

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(19) BG

(11) 62327 B1

6(51) C 07 D 231/16
C 07 D 403/14
A 01 N 43/56
C 07 D 413/06
C 07 D 405/14
C 07 D 405/12
C 07 D 405/06
C 07 D 409/14

(21) Регистров № 100222
(22) Заявено на 15.12.95
(24) Начало на действие
на патента от: 31.05.94

Приоритетни данни

(31) 9306878 (32) 03.06.93 (33) FR

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 5 на 31.05.96
(45) Отпечатано на 31.08.99
(46) Публикувано в бюлетин № 8
на 31.08.99
(56) Информационни източници:
EP 0538156

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):
RHONE-POULENC AGROCHIMIE
LYON (FR)

(72) Изобретател(и):
Raymond Peignier
Caluire
Richard Cantegril
Lyon (FR)

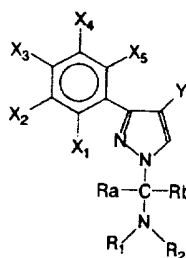
(74) Представител по индустриална
собственост:
Георги Цветанов Перев, 1124 София,
ул. "Леонардо да Винчи" 3

(86) № и дата на РСТ заявка:
PCT/FR94/00628, 31.05.94

(87) № и дата на РСТ публикация:
WO94/29276, 22.12.94

(54) АРИЛПИРАЗОЛОВИ ФУНГИЦИДИ

(57) Арилпиразоловите фунгициди са приложими в селското стопанство. 3-арилпиразоловите производни имат формула



в която: X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и X_5 еднакви или различни, означават H, халоген, нитрогрупа, алкилов радикал, алкокси; Y означава H, халоген, нитро, CN, алкил, алкокси, алкилтио или евентуално заместена аминогрупа; R_a е H, R (алкил, фенил хетероциклено), C(V) - $V'R_0$ или C(V)NR₀R', където V и V' са O, S; R₀ и R', H, R, R' евентуално заместени с , която може да бъде GR₁, NZ₁Z₂, SO₂NZ₁Z₂, CVZ₁Z₂; R_b е H или може да образува с R_a въглеродороден пръстен с 4-6 C; R₁ и R₂ са H, R₀, R₃, G₁ - T₁ - Rc, C(O)R₀ NTT'.

13 претенции

BG 62327 B1

(54) АРИЛПИРАЗОЛОВИ ФУНГИЦИДИ

Област на техниката

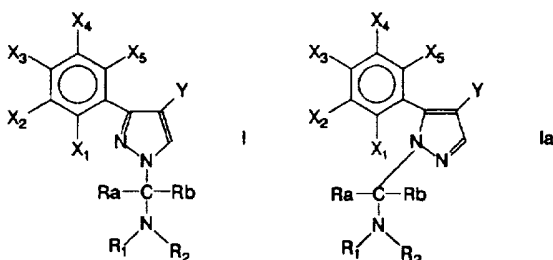
Изобретението се отнася до нови производни на 3-арилпиразолите, методи за получаването им, съдържащи ги състави и приложението им за защита на растенията от гъбични заболявания.

Предшествващо състояние на техниката

В EP 538 156 са описани 3-фенилпиразолови фунгициди с фенилов пръстен, заместен на 1 и/или 3 позиция.

Техническа същност на изобретението

Задача на изобретението са производни на 3-арилпиразолите, солите им, N-окисните производни, металните и неметалните им комплекси с формули I и Ia



в които X_1, X_2, X_3, X_4 и X_5 , които могат да бъдат еднакви или различни, означават:

- водороден или халогенен атом, хидроксилна, меркапто-, циано-, тиоцианато-, нитро- или нитрозогрупа, аминогрупа, евентуално заместена с един или два алкилови, или фенилови, или ацилови групи, имини, енамини, амидини и гуанидини, получени от тази аминогрупа;

- алкилов, хидроксиалкилов, алкоксиалкилов, алкилтиоалкилов, алкилсулфинилалкилов, алкилсулфонилалкилов, бензилов, алкенилов, алкинилов, цианоалкилов, алкокси, алкенилокси, формил, ацетил, алкил- или алкокси (тио)карбонил, моно- или диалкиламино(тио)карбонил, иминокарбонил, моно- или диариламино(тио)карбонил, карбоксил, карбоксилатен, карбамоил или бензоил радикал;

- фенилов, фенокси- или фенилтио-

радикал;

- алкил-, или алкокси-, или моно- или диалкиламино-, или фенил-сулфенилов, или -сулфинил, или-сулфонилов радикал;

5 - фосфорилова група, заместена с две групи, избрани от групата, включваща алкил, алкокси, алкилтио, диалкиламино, бензилокси, фенилокси и фенил;

10 - триалкил- или алкилфенилсилилова група, като се има предвид, че във всичките споменати по-горе въглеродороди алкиловата част от тези групи може да съдържа от 1 до 4 въглеродни атома и може евентуално да бъде халогенирана и че фенил означава евентуално заместен фенилов пръстен.

15 Две от съседните групи X_1, X_2, X_3, X_4 и X_5 могат също да образуват въглероден пръстен, съдържащ общо 5 - до 7 члена, който може да включва един или повече от следните атоми или групи: O, S, N, C=O, C=S, SO, SO₂, CH=CH. Въглеродните атоми от този пръстен могат да бъдат незаместени или заместени с поне един халогенен атом и/или поне една хидроксилна, алкокси-, алкилтио-, моно- или

20 диалкиламино-, алкилсулфинилова или -сулфонилова група, като алкиловата част е според дефинираното по-горе, при условие че поне една от X-групите е различна от водород:

Y е:

30 - водороден или халогенен атом;

- хидроксилна или меркаптогрупа и техните формирани или алкил-, или алкокси-, или амино(тио) ацилирани производни, като е възможно аминогрупата да бъде евентуално

35 заместена;

- нитро-, циано-, тиоцианато- или азидогрупа;

- алкилова, алкенилова, алкинилова, алкокси- или алкилтиогрупа, като всяка от тези

40 групи евентуално е халогенирана;

- ацилов или тиоацилов радикал, който може да бъде: формил радикал, алкил- или алкенилкарбонилова или -тиокарбонилова група, като алкиловият или алкениловият ради-

45 кал да може да бъде линеен или разклонен;

- алкокси-, или алкилтио-, или амино-, или моноалкиламино-, или диалкиламино-, или фениламино-, или алкилфениламино(тио)-карбонилна група;

50 - карбоксилна група или нейните соли;

- евентуално заместен фенокси;

- амино, незаместен или заместен с един

или два алкила или фенила;

- алкилсулфинилова или алкилсулофо-нилова група, като алкиловата част е според дефинираното по-горе,

като е възможно Y или X₅ да образуват въглероден пръстен, съдържащ общо 5 - 7 члена, който може да включва един или повече от следните атоми или групи: O, S, N, C=O, C=S, SO, SO₂, CH=CH. Въглеродните атоми от този мост могат да бъдат незаместени или заместени с поне един халогенен атом и/или поне една хидроксилна, алкокси-, алкилтио-, моно- или диалкиламино-, алкилсулфинилова или -сулфоилова група, като алкиловата част е според дефинираното по-горе;

R₁ е

- водороден атом;

- радикал R, който може да бъде:

- (C₁₋₆)алкил (евентуално заместен с GR7)

- (C₃₋₇)циклоалкил, (C₃₋₇) циклоалкил (C₁₋₄)алкил, евентуално заместен с GR3 (дефинирана по-долу);

- фенил, хетероцикъл "Het" (дефиниран по-долу), фенил (C₁₋₄)алкил, Het(C₁₋₄) алкил, евентуално заместен с 1 до 8 халогенни атома и GR4 (дефинирана по-долу);

- групата C(V)-V'R₀ или C(V)NR₀R'₀, в която:

- V и V', които могат да бъдат еднакви или различни, са кислороден или серен атом; и

- R₀ и R'₀, които могат да бъдат еднакви или различни, могат да бъдат водороден атом, радикалите R и R', евентуално замествени с групата α, която може да бъде групата GR₁ (дефинирана по-долу), NZ₁Z₂, SO₂NZ₁Z₂, CVZ₁Z₂, където V е според дефинираното по-горе и Z₁ и Z₂ са водороден атом или радикалът R, който може също да бъде евентуално заместен с GR₂ (дефинирана по-долу);

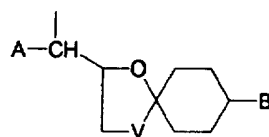
R₀ е водороден атом или може да образува с Ra въглероден пръстен с C₄₋₆,

R₁ е:

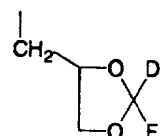
- 1) R₀, в който Z₁ и Z₂ могат освен това да образуват с азотния атом, към който са присъединени, радикал Het (дефиниран по-долу), евентуално заместен с GR₃ (дефинирана по-долу); или радикал R', който може да бъде: алкенил, алкинил, фенилалкенил, фенилалкинил, Het-алкенил или Het-алкинил, алкениловата или алкиниловата част от тези ра-

дикали има от C₂₋₆;

Когато R₁ е групата R₀, или по-точно, когато R₀ е Het (C₁₋₄) алкил, той може да бъде по-специално група с формула IIa или IIb, в която:



IIa



IIb

V има същото значение като дефинираното по-горе;

A е водороден атом или метилова група, при условие, че когато A е метилова група, V е кислороден атом, B е групата: C₁₋₄алкил, C₃₋₇циклоалкил, циклоалкилалкил C₃₋₇; C₁₋₈ за алкиловата част, C₆₋₁₀арил, аралкил C₆₋₁₀; C₁₋₈ за алкиловата част.

D е групата:

C₁₋₄алкил, халоалкил (C₁₋₁₄) за алкиловата част; халогенни атома

- цианалкил C₁₋₄ за алкиловата част), аралкил, арилокси(тио)-алкил, арилсулфи(о) нилалкил, аралкилокси(тио)-алкил (C₆₋₁₀) за ариловата част, C₁₋₈ за алкиловата част;

ариловата част е евентуално замествена с един или повече заместителя, избрани от групата GR4;

F, който може да бъде еднакъв или различен от D и да има същите значения, освен това може да бъде и водороден атом;

- 2) R₃, който може да бъде:

- водороден атом;

- групата SO₂W₁, в която W₁ е групата R или R',

- групата C(V)W₂, в която W₂ е групата R₀, VR₀ или NR₀R'₀, където R₀ е според дефинираното по-горе;

- групата P(V)W₃W'₃, в която W₃, W'₃, които могат да бъдат еднакви или различни, могат да бъдат групата R, VR или R', като освен това W₃, W'₃ могат да образуват заедно с фосфорния атом, към който са присъединени, радикал Het, евентуално заместен с GR4 (дефинирана по-долу);

- групата CW₄=N-W'₄, където W₄ и W'₄, които могат да бъдат еднакви или различни, могат да бъдат нитро, циано, R₀, VR₀, C(V)V'R₀ или групата C(V)NR₀R'₀, в която R₀ и R'₀ са според дефинираното по-горе, като R₀ в гру-

пата $C(V)V'R_0$ може да означава също и атом на алкален или алкалоземен метал; освен това е възможно W_4 и W'_4 да образуват заедно с азотния атом, към който са присъединени, Het радикал, евентуално заместен с GR_3 (дефинирана по-долу);

3) групата $G1-T1-R_c$, в която:

- $G1$ е групата SO_2 , $C(V)$, $P(V)W_3$ или $C=N-W_4$;

- $T1$ е V , CH или $C\alpha$, като е възможно също $G1$ и $T1$ да образуват групата $N=CW_4$, като означенията V , W_3 , W_4 и са според дефинираното по-горе;

- R_c е алкил с C_{1-6} ;

4) групата $C(O)-R_0$, в която R_0 е според дефинираното по-горе;

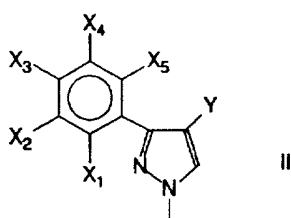
5) групата NTT' , в която:

- T е R_0 , $G1-T1-R_c$ или $N=CW_3W_4$ и T' е Ro или R_3 , или R_c , $G2-T2R_c$ или $G1-T1R_c$;

$R_0, R_3, R_c, G1, G2, T1$ и $T2$ са според дефинираното по-горе;

$G2$ и $T2$ са съответно еднакви или различни от $G1$ и $T1$; и T и T' не могат да означават едновременно водороден атом и могат да образуват морфолиновд или пиперидинова група;

6) групата $C(CR_aR_bNR_3)_nCR_aR_bR_4$, в която n е равно на нула или 1, R_a и R_b са според дефинираното по-горе, R_4 е радикал с формула



и R_3 е R_1 или $CR_aR_bR_2$;

7) групата $C(L)NT'T''$, в която L е V , T'' е R_0 , $G1-T1-R_c$ или $CR_aR_bR_4$ и в която R_a, R_b, R_4, V и T' са според дефинираното по-горе, T' и T'' не могат да означават едновременно водороден атом и могат да образуват морфолинова или пиперидинова група;

R_2 , който може да бъде еднакъв или различен от R_1 и който може да има същите значения, което ще рече, че може да бъде $RO, OR_0, R_3, R_c, G1-T1-R_c, G2-T2-R_c$ и $CR_aR_bR_4$, при условие, че не са едновременно водороден атом,

като освен това е възможно R_1 и R_2 да образуват заедно с азотния атом, към който са

присъединени:

- азотсъдържащ Het-радикал, евентуално заместен с GR_3 , за предпочитане морфолино или пиперидино; или пирозолидино;

- група $N=CH-W_5$, в която W_5 е R , а R_0 е водороден атом, и заместените амонинови соли (халиди, карбоксилати и сулфити) на тези съединения;

Както са дадени в текста, освен когато специално са назовани: "алкил" означава алкил, съдържащ от 1 до 4 въглеродни атома; "циклоалкил" - циклоалкил, съдържащ от 1 до 4 въглеродни атома; "алкенил" или "алкинил" - алкенил или алкинил, съдържащ от 2 до 5 въглеродни атома; "Het" е моно- или бикарбонен хетероциклен радикал, съдържащ от 5 до 10 въглеродни атома, а N, O, S или P са от 1 до 4; $GR1$ е халогенен атом, или нитро-, или цианогрупа; групата $R, R', OR, RS(O)_m$ с m равно на 1 до 3, $RC(V)V'$ или $R'C(V)V'$; $GR2$ е халогенен атом, или нитро-, или цианогрупа; групата $R, R', OR, RS(O)_m$ с m равно на 1 до 3, $RC(V)V'$ или $R'C(V)V'$, моно- или диалкиламино-, моно- или диалкиламино(тио) карбонилна, моно- или диалкиламиносулфонилна група; $GR3$ е халогенен атом, или нитро-, или цианогрупа; групата $R, OR, RS(O)_m$ с m равно на 1 до 3 или $RC(V)V'$ или моно- или диалкиламино-, моно- или диалкиламино(тио) карбонилна, моно- или диалкиламиносулфонилна група; $GR4$ е халогенен атом, или нитро-, или цианогрупа, алкил, алкокси, алкилсулфенил, алкилсулфонил, алкил(тио)-карбонил, алкокси(тио)карбонил; моно- или диалкиламино-, моно- или диалкиламино(тио) карбонилна, моно- или диалкиламиносулфонилна група;

$GR5$ е халогенен атом, или нитро-, или цианогрупа; групата $R, R'', OR, RS(O)_3, RC(V)V'$ или $R'C(V)V'$; моно- или диалкиламино-, моно- или диалкиламино(тио) карбонилна, моно- или диалкиламиносулфонилна група;

$GR6$ е $GR5$ с изключение на R' и $R'C(V)V'$; $GR7$ е $GR2$ с изключение на алкил; като всичките радикали на тези заместители са дефинирани по-горе.

Предпочитани са тези съединения, в които формула X_1 и X_2 са избрани от групата, включваща водороден или халогенен атом, циано- или нитрогрупа или алкилов радикал с 1 до 4 въглеродни атома или два съседни X образуват заедно с фенила бензодиоксазол, евен-

туално халогениран.

Други предпочитани съединения са тези, в чиято формула Y е халогенен атом или цианогрупа.

Други предпочитани съединения са тези, в чиято формула Ra и Rb, еднакви или различни, означават водороден атом или алкил с 1 до 4 въглеродни атома.

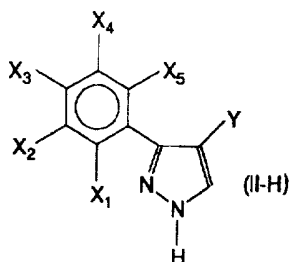
Други предпочитани съединения са тези, в чиято формула R₁ и R₂, еднакви или различни, означават радикалът R.

Други предпочитани съединения са тези, в чиято формула R₁ и R₂, еднакви или различни, означават алкил с 1 до 4 въглеродни атома.

Други предпочитани съединения са тези, в чиято формула R1 и R2 образуват с азотния атом, към който са присъединени, една от следните групи: морфолино, пиперидино, пиролидино, имидазолил, триазолил, пиразолил или бензоксазинил.

Съединенията с формула I съгласно изобретението могат да бъдат поулчени по различни методи.

Съгласно първи метод за получаване на съединенията с формула I, в която R₁ и R₂, еднакви или различни, са избрани в R₆, се осъществява взаимодействие между алдехид с формула R₄CH(O) или на кетон с формула R₄R₅C(O), в присъствието на амин R₁R₂NH, с фенилпиразол с формула (II-H)



в която X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ и Y имат същите значения, както във формула I, при температура между стайна и точката на кипене под обратен хладник, в разтворител, евентуално в присъствието на каталитично количество силна киселина.

Като пример за разтворител (т.е. реакционна среда) най-общо може да се използва разтворител или смес от разтворители, които могат да бъдат ароматни, избрани от групата, включваща толуен и ксилен, непротонни, избрани от групата, включваща диетилетер, тет-

рахидрофуран, ацетон, ацетонитрил или протонни полярни, избрани от групата, включваща вода, метанол, етанол, изопропанол и оцетна киселина.

Като пример за силна киселина може да се посочи оцетна и паратолуенсулфонова киселина.

Съгласно втори метод за получаване на заместени амониеви или заместени имидини-еви соли на съединенията с формула I се осъществява взаимодействие между пиразол с формула R₄CR₅R₆U, в която R₄, R₅, R₆ са както дефинираните по-горе и U е халогенен атом или лесно отцепваща се група като мезил или тозил, и стехиометрично количество третичен амин с формула RNR₁R₂, който може да бъде алифатен или хетероциклен, с най-малко един солеобразуващ азотен атом, при температура между стайна и точката на кипене под обратен хладник в разтворител или смес от разтворители, които могат да бъдат непротонни, избрани от групата, включваща ацетон и ацетонитрил; протонни полярни, избрани от групата, включваща метанол, етанол или полярни, като N,N-диметилформамид и N-метилпиролон.

Съгласно трети метод за получаване на съединения с формула I, в която R₁ и R₂ представляват група CR₄R₅R₆, т.е. с формула R₄CR₅R₆NCR₄R₅R₆, се извършва взаимодействие между хидроксиметилпиразол с формула R₄CR₅R₆OH с двумерен пиразол с формула R₄CR₅R₆NHCR₄R₅R₆ или с формамид в среда на ароматен или протонен полярен разтворител, при температура между стайна и точката на кипене под обратен хладник, евентуално в присъствието на каталитично количество силна киселина.

Съгласно четвърти метод за получаване на съединения с формула I, в която R₁ и R₂ образуват заедно с азотния атом, към който са свързани, група с формула N=CH-W₃, се осъществява взаимодействие между алдехид с формула R₄CH(O), в присъствието на алкохолен амонячен разтвор, с фенилпиразол с формула II, дефинирана по-горе, при температура между стайна и точката на кипене под обратен хладник, в среда на протонен полярен разтворител, евентуално в присъствието на каталитично количество силна киселина.

Съгласно пети метод за получаване на съединенията с формула I се осъществява вза-

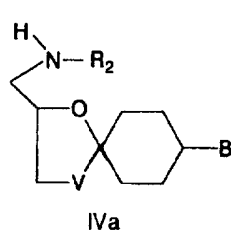
имодействие на пиразол с формула $R_4CR_5R_6U$, в която R_4 , R_5 , R_6 и U са дефинирани по-горе, с 1,0 до 1,5 eqv. амин с формула R_1R_2NH ;

в присъствието на 1,0 до 1,5 eqv. основа, подбрана от следните K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, Et_3N , N,N -диметиланилин, пиридин, 4-диметиламинопиридин (DMAP), диазобициклооктан (DABCO), диазобициклононен (DBN), диазобициклоундецен (DBU);

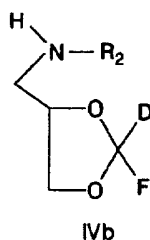
- в присъствието или отсъствието на разтворител като толуол, ксилол, хлорбензол, циклохексан, N,N -диметилформамид (DMF), N,N -диетилацетамид (DMA), N -метилпиролон (NMP), диметилсулфоксид (DMSO), EtOH, изопропилалкохол (i-PrOH), n -бутилалкохол (n-BuOH);

- при температура от 20 до 180°C.

Амините с формула IVa или IVb могат да бъдат получени съгласно методите или съгласно адаптиране на методите, описани в EP 281 842 и/или DE 3 828 545, и/или DE 3 305 769,

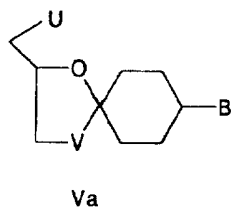


IVa

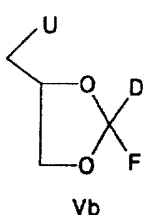


IVb

чрез взаимодействие на хетероциклено съединение с формула Va или Vb



Va



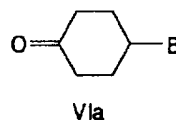
Vb

в които U, V, B, D и F имат същите значения, както дадените по-горе, с 1,0 до 2,5 eqv. амин с формула R_2NH_2 ; - в присъствието на 1,0 до 2,5 eqv. основа, подбрана от K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, Et_3N , N,N -диметиланилин, пиридин, 4-диетиламинопиридин, диазобициклооктан, диазобициклононен, диазобициклоундецен;

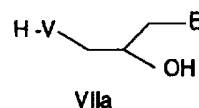
- в присъствието или отсъствието на разтворител като толуол, ксилол, хлорбензол, циклохексан, N,N -диметилформамид, N,N -диетилацетамид, N -метилпиролон, диметилсулфоксид, етилов алкохол, изопропилов алкохол, n -бутилов алкохол; при температура от

20 до 180°C.

Хетероциклените съединения с формула Va могат да бъдат получени по методи, аналогични на описаните в: J.Org.Chem.1973, 38,834-35; Tet.Letters 1982, 23,47-50; Liebigs Ann.Chem. 1984, 1298-1301; J.Org.Chem. 1988, 51, 1894-97; Z.Naturforsch.B.Anorg.Chem.Org.Chem. 1985,4013, 393-97; чрез взаимодействие на циклохексанон с формула VIa с 1,0 до 2,0 eqv. алкохол с формула VIIa:



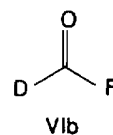
VIa



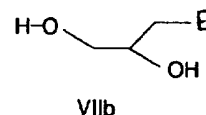
VIIa

в която V има същото значение както по-горе; E е халогенен атом или хидроксилна група; в разтворител като толуен, ксилен, хлорбензол, циклохексан и в присъствието на каталитично количество p -толуенсулфонова киселина (APTS) при температура от 40 до 150°C.

Хетероциклените съединения с формула Vb могат да бъдат получени по методи, аналогични на описаните в: Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 1972, 91, 989-1001; Farm.Ed.Sci.1974, 29 167-74; J.Med.Chem.1963, 6(3),325-28, чрез взаимодействие на кетон или алдехид с формула VIb с 1,0 до 2,0 eqv. алкохол с формула VIIb.



VIb



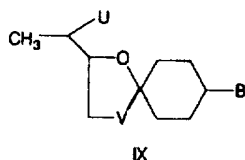
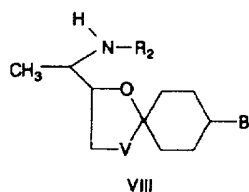
VIIb

в които: D, F и E имат същите значения, както дефинираните по-горе, в разтворител, като толуен, ксилен, хлорбензол и циклохексан в присъствието на каталитично количество p -толуенсулфонова киселина и при температура от 40 до 150°C.

Циклохексаноните с формула VIa могат да бъдат получени по методи, аналогични на описаните в: Tet.Letters 1987, 28, 2347-50; Tet.Letters 1986, 27, 2875-78; Tet.Letters 1979 19, 3209-12; J.Amer.Chem.Soc.1987, 109,6887-89; J.Amer.Chem.Soc.1973,95,3646-51; J.Amer.Chem.Soc. 1972, 94, 7599-7600; Bull.Chem.Soc.Jap.1987, 60, 1721-26; Synth.Comm.1985, 15,759-64; Synth. Commun.1982, 12, 267-77; J.Org.Chem. 1973, 38, 1775-76; US 4 251 398; US 3 960 961; EP 0 002 136; DE 2 636 684;

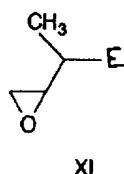
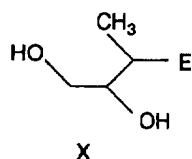
DE 2 509 183; FR 2 231 650.

Амините с формула VIII могат да бъдат получени по методите или по адаптираните методи, описани в EP 355 597, чрез взаимодействие на хетероциклено съединение с формула IX



в която U и B имат същите значения, както дадените по-горе, с 1,0 до 2,0 eqv. амин с формула R_2NH_2 , при същите условия, описани по-горе за получаване на съединенията с формули Va и Vb.

Хетероциклените съединения с формула IX могат да бъдат получени при взаимодействието на циклохексанон с формула VIa с 1,0 или 2,0 eqv. алкохол с формула X или с оксиран с формула XI:



в които E има същото значение както даденото по-горе, в разтворител като толуен, ксилен, хлорбензен, циклохексан в присъствието на каталитично количество p-толуенсулфонова киселина при температура от 40 до 150°C.

Алкохолите с формула X могат да бъдат получени по методи, аналогични на описаните в: EP 200 267, DE 2 937 840; US 4 035 178; Tetrahedron 1971, 27, 3197-3205; Tetrahedron 1979, 35, 2583-89.

Оксираните с формула XI могат да бъдат получени по методи, описани в: J=Ameg.

Chem.Soc. 1974, 96, 5254-55; Tet.Letters 1977, 17, 4397-400; Tet.Letters 1979, 19, 4733-36; Tet.Letters 1980, 20, 4843-46.

Друга цел на изобретението са съединения с формули:

$R_4CR_4R_6NHCR_4R_6R_4$, $R_4CR_4R_6OH$, R_4CR_4NHCHO и R_4CR_4CN , използвани като междинни съединения за получаването на съединения с формула I съгласно един от методите, описани по-горе.

Друга цел на изобретението са състави за защита на растенията срещу гъбични заболявания, които съдържат като активна съставка най-малко едно съединение с формула I.

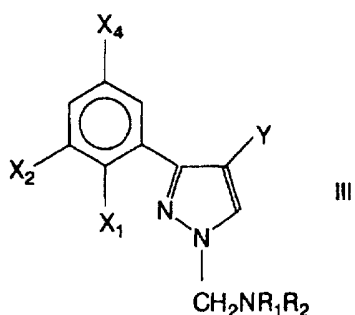
Дадените по-долу примери илюстрират получаването и фунгицидната активност на съединенията съгласно изобретението. Структурата на тези съединения е потвърдена от ЯМР-анализ.

Примери за изпълнение на изобретението

Пример 1. 1-((2,6-диметилморфолин-4-ил)метил-4-хлоро-3-(2-хлоро)фенилпиразол

Една капка оцетна киселина се прибавя към разтвор на 1,80 g (0,007 mol) 4-хлоро-3-(2-нитро-3-хлоро)фенил пиразол и 0,55 g (0,00735 mol) 37% воден разтвор на формалдехид в 30 ml етанол. Към този разтвор се прибавя на капки разтвор на 0,85 g (0,00735 mol) 2,6-диметилморфолин в 10 ml етанол при стайна температура. Реакционната смес се разбърква 5 h при същата температура, след което се концентрира до сухо под понижено налягане. Твърдият остатък се улавя с 50 ml вода, екстрахира се с 50 ml етилов етер. Органичната фаза се суши върху $MgSO_4$, концентрира се под понижено налягане. Получават се 2,5 g (0,0065 mol) 1-((2,6-диметилморфолин-4-ил)метил-4-хлоро-3-(2-хлоро)фенил пиразол, топящ се при 169°C.

По метода от пример 1 са получени съединенията с формула III



представени в следната таблица.

Съединение No.	X ₁	X ₂	X ₄	Y	NR ₁ R ₂	Т.т. (°C)
2	NO ₂	Cl	H	Cl	Me, 2-фурфурил	ЯМР
3	NO ₂	Cl	H	Cl	пиролидин-1-ил	81
4	NO ₂	Cl	H	Cl	3-метилпиперидин-1-ил	139
5	NO ₂	Cl	H	Cl	3,5-диметилпиперидин-1-ил	125
6	NO ₂	Cl	H	Cl	Me, бензил	73
7	NO ₂	Cl	H	Cl	пиперидин-1-ил	120
8	NO ₂	Cl	H	Cl	NC(CH ₂) ₂ , NC(CH ₂) ₂	143
9	NO ₂	Cl	H	Cl	Me, NC(CH ₂) ₂	110
10	NO ₂	Cl	H	Cl	морфолин-4-ил	118
11	NO ₂	Cl	H	Cl	тиоморфолин-4-ил	117
12	O	CF ₂ -O	H	CN	Me, 2-фурфурил	80
13	O	CF ₂ -O	H	CN	2,6-диметилморфолин-4-ил	129
14	NO ₂	Cl	H	Cl	Et, Et	95
15	NO ₂	Cl	H	Cl	4-фенилпиперидин-1-ил	149
16	NO ₂	Cl	H	Cl	MeO(CH ₂) ₂ , MeO(CH ₂) ₂	83
17	NO ₂	Cl	H	Cl	4-метилпиперидин-1-ил	80
18	H	Cl	Cl	Cl	NC(CH ₂) ₂ , 2-фурфурил	68
19	H	Cl	Cl	Cl	Me, 2-фурфурил	62
20	H	Cl	Cl	Cl	2,6-диметилморфолин-4-ил	ЯМР
21	NO ₂	Cl	H	Cl	4-метилпиперидин-1-ил	92
22	NO ₂	Cl	H	Cl	4-бензилпиперидин-1-ил	94
33	NO ₂	Cl	F	Cl	2,6-диметилморфолин-4-ил	117
34	NO ₂	Cl	F	Cl	Me, 2-фурфурил	101
35	F	Cl	H	Cl	2,6-диметилморфолин-4-ил	
36	F	Cl	H	Cl	Me, 2-фурфурил	

Пример 2. 1-(имидазол-1-ил)метил-4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол (съединение 23).

0,15 ml 1,8-дiazобидикло(5.4.0)ундецен-7-ен се прибавят, при стайна температура, към разтвор на 2,55 g (0,01 mol) 4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол и 0,90 g (0,03 mol) пар-формалдехид в 70 ml тетраhydroфуран (ТХФ). Реакционната смес се разбърква 4 h при стайна температура. Сместа се охлажда до 0°C и в нея се прибавя на капки разтвор на тионилхлорид (4,75 g, 0,015 mol) в 20 ml ТХФ и разбъркването продължава още 4 h при стайна температура. Реакционната среда се концентрира до сухо. Остатъкът се улавя с 15 ml хептан, след което се суши. Получават се 2,15 g (0,0073 mol) 1-хлорометил-4-хлоро-3-(3,5-дихлорофе-нил)-пиразол, топящ се при 88°C.

1,1 g (0,0074 mol) натриев йодид се при-

бавя към разтвор на 2,15 g (0,0073 mol) 1-хлорометил-4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол в 40 ml безводен ацетон. Реакционната смес се разбърква в продължение на 4 h при стайна температура. Натриевият хлорид се отстранява чрез филтриране и реакционната среда се разрежда с 30 ml безводен ДМФ. След прибавяне на 0,51 g (0,0075 mol) имидазол и на 1,05 g (0,0076 mmol) K₂CO₃ разбъркването продължава още 2 h при 60°C. Реакционната смес се излива в 250 ml ледена вода. Утайката се отделя с филтриране, промива се с 20 ml вода и 20 ml хептан и се суши под понижено налягане. Получават се 1,95 g (0,006 mmol) 1-(имидазол-1-ил)метил-4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол, топящ се при 157°C.

По метода от пример 2 са получени съединенията с формула III, дадени в таблицата по-долу:

Съединение No.	X ₁	X ₂	X ₄	Y	NR ₁ R ₂	Т.т. (°C)
24	H	Cl	Cl	Cl	[1,2,4]триазол-1-ил	177
25	H	Cl	Cl	Cl	пиразол-1-ил	205

Пример 3. 1-(1,4-дихидро-2H-3,1-бензоксазин-1-ил)метил-4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол (съединение 26).

Една капка оцетна киселина се прибавя към разтвор на 2,55 g (0,01 mol) 4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол и 2 ml (0,025 mol) воден разтвор (37%) формалдехид в 30 ml етанол. Разтвор на 1,25 g (0,01 mol) о-аминобензалкохол в 10 ml етанол се прибавя на капки към реакционната смес при стайна температура. Получената реакционна смес се разбърква в продължение на 5 h при същата температура, след това се концентрира до сухо под понижено налягане. Твърдият остатък се улавя в 50 ml вода, екстрахира се с 50 ml етилов етер. Органичната фаза се суши върху MgSO₄ и се концентрира под понижено налягане. Получават се 3,60 g (0,0091 mol) от 1-(1,4-дихидро-2H-3,1-бензоксазин-1-ил)метил-4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол, топящ се при 143°C.

Пример 4. (4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол-1-ил)триетиламониев хлорид (съединение 27). 1,1 g (0,0074 mol) натриев йо-

дид се прибавят към разтвор на 2,15 g (0,0073 mol) 1-хлорометил-4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол (получен както в пример 2) в 40 ml безводен ацетон. Реакционната смес се разбърква в продължение на 4 h при стайна температура. Натриевият хлорид се отстранява чрез филтриране. Към филтратата се прибавя 0,76 g (0,0075 mol) триетиламин и реакционната смес се разбърква 12 h при стайна температура. Утайката се събира чрез филтриране, промива се с 20 ml хептан, суши се под понижено налягане. Получават се 2,55 g (0,00525 mol) (4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)-фенилпиразол-1-ил)триетиламониев хлорид, топящ се при 175°C.

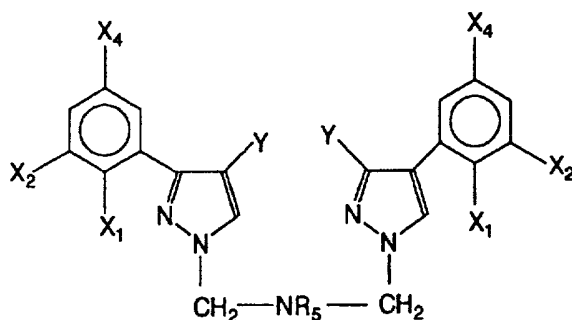
Пример 5. 1,1-бис((4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол-1-ил)метил)-4-(диметиламино)анилин (съединение 28).

Към разтвор на 2,5 g (0,01 mol) 4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол и 2,4 ml (0,03 mol) воден разтвор (37%) на формалдехид в 30 ml толуол се прибавят няколко кристалчета р-толуолсулфонова киселина. Към него се прибавя разтвор на 0,70 g (0,005 mol) 4-(димети-

ламино)анилин в 10 ml толуол, на капки, при стайна температура. Реакционната смес се разбърква в продължение на 5 h под обратен хладник, след това се концентрира до сухо под понижено налягане. Твърдият остатък се улавя с 50 ml вода, 50 ml хептан, и след това се

суши под понижено налягане. Получават се 2,80 g (0,0043 mol) 1,1-бис((4-хлоро-3-(3,5-дихлорофенил)пиразол-1-ил)метил)-4-(диметиламино)анилин, топящ се при 181°C.

Съгласно метода, използван в пример 5, са получени съединенията с формула IV:



събрани в таблицата, дадена по-долу:

Съединение No.	X ₁	X ₂	X ₄	Y	R ₅	Т.т.(°C)
29	H	Cl	Cl	Cl	тетраhydroфур-1-ил	130
30	H	Cl	Cl	Cl	ОН	183
31	H	Cl	Cl	Cl	Me ₂ N(CH ₂) ₂	95

Пример 6. 1,3-бис((4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенил)пиразол-1-ил)метил-2,3-дихидробензимидазол (съединение 32).

Към разтвор на 2,55 g (0,01 mol) 4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенилпиразол и 2,4 ml (0,03 mol) воден разтвор (37%) на формалдехид в 30 ml етанол се прибавя една капка оцетна киселина. Към тази смес се прибавя на капки, при стайна температура, разтвор на 0,55 g (0,005 mol) 1,2-фенилендиамин в 10 ml етанол. Реакционната смес се разбърква в продължение на 5 h при 60°C. Утайката се отделя с филтриране, промива се с хептан, след това се суши под понижено налягане. Получават се 0,87 g (0,00135 mol) 1,3-бис((4-хлоро-3-(3,5-дихлоро)фенил)пиразол-1-ил)метил-2,3-дихидробензимидазол, топящ се при 170°C.

Пример 7. 8-трет.бутил-2-хлорметил-1,4-диоксаспиро-(4,5)-декан.

97 g (0,597 mol) 4-трет.бутилциклохексанон и 134,7 g (1,184 mol) 3-хлоропропан-1,2-диол се разтварят в 1100 ml толуол в присъствието на 11,5 g (0,060 ml) APTS. Реакционната смес се нагрява под обратен хлад-

ник в продължение на 6 h, като водата се отделя с уловка на Dean-Stark. Реакционната смес се темперира до стайна температура, промива се двукратно с 1500 ml воден разтвор, съдържащ 5% NaHCO₃. Органичната фаза се суши върху MgSO₄ и се концентрира под вакуум. Остатъчното масло се използва пряко в следващия етап (добив: 99%, анализ ЯМР).

Пример 8. 8-трет.бутил-2-(циклохексиламинометил)-1,4-диоксаспиро-(4,5)-декан.

В автоклав се приготвя разтвор от 6,5 g (0,0250 mol) 8-трет.бутил-2-хлорметил-1,4-диоксаспиро-(4,5)-декан и 4,6 g (0,0450 mol) циклохексиламин в 50 ml 95%-ов етанол в присъствието на 5,65 g (0,040 mol) K₂CO₃ и 0,42 g (0,0025 mol) KI. Реакционната смес се нагрява с разбъркване при 189°C в продължение на 8 h. След охлаждане до стайна температура реакционната среда се излива в 500 ml вода, екстрахира се с 200 ml CH₂Cl₂. Органичната фаза се суши върху магнезиев сулфат и се концентрира под вакуум. Кафявото масло се използва директно в следващия етап (добив: 98%; анализ: ЯМР).

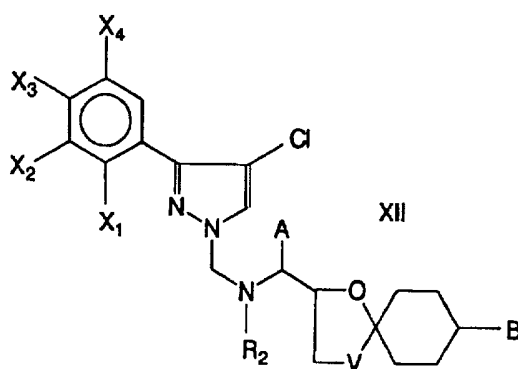
Пример 9. 4-хлоро-3-(2-нитро-3-хлорофенил)-1-(N-циклохексил-1,4-диоксаспиро-(4,5)-декан-8- (трет.бутил)-2-метанаминометил)пиразол (съединение 37).

а) Към разтвор на 7,0 g (0,027 mol) 4-хлоро-3-(2-нитро-3-хлорофенил)-пиразол и 2,40 g параформалдехид в 100 ml ТХФ се прибавя, при стайна температура, 0,40 ml 1,8-диазабицикло(5.4.0)ундецен-7-ен. Реакционната смес се разбърква в продължение на 4 h при стайна температура, концентрира се под понижено налягане, улавя се със смес от 150 ml вода и 150 ml метиленхлорид. Органичната фаза се суши върху магнезиев сулфат, концентрира се под вакуум. Получават се 7,40 g 1-хидроксиметил-1-хлоро-3-(2-нитро-3-хлорофенил)пиразол, топящ се при 146°C (добив: 95,5%).

б) към разтвор на 1,21 g (0,0038 mol) 1-хидроксиметил-1-хлоро-3-(2-нитро-3-хлорофе-

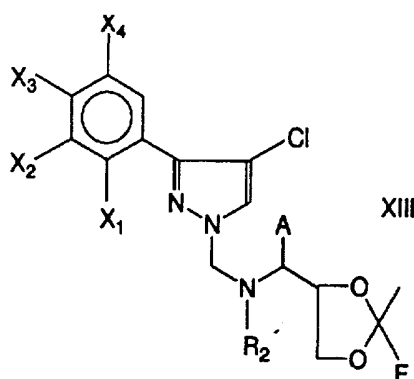
нил)пиразол в 10 ml 95%-ов етанол се прибавя, на капки, при стайна температура, 1,25 g (0,0040 mol) 8-трет.бутил-2-(циклохексиламинометил)-1,4-диоксаспиро-(4,5)-декан, разтворен в 10 ml 95%-ов етанол. Реакционната смес се разбърква в продължение на 12 h при стайна температура. Реакционната среда се излива в смес от 70 ml вода и 70 ml CH_2Cl_2 . Органичната фаза се суши върху магнезиев сулфат и се концентрира под вакуум. Получават се 2,25 g 4-хлоро-3-(2-нитро-3-хлорофенил)-1-(N-циклохексил-1,4-диоксаспиро-(4,5)-декан-8-(трет.бутил)-2-метанаминометил)пиразол (добив: 99%; анализ: ЯМР).

Като се работи по аналогичен на описания по-горе метод, са получени следните съединения с формули XII и XIII, които са представени в дадените по-долу таблици:



Съединение No.1	X ₁ X ₂ X ₃ X ₄	R ₂	A	V	B	т.т. °C
38	NO ₂ , Cl, H, H	n-пропил	H	O	t-Bu	
39	NO ₂ , Cl, H, H	изопропил	H	O	t-Bu	
40	NO ₂ , Cl, H, H	2-метиламиноетил	H	O	t-Bu	
41	NO ₂ , Cl, H, H	2-метоксиетил	H	O	t-Bu	
42	NO ₂ , Cl, H, H	циклохексилметил	H	O	t-Bu	
43	NO ₂ , Cl, H, H	бензил	H	O	t-Bu	
44	NO ₂ , Cl, H, H	фурфурил	H	O	t-Bu	
45	NO ₂ , Cl, H, H	тетрахидрофурфурил	H	O	t-Bu	
46	NO ₂ , Cl, H, H	тиен-2-илметил	H	O	t-Bu	
47	NO ₂ , Cl, H, H	2-морфолин-1'-илетил	H	O	t-Bu	

t-Bu = трет.бутил



Съединение No.	X ₁ X ₂ X ₃ X ₄	R ₂	A	F	т.т. °C
48	NO ₂ , Cl, H, H	изопропил	CH ₂ S(4-Cl-C ₆ H ₄)	t-Bu	
49	NO ₂ , Cl, H, H	бензил	CH ₂ O(4-Cl-C ₆ H ₄)	t-Bu	
50	NO ₂ , Cl, H, H	фурфурил	CH ₃	i-Bu	

Пример 10. Тест in vivo върху *Botrytis cinerea* при краставици.

Водната суспензия на тестваната активна съставка с концентрация 1 g/l е получена чрез стриване на 60 mg от нея в смес, състояща се от 5 ml ацетон и 0,3 ml 10%-ов разтвор на повърхностно активен агент (TWEEN 80, олеат на производно на полиоксиетиленсорбитан), след това обемът се довежда до 60 ml с вода. Накрая тази водна суспензия се разрежда с вода за получаване на желаната крайна концентрация на активната съставка.

Растенията (краставици сорт Маркетер), засети върху субстрат торф-пуцолан 50/50 и култивирани в продължение на 11 дни в оранжерия се обработват чрез пулверизиране на суспензията, съдържаща активната съставка, описана по-горе. Растенията-свидетели са обработени чрез пулверизиране с воден разтвор, несъдържащ активна съставка.

24 h след обработката растенията са заразени с отлагане на капки от суспензия на спори от *Botrytis cinerea*, чувствителни спрямо бензимидазоли или устойчиви на бензимидазоли. Спорите са получени от 15-дневни култури, като накрая е приготвена суспензия с концентрация 150 000 U/cm³.

След заразяването растенията са поставени в атмосфера, наситена с влага. Отчитането на резултатите в сравнение с тези при

растенията-свидетели е извършено 6 дни след заразяването.

При тези условия, при доза 1 g/l се наблюдава добра (най-малко 75%) или пълна защита със съединенията от 1 до 11, от 14 до 22, 30 и 31.

Пример 11. Тест in vivo върху *Pyricularia oryzae*, причинител на пирикуляриозата по ориза.

Чрез фино смилане се приготвя водна суспензия на активната съставка, която ще се тества, със следния състав: активна съставка 60 mg, повърхностно активен агент Tween 80, 10% воден разтвор; 0,3 ml; обемът се довежда до 60 ml с вода.

Накрая тази водна суспензия се разрежда с вода за получаване на желаната концентрация на активната съставка.

Оризът, засят в саксийки в смес 50/50 обогатен торф/пуцолан, се обработва на стадий 10 cm височина, чрез пулверизиране с гореписаната суспензия.

След 24 h върху листата се нанася водна суспензия от спори на *Pyricularia oryzae*, получена от 15-дневна култура, от която е приготвена суспензия с концентрация 100 000 U/cm³.

В продължение на 24 h оризовите растения се инкубират (25°C, 100% относителна влажност), след това се поставят в клетки за наблюдение при същите условия в продълже-

ние на 5 дни.

Отчитането на резултатите се извършва 6 дни след заразяването.

При тези условия и при доза 1 g/l се наблюдава добра (най-малко 75%) или пълна защита със следните съединения: 1 до 22, 29 и 31.

Пример 12. Тест in vivo върху *Alternaria brassicae* по репички

Получена е водна суспензия с концентрация 1 g/l активна съставка чрез смилане на 60 g от нея в следната смес: ацетон 5 ml, повърхностно активен агент (TWEEN 80), 10% воден разтвор, 0,3 ml; обемът се довежда до 60 ml с вода.

Накрая тази водна суспензия се разрежда с вода за получаване на желаната концентрация на активната съставка.

Растенията, репички Сорт Перно), засети върху субстрат торф - пуцолан 50/50 са култивирани в оранжерия и на стадий котиледони се обработват чрез пулверизиране с описаната по-горе суспензия на активната съставка.

Растенията-свидетели се обработват чрез пулверизиране с воден разтвор, несъдържащ активна съставка.

24 h след обработката растенията са разрезани чрез пулверизиране с воден разтвор на спори (40 000 сп./ml), получени от 13-дневна култура.

След заразяване растенията се поставят при температура 18-20°C в атмосфера, наситена с влага. Отчитането на резултатите, в сравнение с тези при растенията-свидетели, се извършва 6 дни след заразяването.

При тези условия се наблюдава, при доза 1 g/l, добра (най-малко 75%) или пълна защита със съединенията 1,2,16, 17, 19, 23 до 28,30,31.

Тези резултати показват ясно добрите фунгицидни свойства на производните съгласно изобретението спрямо гъбични заболявания при растенията, дължащи се на гъбички, принадлежащи към най-различни семейства, като *Phycomycetes* по-точно маната по лозята, *Basidiomycetes*, по-точно видовете *Puccinia* sp., *Alternaria* sp., *Ascomycetes*, *Adelomycetes* или *fungi imperfecti*, по-точно *Botrytis* sp., *Pyricularia oryzae*.

За приложението им в практиката съединенията съгласно изобретението рядко се

използват самостоятелно. Най-често тези съединения са част от състав. Тези състави, приложими като фунгицидни агенти, съдържат като активна съставка едно съединение съгласно изобретението, смесено с твърди или течни носители, приемливи в селското стопанство и с повърхностно активни агенти, също така приемливи в селското стопанство. По-точно, приложими са обичайните инертни носители и обичайните повърхностно активни агенти. Тези агрохимични състави също са част от изобретението.

Тези състави могат да съдържат също и други видове съставки, като например защитни колоиди, адхезиви, сгъстители, тиксотропни агенти, агенти, спомагащи проникването, стабилизатори и др. По-общо, използваните състави в изобретението могат да бъдат комбинирани с всички твърди или течни прибавки, които са съвместими с обичайните техники за получаване на агрохимични състави.

Най-общо, съставите съгласно изобретението съдържат от 0,05 до около 95% тегл. от съединението съгласно изобретението (наричано по-нататък активна съставка), един или повече твърди или течни носители, и, евентуално, един или повече повърхностно активни агенти.

С термина "носител", в представеното описание, се означава органичен или неорганичен материал, природен или синтетичен, с който се смесва съединението, за да се улесни нанасянето му върху растенията, семената или почвата. По принцип този носител е инертен и трябва да бъде приемлив за приложение в селското стопанство, а именно за обработваните растения. Този носител може да бъде твърд (глини, природни или синтетични силикати, силикагел, смоли, восъци, твърди торове и т.н.) или течни (вода; алкохоли, главно бутанол и др.).

Повърхностно активният агент може да бъде емулгатор, /диспергатор/ или омекрител от йонен или нейонен тип или смес от такива повърхностно активни агенти. Като пример могат да се споменат солите на полиакрилови, лигнинсулфонови, фенолсулфонови или нафталинсулфонови киселини, поликондензационни продукти на етиленовия оксид с мастни алкохоли, киселини или амини, заместени феноли (основно алкилфеноли или арилфеноли), соли на естерите на сулфоян-

тарните киселини, производни на таурина (главно алкилтаурати), фосфорни естери на полиоксиетилирани алкохоли или феноли, естери на мастни киселини и на полиоли, производни със сулфатни, сулфонатни и фосфатни функционални групи на горните съединения. Наличието на най-малко един повърхностно активен агент е задължително, когато съединението и/или инертният носител не са разтворими във и когато средата, с която се извършва приложението, е вода.

Също така съставите за приложение в селското стопанство съгласно представеното изобретение могат да съдържат активните съставки от изобретението в твърде широки граници, започващи от 0,05 до 95% тегл. Съдържанието на повърхностно активен агент също е в широки граници - от 5 до 40%.

Тези състави съгласно изобретението са под твърде различни форми твърди или течни.

Като форми на твърди състави могат да се посочат прахове за поръсване (със съдържание на активната съставка до 100%) и гранулатите, по-точно такива, получени с екструзия, пресоване, импрегниране на гранулиран носител, гранулиране на прах (съдържанието на активна съставка в тези гранули е между 0,5 и 80% в последния случай), разтворими таблетки или таблетки.

Съставите с формула I могат да бъдат използвани под формата на прахове за поръсване; може да се използва състав, съдържащ 50 g активна съставка и 950 g талк; може да се използва състав, съдържащ 20 g активна съставка, 10 g фино смлян силициев диоксид и 970 g талк; тези съставки се смесват и смилат и сместа се нанася чрез поръсване.

Като форми на течни състави или на такива, предназначени за получаване на течни състави по време на приложението им, могат да се посочат разтвори, по-точно разтворими във вода концентрати, емулсионни концентрати, емулсии, концентрирани суспензии, аерозоли, омокрящи се прахове (или прахове за пулверизиране), пасти, гелове.

Емулсионните или разтворими концентрати най-често включват от 10 до 80% активна съставка, готовите за нанасяне емулсии или разтвори от своя страна съдържат от 0,001 до 20% активна съставка.

Освен разтворител емулсионните концентрати могат да съдържат, когато е необхо-

димо, от 2 до 20% други добавки, като стабилизатори, повърхностно активни агенти, агенти, улесняващи проникването, инхибитори на корозията, оцветители или адхезиви, като посочените по-горе.

Като се излезе от тези концентрати при разреждане с вода могат да се получат емулсии с всяка желана концентрация, които да са подходящи за всяко специфично приложение върху селскостопанските култури.

Като пример по-долу са дадени съставите на няколко емулгируеми концентрати.

Пример СЕ1. Концентратът съдържа в g/l: активна съставка 400, алкален додецилбензенсулфонат 24, оксиетилиран нонилфенол с 10 молекули етиленов оксид 16, циклохексанон 200 и ароматен разтворител до 1 l.

Съгласно друга рецептура за емулсионен концентрат се използва посоченият в следващия пример.

Пример СЕ2. Концентратът съдържа в g: активна съставка 250, епоксифирано растително масло 25, смес от алкоиларилсулфонат и етер на полигликол и мастни алкохоли 100, диметилформамид 50 и ксилен 575.

Концентрираните суспензии, които се нанасят чрез пулверизиране, се получават по традиционен метод за получаване на стабилен течен продукт, който не се утаява, и обикновено съдържат от 10 до 75% активна съставка, от 0,5 до 15% повърхностно активни агенти, от 0,1 до 10% тиксотропни агенти, от 0 до 10% други добавки като инхибитори на корозия, стабилизатори, агенти, спомагащи проникването, и адхезиви и като носител, вода или органична течност, в която активната съставка е слабо- или неразтворима: в носителя могат да бъдат разтворени някои твърди органични материали или минерални соли с цел да се попречи на утаяването или като противозамръзващи средства.

Като пример е даден следният състав на концентрирана суспензия.

Пример SC1. Суспензията съдържа в g: активна съставка 500, полиетоксилиран тристирилфенолсулфат 50, полиетоксилиран алкилфенол 50, натриев поликарбоксилат 20, етиленгликол 50, органополисилоксаново масло 1, полизахарид 1,5 и вода 316,5.

Омокрящите се прахове (или праховете за пулверизиране) обикновено се приготвят така, че да съдържат от 20 до 95% актив-

на съставка и те съдържат, освен твърдия носител, и от 0 до 30% омокрящ агент, от 3 до 20% диспергиращ агент и, когато е необходимо, от 0,1 до 10% един или повече стабилизатора и/или други добавки, като агенти, спомагащи проникването, адхезиви или противослепващи агенти, оцветители и други.

За да се получат праховете за поръсване или омокрящите се прахове, активната съставка се смесва интимно в съответни смесители с останалите добавки и се смилат в мелници или други подходящи съоръжения за смилане. Така се получават прахове за пулверизиране, чиято омокряемост и способност да образуват суспензии са много добри; те могат да образуват суспензии с вода с всяка желана концентрация, които могат да се прилагат при нанасянето им върху листата на растенията.

Вместо омокрящи се прахове могат да се приготвят пасти. Условието за получаване и начините на приложение на тези пасти са подобни на тези на омокрящите се прахове и на праховете за поръсване.

Като пример, по-долу са дадени различни състави за омокрящи се прахове (или прахове за пулверизиране):

Пример РМ1. Съставът съдържа в %: активна съставка 50, етокселиран мастен алкохол (омокрител) 2,5, етокселиран фенилетилфенол (диспергиращ агент) 5 и креда (инертен носител) 42,5.

Пример РМ2. Съставът съдържа в %: активна съставка 10, синтетичен оксоалкохол с разклонена верига, етокселиран при C13 с 8 до 10 единици етиленов оксид (омокрящ агент) 0,75, неутрален калциев лигносулфонат (диспергиращ агент) 12 и калциев карбонат (инертен пълнител) до 100.

Пример РМ3. Този състав за омокрящ се прах съдържа същите съставки, както в предишния пример, но с дадените по-долу пропорции в %: активна съставка 75, омокрящ агент 1,50, диспергиращ агент 8 и калциев карбонат (инертен пълнител) до 100.

Пример РМ4. Съставът съдържа в %: активна съставка 90, етокселиран мастен алкохол (омокрящ агент) 4 и етокселиран фенилетилфенол (диспергиращ агент) 6.

Пример РМ5. Съставът съдържа в %: активна съставка 50, смес от анионни и нейонни повърхностно активни агенти (омокрящ агент) 2,5, натриев лигносулфонат (диспергиращ

агент) 5 и каолинова глина (инертен носител) 42,5.

Водните дисперсии и емулсии, например съставите, получени чрез разреждане с вода на омокрящ се прах или на емулгируем концентрат съгласно изобретението, също са включени в обсега на действие на изобретението. Емулсиите могат да бъдат от типа вода в масло или масло във вода и могат да бъдат с консистенция на "майонеза".

Съединенията съгласно изобретението могат да бъдат приготвени под форма на диспергируеми във вода гранулати, които също са включени в обсега на действие на изобретението.

Тези диспергируеми гранулати с видим вискозитет 0,3 - 0,6 са с размери на частиците от 150 до 2000 μ , за предпочитане от 300 до 1500 μ .

Съдържанието на активна съставка на тези гранулати е от 1 до 90%, аз предпочитане от 25 до 90%.

Остатъкът от гранулата се състои главно от твърд пълнител и евентуално от повърхностно активни агенти, придаващи на гранулата свойствата да образуват с водата дисперсии. Тези гранулати могат да бъдат основно два типа, различаващи се в зависимост от това дали пълнителят е разтворим или не във вода. Когато пълнителят е водоразтворим, той може да бъде минерален или за предпочитане - органичен. Отлични резултати са получени с карбамид. В случай на неразтворим пълнител, за предпочитане е той да бъде минерален, например каолин или бентонит. Тогава, препоръчително е той да бъде смесен с повърхностно активни агенти (в границите от 2 до 20% тегл.), тъй като повече от половината се състои най-малко от един диспергиращ агент, за предпочитане анионен, като алкален, или алкалоземен полинафталинсулфонат или алкален или алкалоземен лигнинсулфонат, останалото представлява нейонни или анионни омокрящи агенти като алкален или алкалоземен алкоилнафталинсулфонат.

От друга страна, ако е необходимо, могат да се прибавят и други добавки, например консерванти.

Гранулатът съгласно изобретението може да бъде приготвен чрез смесване на необходимите съставки, последвано от гранулиране съгласно познатите техники (натрошаване,

кипящ слой, атомизиране, екструзия и т.н.). Обикновено се приключва с раздробяване, последвано от пресяване до избран размер на частиците в границите, споменати по-горе.

За предпочитане е да се използва екструзия, като се работи, както е показано в примерите, дадени по-долу:

Пример GD1. Диспергируеми гранулати. В смесител се смесват 90% тегл. от активната съставка и 10% гранулиран карбамид. Накрая сместа се смила в мелница. Получава се прах, която се овлажнява с около 8% тегл. вода. Навлажненият прахообразен материал се екструдира в екструдер с перфориран барабан. Получава се гранулат, който се суши, след това се раздробява и пресява, така че да се получат гранули с размери от 150 до 2000 μ .

Пример GD2. Диспергируеми гранулати.

В смесител се смесват следните съставки в %: активна съставка 75, омокрящ агент (натриев алкилнафталинсулфонат) 2, диспергиращ агент (натриев полинафталинсулфонат) 8, неразтворим във вода инертен пълнител (каолин) 15.

Тази смес се гранулира в кипящ слой, в присъствието на вода, след това се суши, раздробява и пресява по такъв начин, че да се получат гранулати с размери на частиците между 0,15 - 0,80 mm.

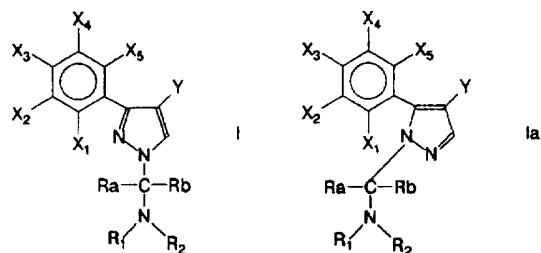
Тези гранулати могат да бъдат използвани поотделно, в разтвори или дисперсии във вода, по такъв начин, че да се получи търсената дозировка. Но те могат да бъдат използвани също и за получаване на смеси с други активни съставки, а именно фунгициди, като последните могат да бъдат под формата на омокрящи се прахове, гранули или водни суспензии.

Съставите, пригодени за съхранение и транспорт, най-добре трябва да съдържат от 0,5 до 95% тегл. активна съставка.

Цел на изобретението е използването на състави съгласно изобретението за борба срещу гъбични заболявания по растенията, както профилактично, така и терапевтично, нанасящи се върху листата или размножителния материал или върху мястото на растеж.

Патентни претенции

1. 3-арилпиразолови производни с формули



в които:

X_1, X_2, X_3, X_4 и X_5 , които могат да бъдат еднакви или различни, означават:

- водороден или халогенен атом, хидроксилна, меркапто-, циано-, тиоцианато-, нитро- или нитрозогрупа, аминогрупа, евентуално заместена с един или два алкилови, или фенилови, или ацилови групи, имини, енамини, амидини и гуанидини, получени от тази аминогрупа;

- алкилов, хидроксиалкилов, алкоксиалкилов, алкилтиоалкилов, алкилсулфинилалкилов, алкилсулфонилалкилов, бензилов, алкенилов, алкинилов, цианоалкилов, алкокси, алкенилокси, формил, ацетил, алкил- или алкокси (тио)карбонил, моно- или диалкиламино(тио)карбонил, иминокарбонил, моно- или диариламино(тио)карбонил, карбоксил, карбоксилатен, карбамоил или бензоил радикал,

- фенилов, фенокси- или фенилтиорадикал;

- алкил-, или алкокси-, или моно- или диалкиламино-, или фенил-сулфенилов, или -сулфинилов, или-сулфонилов радикал,

- фосфорилова група, заместена с две групи, избрани от групата, включваща алкил, алкокси, алкилтио, диалкиламино, бензилокси, фенилокси и фенил;

- триалкил- или алкилфенилсилилова група, като се има предвид, че във всичките споменати по-горе въглеродни алкиловата част от тези групи може да съдържа от 1 до 4 въглеродни атома и може евентуално да бъде халогенирана и че фенил означава евентуално заместен фенилов пръстен.

Две от съседните групи X_1, X_2, X_3, X_4 и X_5 могат да образуват въглероден пръстен, съдържащ общо от 5 до 7 члена, който може да включва един или повече от следните атоми или групи: O, S, N, C=O, C=S, SO, SO₂, CH=CH. Въглеродните атоми от този пръстен могат да бъдат незаместени или заместени

ни с поне един халогенен атом и/или поне една хидроксилна, алкокси-, алкилтио-, моно- или диалкиламино-, алкилсулфинилова или -сулфонилова група, като алкиловата част е според дефинираното по-горе, при условие че поне една от X-групите е различна от водород:

Y е:

- водороден или халогенен атом;
- хидроксилна или меркаптогрупа и техните формилни или алкил-, или алкокси-, или amino(тио) ацилирани производни, като е възможно аминокгрупата да бъде евентуално заместена,
- нитро-, циано-, тиоцианато- или азидогрупа;
- алкилова, алкенилова, алкинилова, алкокси- или алкилтиогрупа, като всяка от тези групи евентуално е халогенирана;
- ацилов или тиоацилов радикал, който може да бъде: формилнов радикал, алкил- или алкенилкарбонилова или -тиокарбонилова група, като алкиловият или алкениловият радикал да може да бъде линеен или разклонен;
- алкокси-, или алкилтио-, или amino-, или моноалкиламино-, или диалкиламино-, или фениламино-, или алкилфениламино(тио)-карбонилна група;
- карбоксилна група или нейните соли;
- евентуално заместен фенокси;
- amino, незаместен или заместен с един или два алкила или фенила;
- алкилсулфинилова или алкилсулфонилова група, като алкиловата част е според дефинираното по-горе,

като е възможно Y или X₂ да образуват въглероден пръстен, съдържащ общо 5 - 7 члена, който може да включва един или повече от следните атоми или групи: O, S, N, C=O, C=S, SO, SO₂, CH=CH. Въглеродните атоми от този мост могат да бъдат незаместени или заместени с поне един халогенен атом и/или поне една хидроксилна, алкокси-, алкилтио-, моно- или диалкиламино-, алкилсулфинилова или -сулфонилова група, като алкиловата част е според дефинираното по-горе;

R₁ е

- водороден атом;
- радикал R, който може да бъде:
- (C₁₋₆) алкил (евентуално заместен с GR7)
- (C₃₋₇) циклоалкил, (C₃₋₇) циклоалкил (C₁₋₄) алкил, евентуално заместен с GR3 (де-

финирана по-долу);

- фенил, хетероцикъл "Het" (дефиниран по-долу), фенил (C₁₋₄) алкил, Het(C₁₋₄) алкил, евентуално заместен с 1 до 8 халогенни атома и GR4 (дефинирана по-долу);

- групата C(V)-V'R₀ или C(V)NR₀R'₀, в която:

- V и V', които могат да бъдат еднакви или различни, са кислороден или серен атом;

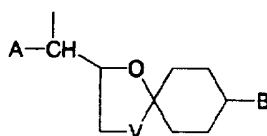
- R₀ и R'₀, които могат да бъдат еднакви или различни, могат да бъдат водороден атом, радикалите R и R', евентуално заместени с групата α, която може да бъде групата GR₁ (дефинирана по-долу), NZ₁Z₂, SO₂NZ₁Z₂, CVZ₁Z₂, където V е според дефинираното по-горе и Z₁ и Z₂ са водороден атом или радикалът R, който може също да бъде евентуално заместен с GR₂ (дефинирана по-долу);

Rb е водороден атом или може да образува с Ra въглероден пръстен с C₄₋₆,

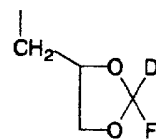
R₁ е:

- 1) R₀, в който Z₁ и Z₂ могат освен това да образуват с азотния атом, към който са присъединени, радикал Het (дефиниран по-долу), евентуално заместен с GR₃ (дефинирана по-долу); или радикал R', който може да бъде: алкенил, алкинил, фенилалкенил, фенилалкинил, Het-алкенил или Het-алкинил, алкениловата или алкиниловата част от тези радикали има C₂₋₆;

когато R₁ е групата R₀, или по-точно, когато R₀ е Het (C₁₋₄) алкил, той може да бъде по-специално група с формула IIa или IIb,



IIa



IIb

в която:

V има същото значение като дефинираното по-горе;

A е водороден атом или метилова група, при условие, че когато A е метилова група, V е кислороден атом; B е групата: C₁₋₁₄ алкил, C₃₋₇ циклоалкил, циклоалкилалкил C₃₋₇; C₁₋₈ за алкиловата част, C₆₋₁₀ арил, арилалкил C₆₋₁₀; C₁₋₈ за алкиловата част;

D е групата:

C_{1-14} алкил, халоалкил C_{1-14} за алкиловата част; 1 до 6 халогенни атома,

- цианалкил C_{1-4} за алкиловата част, аралкил, арилокси(тио)-алкил, арилсулфи(о) нилалкил, аралкилокси(тио)-алкил (C_{6-10} за ариловата част, C_{1-8} за алкиловата част; ариловата част е евентуално заместена с един или повече заместителя, избрани от групата GR4);

F, който може да бъде еднакъв или различен от D и да има същите значения, освен това може да бъде и водороден атом;

- 2) R_3 , който може да бъде:

- водороден атом;

- групата SO_2W_1 , в която W_1 е групата R или R' ;

- групата $C(V)W_2$, в която W_2 е групата R_0 , VR_0 или $NR_0R'_0$, където R_0 е според дефинираното по-горе;

- групата $P(V)W_3W'_3$, в която W_3, W'_3 , които могат да бъдат еднакви или различни, могат да бъдат групата R, VR или R' , като освен това W_3, W'_3 могат да образуват заедно с фосфорния атом, към който са присъединени, радикал Het, евентуално заместен с GR4 (дефинирана по-долу);

- групата $CW_4=N-W'_4$, където W_4 и W'_4 , които могат да бъдат еднакви или различни, могат да бъдат нитро, циано, $R_0, VR_0, C(V)V'R_0$ или групата $C(V)NR_0R'_0$, в която R_0 и R'_0 са според дефинираното по-горе, като R_0 в групата $C(V)V'R_0$ може да означава също и атом на алкален или алкалоземен метал; освен това е възможно W_4 и W'_4 да образуват заедно с азотния атом, към който са присъединени, Het радикал, евентуално заместен с GR3 (дефинирана по-долу);

3) групата $G1-T1-R_c$, в която:

- G1 е групата $SO_2, C(V), P(V)W_3$ или $C=N-W_4$;

- T1 е V, CH или $C\alpha$, като е възможно също G1 и T1 да образуват групата $N=CW_4$, като означенията V, W_3, W_4 и α са според дефинираното по-горе;

- R_c е алкил с C_{1-6} ;

4) групата $C(O)-R_0$, в която R_0 е според дефинираното по-горе;

5) групата NTT' , в която:

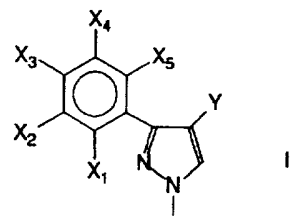
- T е $R_0, G1-T1-R_c$ или $N=CW_3W_4$ и T' е R_0 или R_3 , или $R_c, G2-T2R_c$ или $G1-T1R_c$;

$R_0, R_3, R_c, G1, G2, T1$ и $T2$ са според дефинираното по-горе;

G2 и T2 са съответно еднакви или раз-

лични от G1 и T1; и T и T' не могат да означават едновременно водороден атом и могат да образуват морфолинова или пиперидинова група;

6) групата $C(CR_aR_bNR_3)_nCR_aR_bR_4$, в която n е равно на нула или 1, R_a и R_b са според дефинираното по-горе, R_4 е радикал с формула



и R_5 е R_1 или $CR_aR_bR_2$;

7) групата $C(L)NT'T''$, в която L е V, T'' е $R_0, G1-T1-R_c$ или $CR_aR_bR_4$ и в която R_a, R_b, R_4, V и T' са според дефинираното по-горе, T' и T'' не могат да означават едновременно водороден атом и могат да образуват морфолинова или пиперидинова група;

R_2 , който може да бъде еднакъв или различен от R_1 и който може да има същите значения, което ще рече, че може да бъде $R_0, OR_0, R_3, R_c, G1-T1-R_c, G2-T2-R_c$ и $CR_aR_bR_4$, при условие, че не са едновременно водороден атом;

като освен това е възможно R_1 и R_2 да образуват заедно с азотния атом, към който са присъединени:

- азотсъдържащ Het-радикал, евентуално заместен с GR3, за предпочитане морфолино или пиперидино; или пиразолидино;

- група $N=CH-W_3$, в която W_3 е R, а R_b е водороден атом, и заместените амониеви соли (халиди, карбоксилати и сулфати) на тези съединения;

при условие, че ако специално не е посочено "алкил" означава алкил, съдържащ от 1 до 4 въглеродни атома; "циклоалкил" - циклоалкил, съдържащ от 1 до 4 въглеродни атома; "алкенил" или "алкинил" - алкенил или алкинил, съдържащ от 2 до 5 въглеродни атома; "Het" е моно- или бицикличен хетероциклен радикал, съдържащ от 5 до 10 въглеродни атома, а N, O, S или P са от 1 до 4; GR1 е халогенен атом, или нитро-, или цианогрупа; групата $R, R', OR, RS(O)_m$ с m равно на 1 до 3, $RC(V)V'$ или $R'C(V)V', GR2$ е халогенен атом, или нитро-, или цианогрупа, групата $R, R', OR, RS(O)_m$ с m равно на 1 до 3, $RC(V)V'$ или

$R'C(V)V'$, моно- или диалкиламино-, моно- или диалкиламино(тио) карбонилна, моно- или диалкиламиносулфонилна група; GR3 е халогенен атом, или нитро-, или цианогрупа, групата R, OR, $RS(O)_m$ с m равно на 1 до 3 или $RC(V)V'$ или моно- или диалкиламино-, моно- или диалкиламино(тио) карбонилна, моно- или диалкиламиносулфонилна група; GR4 е халогенен атом, или нитро-, или цианогрупа; алкил, алкокси, алкилсулфенил, алкилсулфонил, алкил(тио)- карбонил, алкокси(тио)карбонил; моно- или диалкиламино-, моно- или диалкиламино(тио) карбонилна, моно- или диалкиламиносулфонилна група, GR5 е халогенен атом, или нитро-, или цианогрупа, групата R,R'', OR, $RS(O)_3$, $RC(V)V'$ или $R'C(V)V'$; моно- или диалкиламино-, моно- или диалкиламино(тио)карбонилна, моно- или диалкиламиносулфонилна група;

GR6 е GR5, с изключение на R' и $R'C(V)V'$; GR7 е GR2, с изключение на алкил; като всичките радикали на тези заместители са дефинирани по-горе.

2. Съединения съгласно претенция 1, в чиято формула X_1, X_2, X_3, X_4 и X_5 са избрани от групата, включваща водороден или халогенен атом, цианов, нитро- или алкилов радикал, съдържащ от 1 до 4 въглеродни атома или две съседни X-групи образуват с фенила евентуално халогениран бензодиоксол.

3. Съединения съгласно претенция 1, в чиято формула Y е халогенен атом или цианогрупа.

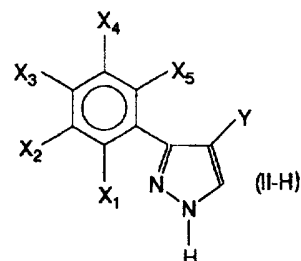
4. Съединения съгласно претенция 1, в чиято формула Ra и Rb, които могат да бъдат еднакви или различни, означават водороден атом или алкил, съдържащ от 1 до 4 въглеродни атома.

5. Съединения съгласно претенция 1, в чиято формула R_1 и R_2 , които могат да бъдат еднакви или различни, са радикалът R.

6. Съединения съгласно претенция 5, в чиято формула R_1 и R_2 , които могат да бъдат еднакви или различни, означават алкил, имащ от 1 до 4 въглеродни атома.

7. Съединение съгласно претенция 1, в чиято формула R_1 и R_2 , които могат да бъдат еднакви или различни, образуват заедно носещия ги азотен атом морфолинова, пиперидинова, пиридолинова, имидазолилова, триазолилова, пиразолилова или бензоксазинолова група.

8. Метод за получаване на съединения с формула I съгласно една от претенции от 1 до 7, в която R_1 и R_2 , които могат да бъдат еднакви или различни, са избрани от R_0 , характеризиращ се с това, че алдехид $R_2CH(O)$ или кетон $R_2R_3C(O)$ се подлага на взаимодействие в присъствието на амин R_1R_2NH с фенилпиразол с формула II-H



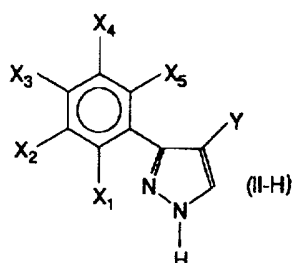
в която X_1 до X_5 и Y имат същите значения като тези във формула I, при температура между стайна температура и температурата на кипене, в среда на разтворител, евентуално в присъствието на каталитично количество силна киселина.

9. Метод за получаване на заместени амониени соли или на заместени имиридинови соли на съединенията с формула I съгласно една от претенции от 1 до 7, характеризиращ се с това, че пиразол с формула $R_4CR_5R_6U-U$ е халогенен атом или група, която може да бъде отстранена, такава като мезилова или толилова, се подлага на взаимодействие със стехиометрично количество алифатен или хетероциклен третичен амин RNR_1R_2 , съдържащ поне един азот, който може да образува сол, при температура между стайната температура и температурата на кипене, в среда на разтворител или на смес от разтворители, или на непротонен разтворител или смес от разтворители, избрани от групата, включваща ацетон и ацетонитрил, или в среда на полярен протонен разтворител или на смес от разтворители, избрани от групата, включваща метанол и етанол, или в среда на полярен разтворител или на смес от разтворители, такива като N,N-диметилформамид и N-метилпирилодон.

10. Метод за получаване на съединения с формула I съгласно една от претенции от 1 до 7, в които R_1 и R_2 представляват групата $CR_3R_4R_5$, което ще рече с формула $R_4CR_5R_6NR_1R_2R_3$, характеризиращ се с това, че хидроксиметилпиразол с формула $R_4CR_5R_6OH$ се подлага на взаимодействие с димерен пи-

разол с формула $R_4CR_5NHCR_6R_7$ или с формула амид в среда на ароматен или полярен протонен разтворител, при температура между стайната температура и температурата на кипене, в среда на разтворител, евентуално в присъствието на каталитично количество силна киселина.

11. Метод за получаване на съединения с формула I съгласно една от претенции от 1 до 7, в която R_1 и R_2 образуват заедно с носещия ги азотен атом групата $N=CH-W_3$, характеризиращ се с това, че анхидрид $R_1CH(O)$ се подлага на взаимодействие в присъствието на алкохолен разтвор на амоняк с фенилпиразол с формула II-H



в която X_1, X_2, X_3, X_4 и X_5 и Y имат същите значения като тези във формула I, при температура между стайната температура и температурата на кипене, в среда на полярен протонен разтворител, евентуално в присъствието на каталитично количество силна киселина.

12. Състав за предпазване на растения от гъбични заболявания, характеризиращ се с това, че съдържа като активна съставка поне едно съединение съгласно една от претенции от 1 до 7.

13. Съединение с формула $R_4CR_5NHCR_6R_7$, R_4CR_5OH или R_4CR_5NHCHO , в което R_6 е водороден атом, радикал R, който може да бъде:

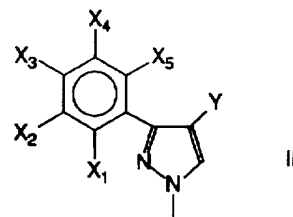
- C_{1-6} алкил (евентуално заместен с GR7);
- C_{3-7} циклоалкил, C_{3-7} циклоалкил C_{1-4} алкил, евентуално заместен с GR3 (дефинирана по-долу);

- фенил, хетероцикъл "Het" (дефиниран по-долу), фенил C_{1-4} алкил, Het C_{1-4} алкил, евентуално заместен с 1 до 8 халогенни атома и GR4 (дефинирана по-долу);

- групата $C(V)-V'R_9$ или $C(V)NR_9R'_9$, в която:

- V и V', които могат да бъдат еднакви или различни, са кислороден или серен атом, и R_9 и R'_9 , които могат да бъдат еднакви или

различни, могат да бъдат водороден атом, радикалите R и R', евентуално заместени с групата α , която може да бъде групата GR1 (дефинирана по-долу), NZ_1Z_2 , $SO_2NZ_1Z_2$, CVZ_1Z_2 , където V е според дефинираното по-горе и Z_1, Z_2 са водороден атом или радикалът R, който може също да бъде евентуално заместен с GR_2 (дефинирана по-долу); R_9 е водороден атом или може да образува с R_4 въглероден пръстен с C_{4-6} и R_4 е радикал с формула:



в която X_1, X_2, X_3, X_4 и X_5 , които могат да бъдат еднакви или различни, означават: водороден или халогенен атом, хидроксилна, меркапто-, циано-, тиоцианато-, нитро- или нитрозогрупа, аминогрупа, евентуално заместена с един или два алкилови, или фенилови, или ацилови групи, имини, енамини, амидини и гуанидини, получени от тази аминогрупа; алкилов, хидроксилалкилов, алкоксиалкилов, алкилтиоалкилов, алкилсулфинилалкилов, алкилсулфонилалкилов, бензилов, алкенилов, алкинилов, цианоалкилов, алкокси, алкенилокси, формил, ацетил, алкил- или алкокси(тио)карбонил, моно- или диалкиламино(тио)карбонил, иминокарбонил, моно- или диариламино(тио)карбонил, карбоксил, карбоксилатен, карбамоил или бензилов радикал; фенилов, фенокси- или фенилтиорадикал; алкил-, или алкокси-, или моно- или диалкиламино-, или фенил-сулфенилов, или -сулфенилов, или -сулфонилов радикал; фосфорилова група, заместена с две групи, избрани от групата, включваща алкил, алкокси, алкилтио, диалкиламино, бензилокси, фенилокси и фенил; триалкил- или алкилфенилсилилова група, като се има предвид, че във всичките споменати по-горе въглеводородни алкиловата част от тези групи може да съдържа от 1 до 4 въглеродни атома и може евентуално да бъде халогенирана и че фенил означава евентуално заместен фенилов пръстен; две от съседните групи X_1, X_2, X_3, X_4 и X_5 могат също да образуват въглероден пръстен, съдържащ общо от 5 до 7 члена, който

може да съдържа един или повече от следните атоми или групи: O, S, N, C=O, C=S, SO, SO₂, CH=CH. Въглеродните атоми от този пръстен могат да бъдат незаместени или заместени с поне един халогенен атом и/или поне една хидроксилна, алкокси-, алкилтио- моно- или

5

диалкиламино-, алкилсулфинилова или -сулфонилова група, като алкиловата част е съгласно дефинираното по-горе, при условие че поне една от X-групите е различна от водород; които могат да бъдат използвани като междинни съединения.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: И.Михайлова

Редактор: Р.Николова

Пор. 39681

Тираж: 40 СР