperonic NP8 (ICI Chemicals and Polymers)). Každá aplikácia sa trikrát replikuje. Ošetrené rastliny sa prenesú do prostredia s konštantnou teplotou 20 °C a 60 % relatívnou vlhkosťou a s 16 hodinovou svetelnou periódou. 3 a 5 dní po aplikácii sa vyhodnotí úmrtnosť vošiek.

Účinnosť proti Meloidogyne incognita (MI) sa vyhodnotila aplikáciou účinnej látky vo forme zálievkového roztoku dva týždne starej rastliny uhorky (odroda Telegraph) a zamorením pôdy háďatkami. Ku každej rastline sa pridalo 10 $cm^3$ vodného roztoku testovanej zlúčeniny (pripravený v 1 % etanole a acetóne (1 : 1)) a obsahujúcim 0,05 % produktu Synperonic NP8 (ICI Chemicals and Polymers), takže finálna pôdna koncentrácia predstavuje 2 ppm. Každá aplikácia sa dvakrát replikovala. 48 hodín po aplikácii sa rastliny uhorky infikovali 2 $cm^3$ suspenzie čerstvo vyliahnutých juvenilov v koncentrácii 350 háďatiek na $cm^3$. Test sa uskutočňoval pri teplote 25 °C a 16 hodinovej svetelnej perióde počas 9 dní. Korene každej rastliny sa vyhodnotili ako percentuálne zníženie koreňových uzlín vzhľadom na neošetrené infikované kontrolné rastliny, pričom výsledky sú uvedené v tabuľke C.

Tabuľka C

| zlúčenina č. | TU 100 ppm | MPa 100 ppm | MPa 27 ppm | MPb 10ppm | MPb 2.5ppm | DB 25 ppm | MI 2ppm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 |
| 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 |
| 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 | - | - | - | 4 | - | - | 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 |
| 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.30 | - | 81 | - | - | - | - | 4 |
| XI.31 | - | 29 | - | - | - | - | 14 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| XVI.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 | 0 |
| XVIII.1 | 95 | - | 100 | 35 | - | 80 | 92 |
| XVIII.3 | - | - | 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 |
| XX.231 | 88 | - | 100 | - | 52 | - | 100 |
| XX.247 | 90 | 100 | - | - | 100 | - | 94 |
| XX.251 | 18 | - | 79 | 26 | - | - | 0 |
| XXI.1 | 28 | - | 0 | - | - | - | 0 |

Príklad 3

Spektrum nematocídnej účinnosti zlúčenín podľa vynálezu sa skúmalo pri kontaktných testoch v prítomnosti pôdy a hostiteľskej rastliny. Najväčšia účinnosť sa pozorovala proti Meloidogyne incognita, Globodera rostochiensis, Pratylenchus brachyrus, Tylenchorhynchus claytoni, Hoplolaimus columbus a Radopholus similaris. Adekvátna účinnosť sa pozorovala proti Rotylenchus reniformis a Belonolaimus longicaudatus.

Nasledujúce príklady demonštrujú formulácie vhodné pre aplikáciu zlúčenín podľa vynálezu. Množstvo účinnej látky je vyjadrené v hmotnostných dieloch alebo gramoch na liter podľa toho, ako je uvedené.

Príklad 4

Tento príklad demonštruje granuly vhodné pre pôdnu aplikáciu. Tieto granuly sa môžu získať štandardnými technikami, medzi ktoré patrí impregnácia, ovrstvovanie, vytláčanie alebo aglomerácia.

| | | Hmotn. % |
|---|---|---|
| Impregnované granuly: | účinná látka | 5 |
| | drevná kalafúna | 2,5 |
| | sadrové granuly (20 - 40 mesh) | 92,5 |
| Ovrstvené granuly: | účinná látka | 0,5 |
| | Solvesso 200 | 0,4 |
| | granuly uhličitanu vápenatého (30-40 mesh) | 99,1 |
| Granuly s pomalým uvoľňovaním účinnej látky: | účinná látka | 10 |
| | polyvinylacetát/vinylchloridový polymérny latex | 5 |
| | attapulgitové granuly | 85 |

Príklad 5

Tento príklad demonštruje formulácie pre použite vo forme postreku. Zlúčeniny sa môžu formulovať ako zmáčateľné prášky, vo vode dispergovateľné granuly, suspenzné koncentráty, emulgovateľné koncentráty, emulzie alebo suspenzie mikrokapsúl, zriedené na účely aplikácie vodou.

| | | g/l |
|---|---|---|
| Emulgovateľný koncentrát: | účinná látka | 250 |
| | dodecylbenzénsulfonát vápenatý | 50 |
| | nonylfenoletoxylát | 50 |
| | alkylbenzénové rozpúšťadlo | do 1 litra |

| | | Hmotn. % |
|---|---|---|
| Zmáčateľný prášok: | kvapalná účinná látka | 40 |
| | lignosulfonátové dispergačné činidlo | 5 |
| | silika | 25 |
| | laurylsulfát sodný | 3 |
| | kaolín | 27 |
| Suspenzie mikrokapsúl: | kvapalná účinná látka | 250 |
| | toluéndiizokyanát | 10 |
| | polymetylénpolyfenylizokyanát | 20 |
| | nonylfenoletoxylát | 6 |
| | lignosulfonátové dispergačné činidlo | 15 |
| | xantánová guma | 1 |
| | bentonit | 10 |
| | biocid Proxel | 0,1 |
| | uhličitan sodný | 5 |
| | voda | do 1 litra |

Suspenzia mikrokapsúl sa môže použiť ako postrek, pôdna zálievka alebo ako medziprodukt na prípravu granúl s pomalým uvoľňovaním účinnej látky pre aplikáciu do pôdy.

| | | g/l |
|---|---|---|
| Suspenzný koncentrát: | pevná účinná látka | 400 |
| | lignosulfonátové dispergačné činidlo | 50 |
| | laurylsulfát sodný | 30 |
| | xantánová guma | 1 |
| | biocid Proxel | 0,1 |
| | bentonit | 10 |
| | voda | do 1 litra |

Príklad 6

Tento príklad demonštruje formulácie vhodné na použitie pri ošetrovaní semien konvenčným aplikačným zariadením.

| | | Hmotn. % |
|---|---|---|
| Kompozícia na ošetrenie semien za sucha: | účinná látka | 20 |
| | dodecylbenzén | 3 |
| | produkt Rubine Toner (farbivo) | 2,7 |
| | mastenec | 53,3 |
| | silika | do 100 % |

Suspenzný koncentrát a suspenzie mikrokapsúl podľa príkladu 5 sa môžu použiť ako roztekavé koncentráty na ošetrenie semien.

Príklad 7

Tento príklad demonštruje formuláciu zlúčenín na elektrostatický postrek.

| | g/l |
|---|---|
| účinná látka | 200 |
| N-metylpyrolidón | 50 |
| sójový olej | 120 |
| Solvesso 200 | do 1 litra |

Príklad 8

Tento príklad demonštruje formuláciu vhodnú na použitie ako návnada.

| | Hmotn. % |
|---|---|
| účinná látka | 0,25 |
| múčkový cukor | 99,65 |
| butylovaný hydroxytoluén | 0,10 |

Príklad 9

Tento príklad demonštruje formuláciu vhodnú na použitie ako bolus.

| | mg |
|---|---|
| účinná látka | 1300 |
| škrobglykolát sodný | 300 |
| mikrokryštalická celulóza | 1200 |
| laktóza | 2920 |
| povidon | 250 |
| stearát horečnatý | 30 |

Príklad 10

Tento príklad demonštruje formuláciu vhodnú na použitie ako injikovateľná suspenzia.

| | mg |
|---|---|
| účinná látka | 40 |
| nátriummetabisulfit | 1 |
| Polysorbate | 1 |
| metylhydroxybenzoát sodný | 2 |
| voda | do 1 ml |

Príklad 11

Tento príklad demonštruje formuláciu vhodnú na použitie ako injikovateľný roztok.

| | mg |
|---|---|
| účinná látka | 20 |
| citran sodný | 6 |
| kyselina citrónová | 1 |
| chlorid sodný | 7 |
| chlórkrezol | 1 |
| voda | do 1 ml |

Príklad 12

Tento príklad demonštruje formuláciu vhodnú na použite ako perorálnu suspenziu.

| | g |
|---|---|
| účinná látka | 100,0 |
| Polysorbate 80 | 2,0 |
| xantánová guma | 5,0 |
| koloidný oxid kremičitý | 10,0 |
| metylhydroxybenzoát | 1,5 |
| monohydrát kyseliny citrónovej | 10,0 |
| citran sodný | 10,0 |
| prečistená voda | do 1000,0 ml |

## PATENTOVÉ NÁROKY

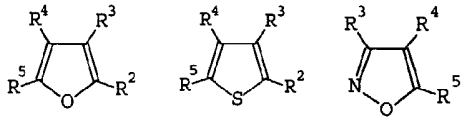
1. (4,4-Difluórbut-3-enyltio)derivát s heterocyklickým alebo karbocyklickým kruhom všeobecného vzorca (I)

$R\text{-}S(O)_nCH_2CH_2CH{=}CF_2$ (I)

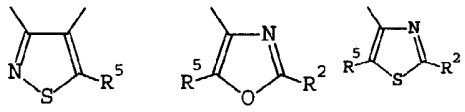
alebo jeho soľ, pričom

n znamená 0, 1 alebo 2 a

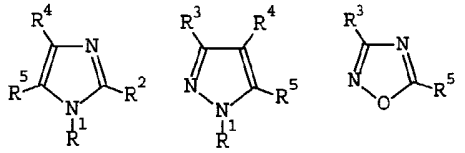
R znamená skupinu všeobecného vzorca (II) až (XXI)



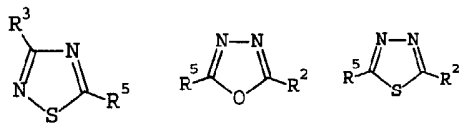
(II) (III) (IV)



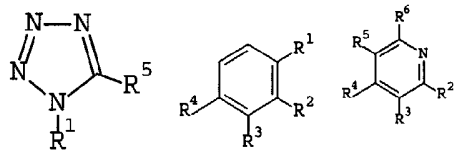
(V) (VI) (VII)



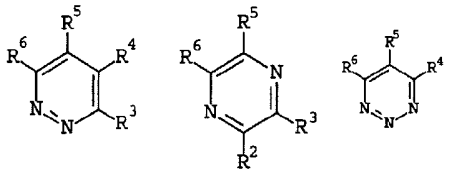
(VIII) (IX) (X)



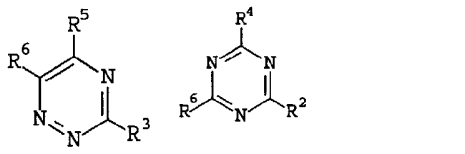
(XI) (XII) (XIII)



(XIV) (XV) (XVI)



(XVII) (XVIII) (XIX)



(XX) (XXI),

v ktorých

skupina $S(O)_nCH_2CH_2CH{=}CF_2$ predstavuje význam aspoň jedného zo všeobecných substituentov $R^1$ (v prípade pripojenia k uhlíkovému atómu), $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$ alebo $R^6$; pričom $R^1$ (v prípade pripojenia k uhlíkovému atómu) $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$ a $R^6$ každý nezávisle znamená atóm vodíka; nitroskupinu; atóm halogénu; kyanoskupinu; skupinu -CH=NOH; alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; alkenylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkenylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; cyklopropylovú skupinu; hydroxyskupinu; alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; alkoxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; skupinu -COOH; alkoxykarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkenyloxykarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4

uhlíkových atómov; skupinu $-CONH_2$, mono- alebo dialkylaminokarbonylovú skupinu, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 alebo 2 uhlíkové atómy; alkánkarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; fenylovú skupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi zvolenými nezávisle z množiny zahŕňajúcej atóm halogénu, nitroskupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy, alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo aminosulfonylovú skupinu; skupinu $-CONHSO_2C_{1-4}$-alkyl; benzylovú skupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahŕňajúcej atóm halogénu, nitro skupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; fenoxyskupinu, prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahŕňajúcej atóm halogénu, kyanoskupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; aminoskupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú alkylovými skupinami obsahujúcimi 1 až 4 uhlíkové atómy; a skupinu -SH; alkyltioskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; benzyltioskupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahŕňajúcej atóm halogénu a halogénalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; alkenyltioskupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkenyltioskupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; druhú skupinu $-S(O)_nCH_2CH_2CH=CF_2$; alkánsulfonylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkánsulfonylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; fluórsulfonylovú skupinu; mono- alebo dialkylsulfamoylovú skupinu, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 až 4 uhlíkové atómy; 5- alebo 6-člennú heteroarylovú skupinu prípadne substituovanú atómom halogénu; alebo niektorý susedný pár tvorí kondenzovaný 5- alebo 6-členný karbocyklický alebo heterocyklický kruh; a

$R^1$ (v prípade pripojenia k dusíkovému atómu) znamená atóm vodíka; nitroskupinu; kyanoskupinu; skupinu -CH=NOH; alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; cyklopropylovú skupinu; hydroxyskupinu; skupinu -COOH; alkoxykarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkenyloxykarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; skupinu $-CONH_2$; mono- alebo dialkylaminokarbonylovú skupinu, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 alebo 2 uhlíkové atómy; alkánkarbonylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; fenylovú skupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahŕňajúcej atóm halogénu, nitroskupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkovć atómy, alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo aminosulfonylovú skupinu; skupinu $-CONHSO_2C_{1-4}$-alkyl; benzylovú skupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahŕňajúcej atóm halogénu, nitroskupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; fenoxyskupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahŕňajúcej atóm halogénu, kyanoskupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo alkoxyskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; aminoskupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú alkylovými skupinami obsahujúcimi 1 až 4 uhlíkové atómy; skupinu -SH; alkyltioskupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; benzyltioskupinu prípadne mono- alebo disubstituovanú substituentmi nezávisle zvolenými z množiny zahŕňajúcej atóm halogénu alebo halogénalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; alkenyltioskupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkenyltioskupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy; alkánsulfonylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; halogénalkánsulfonylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy; fluórsulfonylovú skupinu; mono- alebo dialkylsulfamoylovú skupinu, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 až 4 uhlíkové atómy; 5- alebo 6-člennú heteroarylovú skupinu prípadne substituovanú halogénom.

2. Spôsob prípravy (4,4-difluórbut-3-enyltio)derivátu s heterocyklickým alebo karbocyklickým kruhom, všeobecného vzorca (I) podľa nároku 1, kde n znamená 0, **vyznačujúci sa tým**, že sa zlúčenina všeobecného vzorca (XXIII)

R - SH (XXIII)

uvedie do reakcie so zlúčeninou všeobecného vzorca (XXIV)

$CF_2=CHCH_2CH_2L$ (XXIV),

pričom R má význam uvedený v nároku 1, a L znamená atóm halogénu alebo ester kyseliny sulfónovej vzorca $O-SO_2Rb$, pričom Rb je alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka alebo fenylová skupina prípadne substituovaná alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 4 atómy uhlíka.

3. Spôsob prípravy (4,4-difluórbut-3-enyltio)derivátu s heterocyklickým alebo karbocyklickým kruhom, všeobecného vzorca (I) podľa nároku 1, kde n znamená 0, **vyznačujúci sa tým**, že sa zlúčenina všeobecného vzorca (XXVII)

R - L (XXVII)

uvedie do reakcie so zlúčeninou všeobecného vzorca (XXVIII)

$CF_2=CHCH_2CH_2SH$ (XXVIII),

pričom R má význam uvedený v nároku 1 a L znamená atóm halogénu alebo nitro skupinu.

4. Spôsob prípravy (4,4-difluórbut-3-enyltio)derivátu s heterocyklickým alebo karbocyklickým kruhom, všeobecného vzorca (I) podľa nároku 1, kde n znamená 1 alebo 2, **vyznačujúci sa tým**, že sa zodpovedajúci (4,4-difluórbut-3-enyltio)derivát s heterocyklickým alebo karbocyklickým kruhom všeobecného vzorca (I), v ktorom n znamená 0, oxiduje.

5. Poľnohospodárska kompozícia, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje (4,4-difluórbut-3-enyltio)-derivát s heterocyklickým alebo karbocyklickým kruhom, všeobecného vzorca (I) podľa nároku 1, ako účinnú látku v zmesi s poľnohospodársky prijateľným riedidlom alebo nosičom.

6. Poľnohospodárska kompozícia podľa nároku 5, **vyznačujúca sa tým**, že ďalej obsahuje povrchovo aktívnu látku.

7. Spôsob ničenia alebo potláčania škodcov zo skupiny nematód, hmyzu alebo roztočov, **vyznačujúci sa tým**, že sa na škodcu, miesto jeho výskytu alebo na rastlinu náchylnú na napadnutie uvedenými škodcami aplikuje (4,4-difluórbut-3-enyltio)derivát s heterocyklickým alebo karbocyklickým kruhom, všeobecného vzorca (I) podľa nároku 1, alebo kompozícia podľa nárokov 5 alebo 6.

**Koniec dokumentu**