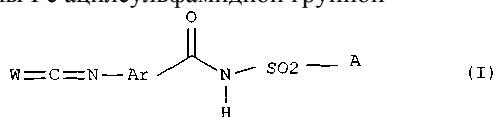


Объектом настоящего изобретения является способ получения бифункциональных фенилизо(тио)цианатов общей формулы I с ацилсульфамидной группой



где остатки имеют следующие значения:

W означает кислород или серу,

Аг означает фенил, который может быть замещен один или несколько раз галогеном:

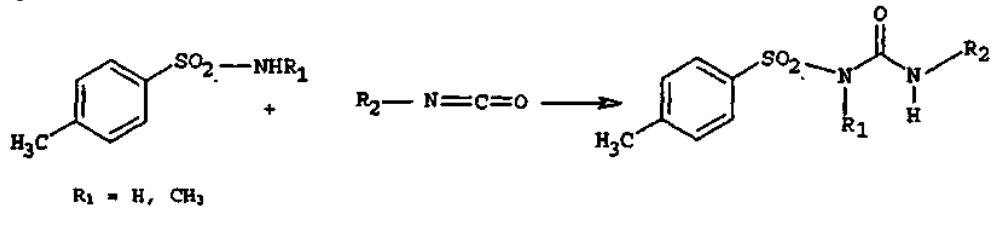
взаимодействием анилинов или их гидрохлоридов с производными фосгена.

Другим объектом изобретения являются бифункциональные фенилизо(тио)цианаты.

Амиды изо(тио)цианатобензоилсульфаминовой кислоты являются потенциальными предварительными ступенями для получения средств защиты растений с группой триазол-3,5-дион-4-ила, пиримидин-2,6-дион-1-ила или 1,3,5-триазин-2,4,6-трион-1-ила или их S-аналогами, как они описаны в международной заявке WO 01/83459. Вследствие своей реакционной способности изо(тио)цианатовые структурные единицы могут легко переводиться в другие группы, такие как (тио)мочевинные или уретановые группы. Их получение, однако, по нижеприведенным причинам считалось до сих пор невозможным.

В принципе фенилизо(тио)цианаты можно получить взаимодействием первичных ароматических аминов с фосгеном, соответственно с тиофосгеном (см., например, публикацию Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, т. IX, стр. 869, 875-877 и т. VIII, стр. 120-124). Другие общие способы известны, например, из EP 70389, EP 75267 и EP 409025.

Все описанные способы имеют общим то, что примененные фенилизо(тио)цианаты не имеют ацил-сульфамидных групп. Известно, что изо(тио)цианатовая группа реагирует с сульфамидной группой с образованием сульфомочевин. Так, например, авторы J. Cervello и T. Sastre в публикации *Synthesis* 1990, стр. 221-222, описывают взаимодействие сульфамида с изоцианатами согласно следующей последовательности реакций:



Из US 4309209 известно, что фенилизоцианаты реагируют с хлорметан-(N-метил)сульфамидом ( $=\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ ) с образованием 1,2,4-тиадиазолидин-1,1,3-триона. Авторы Р. Schwenkraus и Н.-Н. Otto описывают в публикации Arch. Pharm (Weinheim) 326, стр. 437-441 (1993) взаимодействие 3-галоген-алкил-2-амил-изоцианата с фенилизоцианатом с образованием изобарометильных соединений.

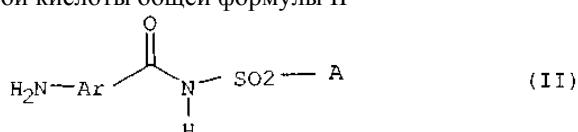
из DE 3433391 известно взаимодействие сахарины с ацилизоцианатами с получением N-ацилизоцианатов, производных сахарины.

авторы B.A. Arbuzov, N.N. Zobova и N.R. Fedotava описывают в публикации JZV AH СССР, Ser Khim 1990, 2874 (английский перевод опубликован в: Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Sciences, Bd. 39, (1990) S. 2610) N- и O-ацилирование сахарина взаимодействием с трифторацетилизоцианатом.

Исходя из этого, получение фенилизо(тио)цианатов, которые в одной и той же молекуле имеют еще реакционноспособную ацилсульфамидную функцию, а также их выделение без межмолекулярных последующих реакций считалось невозможным. Специалисты в данной области должны были предполагать, что сульфамиды вследствие их кислотного протона реагируют с фенилизо(тио)цианатами с получением производных сульфонилмочевины. До сих пор не был описан способ получения фенилизо(тио)цианатов, которые в качестве других функциональных групп имеют ацилсульфамидную группу.

В основу изобретения положена задача разработки амидов изо(тио)цианатобензоилсульфаминовой кислоты формулы I:

Неожиданным образом было установлено, что эта задача решается способом, при котором амид аминобензоилсульфаминовой кислоты общей формулы II



где остатки Ar и A имеют вышеупомянутое значение, подвергают взаимодействию с фосгеном, дифосгеном, соответственно тиофосгеном.

В соответствии с этим, настоящее изобретение относится к способу получения фенилизо(тио)цианатов общей формулы I, который отличается тем, что соединение общей формулы II или его HCl-аддукт подвергают взаимодействию с фосгеном, тиофосгеном или дифосгеном (см. схему 1). На схеме 1 остатки Ar, A и W имеют вышеупомянутые значения.

Схема 1



Получаемые способом согласно изобретению с высоким выходом фенилизо(тио)цианаты формулы I являются ценными промежуточными продуктами для получения средств защиты растений, в частности, 3-(триазолидион)замещенных фенилсульфамоилкарбоксамидов. Поэтому другим объектом изобретения является способ получения 3-гетероциклизамещенных фенилсульфамоилкарбоксамидов, исходя из фенилизо(тио)цианатов формулы I. Соединения I согласно изобретению являются неожиданным образом стабильными, хорошо получаемыми также и в технических масштабах соединениями. Изобретение относится также к фенилизо(тио)цианатам общей формулы I. Стабильность соединений I согласно изобретению является неожиданной потому, что специалист в данной области ожидал бы межмолекулярную реакцию между изо(тио)цианатной структурной единицей и сульфамидной группировкой.

Названные при определении заместителей органические молекулы представляют собой - как и значение галоген - сборные понятия для индивидуального перечисления отдельных членов групп, причем обозначение  $C_n-C_m$  означает возможное количество атомов углерода в части молекулы. Все углеродные цепи, т.е. все алкильные, алкенильные и алкинильные части могут быть разветвленными или неразветвленными. Если не указано по-другому, галогенированные остатки имеют предпочтительно от одного до шести одинаковых или различных атомов галогена. Галоген означает фтор, хлор, бром или йод.

Далее имеются, например, следующие значения:

$C_1-C_4$ -апкил означает, например, метил, этил, пропил, 1-метилэтил, бутил, 1-метилпропил, 2-метилпропил или 1,1-диметилэтил;

$C_1-C_{10}$ -алкил означает насыщенный, алифатический углеводородный остаток с 1 до 10 атомами углерода, например  $C_1-C_4$ -алкил, как приведено выше, а также, например, н-пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 2,2-диметилпропил, 1-этилпропил, гексил, 1,1-диметилпропил, 1,2-диметилпропил, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,1-диметилбутил, 1,2-диметилбутил, 1,3-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 2,3-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1-этилбутил, 2-этилбутил, 1,1,2-триметилпропил, 1-этил-1-метилпропил, 1-этил-3-метилпропил, н-гептил, н-нонил, н-декил, 1-метилгексил, 1-этилгексил, 1-метилгептил, 1-метилоктил, 1-метилнонил;

$C_2-C_{10}$ -алкенил означает однократно ненасыщенный олефиновый углеводородный остаток с 2-10 атомами углерода, предпочтительно с 3-6 атомами углерода, например этиенил, проп-2-ен-1-ил (=аллил), проп-1-ен-1-ил, бут-1-ен-4-ил, бут-2-ен-1-ил, бут-3-ен-1-ил, 1-метилпроп-2-ен-1-ил, 2-метилпроп-2-ен-1-ил, 1-пентен-3-ил, 1-пентен-4-ил, 2-пентен-4-ил, 1-метилбут-2-ен-1-ил, 2-метилбут-2-ен-1-ил, 3-метилбут-2-ен-1-ил, 1-метилбут-3-ен-1-ил, 2-метилбут-3-ен-1-ил, 3-метилбут-3-ен-1-ил, 1,1-диметилпроп-2-ен-1-ил, 1,2-диметилпроп-2-ен-1-ил, 1-этилпроп-2-ен-1-ил, 1-этилпроп-1-ен-2-ил, н-гекс-1-ен-1-ил, н-гекс-2-ен-1-ил, гекс-3-ен-1-ил, гекс-4-ен-1-ил, гекс-5-ен-1-ил, 1-метилпент-1-ен-1-ил, 2-метилпент-1-ен-1-ил, 3-метилпент-1-ен-1-ил, 4-метилпент-1-ен-1-ил, 1-метилпент-2-ен-1-ил, 2-метилпент-2-ен-1-ил, 3-метилпент-2-ен-1-ил, 4-метилпент-2-ен-1-ил, 1-метилпент-3-ен-1-ил, 2-метилпент-3-ен-1-ил, 3-метилпент-3-ен-1-ил, 4-метилпент-3-ен-1-ил, 1-метилпент-4-ен-1-ил, 2-метилпент-4-ен-1-ил, 3-метилпент-4-ен-1-ил, 4-метилпент-4-ен-1-ил, 1,1-диметилбут-2-ен-1-ил, 1,1-диметилбут-3-ен-1-ил, 1,2-диметилбут-2-ен-1-ил, 1,2-диметилбут-3-ен-1-ил, 1,3-диметилбут-2-ен-1-ил, 1,3-диметилбут-3-ен-1-ил, 2,2-диметилбут-3-ен-1-ил, 2,3-диметилбут-2-ен-1-ил, 2,3-диметилбут-3-ен-1-ил, 3,3-диметилбут-2-ен-1-ил, 1-этилбут-2-ен-1-ил, 1-этилбут-3-ен-1-ил, 2-этилбут-2-ен-1-ил, 2-этилбут-3-ен-1-ил, 1,1,2-триметилпроп-2-ен-1-ил, 1-этил-1-метилпроп-2-ен-1-ил, 1-этил-2-метилпроп-2-ен-1-ил, гекс-2-ен-1-ил, окст-2-ен-1-ил, нон-2-ен-1-ил, дец-2-ен-1-ил;

$C_2-C_{10}$ -алкинил означает углеводородный остаток с 2-10 атомами углерода, предпочтительно с 3-6 атомами углерода и тройной связью, например этинил, проп-2-ин-1-ил (=пропаргил), проп-1-ин-1-ил, бут-1-ин-1-ил, бут-1-ин-3-ил, бут-1-ин-4-ил, бут-2-ин-1-ил, пент-1-ин-1-ил, пент-1-ин-3-ил, пент-1-ин-4-ил, пент-1-ин-5-ил, пент-2-ин-1-ил, пент-2-ин-4-ил, пент-2-ин-5-ил, 3-метилбут-1-ин-3-ил, 3-метилбут-1-ин-4-ил, гекс-1-ин-3-ил, гекс-1-ин-4-ил, гекс-1-ин-5-ил, гекс-1-ин-6-ил, гекс-2-ин-1-ил, гекс-2-ин-4-ил, гекс-2-ин-5-ил, гекс-2-ин-6-ил, гекс-3-ин-1-ил, гекс-3-ин-2-ил, 3-метилпент-1-ин-3-ил, 3-метилпент-1-ин-4-ил, 3-метилпент-1-ин-5-ил, 4-метилпент-2-ин-4-ил, 4-метилпент-2-ин-5-ил, гепт-2-ин-1-ил, окст-2-ин-1-ил, нон-2-ин-1-ил, дец-2-ин-1-ил;

С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>-галогеналкил означает С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>-алкильный остаток, как приведено выше, который частично или полностью замещен фтором, хлором, бромом и/или йодом, например хлорметил, дихлорметил, трихлорметил, фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорфторметил, дихлорфторметил, хлордифторметил, 2-фторэтил, 2-хлорэтил, 2-бромэтил, 2-йодэтил, 2,2-дифторэтил, 2,2,2-трифторэтил, 2-хлор-2-фторэтил, 2-хлор-2,2-дифторэтил, 2,2-дихлор-2-фторэтил, 2,2,2-трихлорэтил, пентафторэтил, 2-фторпропил, 3-фторпропил, 2,2-дифторпропил, 2,3-дифторпропил, 2-хлорпропил, 3-хлорпропил, 2,3-дихлорпропил, 2-бромпропил, 3-бромпропил, 3,3,3-трифторпропил, 3,3,3-трихлорпропил, 2,2,3,3,3-пентафторпропил, гептафторпропил, 1-(фторметил)-2-фторэтил, 1-(хлорметил)-2-хлорэтил, 1-(бромметил)-2-бромэтил, 4-фторбутил, 4-хлорбутил, 4-бромбутил или нонафторбутил;

$C_1$ - $C_{10}$ -галогеналкил означает  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил, приведенный выше, в котором от 1 до 6 атомов водорода замещены атомами галогена, предпочтительно фтором и/или хлором, например  $C_1$ - $C_4$ -галогеналкил, приведенный выше, а также 5-фторпентил, 5-хлорпентил, 5-бромпентил, 5-йодпентил, ундекафторпентил, 6-фторгексил, 6-хлоргексил, 6-бромгексил или 6-йодгексил;

$C_2-C_{10}$ -галогеналкенил означает  $C_2-C_{10}$ -алкенил, приведенный выше, где от 1 до 6 атомов водорода замещены атомами галогена, предпочтительно фтором и/или хлором, например 2-хлораллил, 3-хлораллил, 2,3-дихлораллил, 3,3-дихлораллил, 2,3,3-трихлораллил, 2,3-дихлорбут-2-ен-1-ил, 2-бромаллил, 3-бромаллил, 2,3-дигромаллил, 3,3-дигромаллил, 2,3,3-тридигромаллил или 2,3-дигромбут-2-ен-1-ил;

$C_2$ - $C_{10}$ -галогеналкинил означает  $C_2$ - $C_{10}$ -алкинил, приведенный выше, где от 1 до 6 атомов водорода замещены атомами галогена, предпочтительно фтором и/или хлором, например 1,1-дифторпроп-2-ин-1-ил, 1,1-дифторбут-2-ин-1-ил, 4-фторбут-2-ин-1-ил, 4-хлорбут-2-ин-1-ил, 5-фторпент-3-ин-1-ил или 6-фторгекс-4-ин-1-ил;

С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>-цианоалкил означает замещенный CN-группой С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>-алкил, например цианометил, 1-цианоэтил, 2-цианоэтил, 1-цианопропил, 2-цианопропил, 3-цианопропил, 1-цианопроп-2-ил, 2-цианопроп-2-ил, 1-цианобутил, 2-цианобутил, 3-цианобутил, 4-цианобутил, 1-цианобут-2-ил, 2-цианобут-2-ил, 1-цианобут-3-ил, 2-цианобут-3-ил, 1-циано-2-метилпроп-3-ил, 2-циано-2-метилпроп-3-ил, 3-циано-2-метилпроп-3-ил, 3-циано-2,2-диметилпропил, 6-цианогекс-1-ил, 7-цианогепт-1-ил, 8-цианоокт-1-ил, 9-цианонон-1-ил, 10-цианодец-1-ил;

$C_3-C_{10}$ -циклоалкил означает циклоалифатический остаток от 3 до 10 атомов углерода, например циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклодецил;

С<sub>3</sub>-С<sub>10</sub>-циклоалкенил означает циклоалифатический остаток с 3-10 атомами углерода и двойной связью, например циклопропен-1-ил, циклобутен-1-ил, циклопентен-1-ил, циклогексен-1-ил, циклогептен-1-ил, циклооктен-1-ил, циклононен-1-ил, циклодецен-1-ил, циклопент-2-ен-1-ил, циклогекс-2-ен-1-ил, циклогепт-2-ен-1-ил, циклоокт-2-ен-1-ил, циклонон-2-ен-1-ил, циклодец-2-ен-1-ил, циклогекс-3-ен-1-ил, циклогепт-3-ен-1-ил, циклоокт-3-ен-1-ил, циклоокт-4-ен-1-ил, циклонон-3-ен-1-ил, циклонон-4-ен-1-ил, циклодец-4-ен-1-ил или циклодец-3-ен-1-ил;

$C_1-C_4$ -алкилкарбонил означает связанный через карбонильную группу алкильный остаток с 1-4 атомами углерода, например ацетил, пропионил, бутирил или изобутирил;

(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкиламино)карбонил означает, например, метиламинокарбонил, этиламинокарбонил, пропиламинокарбонил, 1-метилэтиламинокарбонил, бутиламинокарбонил, 1-метилпропиламинокарбонил, 2-метилпропиламинокарбонил или 1,1-диметилэтиламинокарбонил;

ди-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкил)аминокарбонил означает, например, N,N-диметиламинокарбонил, N,N-диэтиламинокарбонил, N,N-ди-(1-метилэтил)аминокарбонил, N,N-дипропиламинокарбонил, N,N-дибутиламинокарбонил, N,N-ди-(1-метилпропил)аминокарбонил, N,N-ди-(2-метилпропил)аминокарбонил, N,N-ди-(1,1-диметилэтил)аминокарбонил, N-этил-N-метиламинокарбонил, N-метил-N-пропиламинокарбонил, N-метил-N-(1-метилэтил)аминокарбонил, N-бутил-N-метиламинокарбонил, N-метил-N-(1-метилпропил)аминокарбонил, N-метил-N-(2-метилпропил)аминокарбонил, N-(1,1-диметилэтил)-N-метиламинокарбонил, N-этил-N-пропиламинокарбонил, N-этил-N-(1-метилэтил)аминокарбонил, N-бутил-N-этиламинокарбонил, N-этил-N-(1-метилпропил)аминокарбонил, N-этил-N-(2-метилпропил)аминокарбонил, N-этил-N-(1,1-диметилэтил)аминокарбонил, N-(1-метилэтил)-N-пропиламинокарбонил, N-бутил-N-пропиламинокарбонил, N-(1-метилпропил)-N-пропиламинокарбонил, N-(2-метилпропил)-N-пропиламинокарбонил, N-(1,1-диметилэтил)-N-пропиламинокарбонил, N-бутил-N-(1-метилэтил)аминокарбонил, N-(1-метилэтил)-N-(1-метилпропил)аминокарбонил, N-(1-метилэтил)-N-(2-метилпропил)аминокарбонил, N-(1,1-диметилэтил)-N-(1-метилэтил)аминокарбонил, N-бутил-N-(1-метилпропил)аминокарбонил, N-бутил-N-(2-метилпропил)аминокарбонил, N-бутил-N-(1,1-диметилэтил)аминокарбонил, N-(1-метилпропил)-N-(2-метилпропил)аминокарбонил, N-(1,1-диметилэтил)-N-(1-метилпропил)аминокарбонил или N-(1,1-диметилэтил)-N-(2-метилпропил)аминокарбонил;

$C_1-C_4$ -алокси означает связанный через атом кислорода алкильный остаток с 1-4 атомами углерода, например метокси, этокси, 1-метилэтокси, бутокси, 1-метилпропокси, 2-метилпропокси или 1,1-диметилэтокси;

$C_1-C_4$ -алкоксикарбонил означает связанный карбонильной группой алкоксиостаток с 1-4 атомами углерода, например метоксикарбонил, этоксикарбонил, пропоксикарбонил, 1-метилэтоксикарбонил, бу-

токсикарбонил, 1-метилпропоксикарбонил, 2-метилпропоксикарбонил или 1,1-диметилэтоксикарбонил;

$C_1\text{-}C_4\text{-алкилтио}$  ( $C_1\text{-}C_4\text{-алкилсульфанил}$ :  $C_1\text{-}C_4\text{-алкил-S-}$ ) означает связанный атомом серы алкильный остаток с 1-4 атомами углерода, например метилтио, этилтио, пропилтио, 1-метилэтилтио, бутилтио, 1-метилпропилтио, 2-метилпропилтио или 1,1-диметилэтилтио;

$C_1\text{-}C_4\text{-алкилсульфинил}$  ( $C_1\text{-}C_4\text{-алкил-S(=O)-}$ ) означает, например, метилсульфинил, этилсульфинил, пропилсульфинил, 1-метилэтилсульфинил, бутилсульфинил, 1-метилпропилсульфинил, 2-метилпропилсульфинил или 1,1-диметилэтилсульфинил;

$C_1\text{-}C_4\text{-алкилсульфонил}$  ( $C_1\text{-}C_4\text{-алкил-S(=O)_2-}$ ) означает, например, метилсульфонил, этилсульфонил, пропилсульфонил, 1-метилэтилсульфонил, бутилсульфонил, 1-метилпропилсульфонил, 2-метилпропилсульфонил или 1,1-диметилэтилсульфонил;

3-8-членный гетероциклик означает гетероциклический остаток, который имеет 3, 4, 5, 6, 7 или 8 членов кольца, причем 1, 2 или 3 членов кольца являются гетероатомами, которые выбраны из группы, включающей кислород, серу, азот и группу  $NR^6$  (где  $R^6$  означает водород,  $C_1\text{-}C_8\text{-алкил}$ ,  $C_3\text{-}C_6\text{-алкенил}$  или  $C_3\text{-}C_6\text{-алкинил}$ ). Кроме того, гетероциклик необязательно может иметь одну или две карбонильные группы или тиокарбонильные группы в качестве членов кольца. Гетероцикл может быть аромтическим (гетероаарил) или частично или полностью насыщенным.

Примерами для насыщенных гетероциклов являются оксиран-1-ил, азиридин-1-ил, оксетан-2-ил, оксетан-3-ил, тиетан-2-ил, тиетан-3-ил, азетидин-1-ил, азетидин-2-ил, азетидин-3-ил, тетрагидрофуран-2-ил, тетрагидрофуран-3-ил, тетрагидротиофен-2-ил, тетрагидротиофен-3-ил, пирролидин-1-ил, пирролидин-2-ил, пирролидин-3-ил, 1,3-диоксолан-2-ил, 1,3-диоксолан-4-ил, 1,3-оксатиолан-2-ил, 1,3-оксатиолан-4-ил, 1,3-оксатиолан-5-ил, 1,3-оксазолидин-2-ил, 1,3-оксазолидин-3-ил, 1,3-оксазолидин-4-ил, 1,3-оксазолидин-5-ил, 1,2-оксазолидин-2-ил, 1,2-оксазолидин-3-ил, 1,2-оксазолидин-4-ил, 1,2-оксазолидин-5-ил, 1,3-дитиолан-2-ил, 1,3-дитиолан-4-ил, пирролидин-1-ил, пирролидин-2-ил, пирролидин-5-ил, тетрагидропиразол-1-ил, тетрагидропиразол-3-ил, тетрагидропиразол-4-ил, тетрагидропиран-2-ил, тетрагидропиран-3-ил, тетрагидропиран-4-ил, тетрагидротиопиран-2-ил, тетрагидротиопиран-3-ил, тетрагидротиопиран-4-ил, пиперидин-1-ил, пиперидин-2-ил, пиперидин-3-ил, пиперидин-4-ил, 1,3-диоксан-2-ил, 1,3-диоксин-4-ил, 1,3-диоксан-5-ил, 1,4-диоксан-2-ил, 1,3-оксатиан-2-ил, 1,3-оксатиан-4-ил, 1,3-оксатиан-5-ил, 1,3-оксатиан-6-ил, 1,4-оксатиан-2-ил, 1,4-оксатиан-3-ил, морфолин-2-ил, морфолин-3-ил, морфолин-4-ил, гексагидропиридин-1-ил, гексагидропиридин-2-ил, гексагидропиридин-4-ил, гексагидропиридин-5-ил, гексагидропиридин-1-ил, гексагидропиридин-2-ил, гексагидропиридин-4-ил, гексагидропиридин-5-ил, пиперазин-1-ил, пиперазин-2-ил, пиперазин-3-ил, гексагидро-1,3,5-триазин-1-ил, гексагидро-1,3,5-триазин-2-ил, оксепан-2-ил, оксепан-3-ил, оксепан-4-ил, тиепан-2-ил, тиепан-3-ил, тиепан-4-ил, 1,3-диоксепан-2-ил, 1,3-диоксепан-4-ил, 1,3-диоксепан-5-ил, 1,3-диоксепан-6-ил, 1,3-дитиепан-2-ил, 1,3-дитиепан-4-ил, 1,3-дитиепан-5-ил, 1,3-дитиепан-2-ил, 1,4-диоксепан-2-ил, 1,4-диоксепан-7-ил, гексагидроазепин-1-ил, гексагидроазепин-2-ил, гексагидроазепин-3-ил, гексагидроазепин-4-ил, гексагидро-1,3-диазепин-1-ил, гексагидро-1,3-диазепин-2-ил, гексагидро-1,3-диазепин-4-ил, гексагидро-1,4-диазепин-1-ил и гексагидро-1,4-диазепин-2-ил.

Примерами для ненасыщенных гетероциклов являются дигидрофуран-2-ил, 1,2-оксазолин-3-ил, 1,2-оксазолин-5-ил, 1,3-оксазолин-2-ил.

Примерами для ароматического гетероциклила являются 5- и 6-членные ароматические гетероциклические остатки, например фурил, такой как 2-фурил и 3-фурил, тиенил, такой как 2-тиенил и 3-тиенил, пирролил, такой как 2-пирролили и 3-пирролили, изоксазолил, такой как 3-изоксазолил, 4-изоксазолил и 5-изоксазолил, изотиазолил, такой как 3-изотиазолил, 4-изотиазолил и 5-изотиазолил, пиразолил, такой как 3-пиразолил, 4-пиразолил и 5-пиразолил, оксазолил, такой как 2-оксазолил, 4-оксазолил и 5-оксазолил, тиазолил, такой как 2-тиазолил, 4-тиазолил и 5-тиазолил, имидазолил, такой как 2-имидазолил и 4-имидазолил, оксадиазол, такой как 1,2,4-оксадиазол-3-ил, 1,2,4-оксадиазол-5-ил и 1,3,4-оксадиазол-2-ил, тиадиазолил, такой как 1,2,4-тиадиазол-3-ил, 1,2,4-тиадиазол-5-ил и 1,3,4-тиадиазол-2-ил, триазолил, такой как 1,2,4-триазол-1-ил, 1,2,4-триазол-3-ил и 1,2,4-триазол-4-ил, пиридинил, такой как 2-пиридинил, 3-пиридинил и 4-пиридинил, пиридинил, такой как 3-пириазинил и 4-пириазинил, пиридинил, такой как 2-пиридинил, 4-пиридинил и 5-пиридинил, далее 2-пиридинил, 1,3,5-триазин-2-ил и 1,2,4-триазин-3-ил, в особенности пиридинил, фуранил и тиенил.

Произведенный от первичного или вторичного амина остаток A, как правило, означает группу формулы  $-NR^1R^2$ , где остатки  $R^1$  и  $R^2$  имеют следующее значение:

$R^1$  и  $R^2$  независимо друг от друга означают водород,  $C_1\text{-}C_{10}\text{-алкил}$ ,  $C_2\text{-}C_{10}\text{-алкенид}$  или  $C_2\text{-}C_{10}\text{-алкинил}$ , которые могут быть незамещенными или замещенными одним из следующих остатков:  $C_1\text{-}C_4\text{-алокси}$ ,  $C_1\text{-}C_4\text{-алкилтио}$ ,  $CN$ ,  $NO_2$ , формил,  $C_1\text{-}C_4\text{-алкилкарбонил}$ ,  $C_1\text{-}C_4\text{-алкоксикарбонил}$ ,  $C_1\text{-}C_4\text{-алкиламинокарбонил}$ ,  $C_1\text{-}C_4\text{-диалкиламинокарбонил}$ ,  $C_1\text{-}C_4\text{-алкилсульфинил}$ ,  $C_1\text{-}C_4\text{-алкилсульфонил}$ ,  $C_3\text{-}C_{10}\text{-циклоалкил}$ , 3-8-членный гетероциклик с одним, двумя или тремя гетероатомами, выбранными из группы, включающей O, S, N и группу  $NR^6$  (где  $R^6$  означает водород,  $C_1\text{-}C_6\text{-алкил}$ ,  $C_3\text{-}C_6\text{-алкенил}$  или  $C_3\text{-}C_6\text{-алкинил}$ ), фенил, который, в свою очередь, может иметь 1, 2, 3 или 4 заместителя, выбранных из группы, включающей галоген,  $C_1\text{-}C_4\text{-алкил}$ ,  $C_1\text{-}C_4\text{-алокси}$ ,  $C_1\text{-}C_4\text{-фторалкил}$ ,  $C_1\text{-}C_4\text{-алкилоксикарбонил}$ , трифторметилсульфонил,  $C_1\text{-}C_3\text{-алкиламино}$ ,  $C_1\text{-}C_3\text{-диалкиламино}$ , формил, нитро или циано,  $C_1\text{-}C_{10}\text{-$

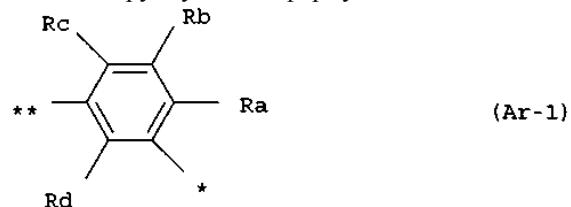
галогеналкил,  $C_2-C_{10}$ -галогеналкенил,  $C_2-C_{10}$ -галогенаокинил,  $C_3-C_8$ -циклоалкил,  $C_3-C_{10}$ -циклоалкенил, 3-8-членный гетероциклик с одним до трех гетероатомов, выбранных из группы, включающей O, S, N, группу  $NR^6$  (где  $R^6$  означает водород,  $C_1-C_6$ -алкил,  $C_3-C_6$ -аленил или  $C_3-C_6$ -алкинил), фенил или нафтил, причем  $C_3-C_8$ -циклоалкил,  $C_3-C_{10}$ -циклоалкенил, 3-8-членный гетероциклик, фенил или нафтил в свою очередь могут иметь 1, 2, 3 или 4 заместителя, выбранных из группы, включающей галоген,  $C_1-C_4$ -алкил,  $C_1-C_4$ -алкокси,  $C_1-C_4$ -фторалкил,  $C_1-C_4$ -алкилоксикарбонил, трифторметилсульфонил, формил,  $C_1-C_3$ -алкиламино,  $C_1-C_3$ -диалкиламино, фенокси, нитро или циано, или

$R^1$  и  $R^2$  совместно образуют насыщенный или частично ненасыщенный 5-8-членный гетероциклик азота, который, в свою очередь, может быть замещен  $C_1-C_4$ -алкилом,  $C_1-C_4$ -алкокси и/или  $C_1-C_4$ -галогеналкилом, может иметь одну или две карбонильные группы, тиокарбонильные группы и/или еще один или два гетероатома, выбранных из группы, включающей O, S, N и группу  $NR^6$  (где  $R^6$  имеет вышеуказанные значения), в качестве членов кольца.

Предпочтительные остатки  $R^1$  и  $R^2$  выбраны независимо друг от друга из группы, включающей водород,  $C_1-C_6$ -алкил, который необязательно может быть замещен заместителем, выбранным из группы, включающей циано,  $C_1-C_4$ -алкокси,  $C_1-C_4$ -алкилоксикарбонил,  $C_1-C_4$ -алкилтио,  $C_3-C_8$ -циклоалкил, фенил, который, в свою очередь, необязательно замещен галогеном или  $C_1-C_4$ -алкокси, фурил, тиенил, 1,3-диоксоланил. Далее предпочтительны  $C_2-C_6$ -алкенил,  $C_2-C_6$ -алкинил,  $C_3-C_8$ -циклоалкил или фенил, который необязательно замещен 1 или 2 заместителями, выбранными из группы, включающей галоген,  $C_1-C_4$ -алкил,  $C_1-C_4$ -фторалкил,  $C_1-C_4$ -алкокси,  $C_1-C_4$ -алкилоксикарбонил, нитро или  $C_1-C_3$ -диалкиламино, нафтил или пиридинил. При еще одной форме выполнения  $R^1$  и  $R^2$  совместно образуют 5-, 6- или 7-членный насыщенный или ненасыщенный азотный гетероцикл, который может иметь в качестве члена кольца еще один гетероатом, выбранный из группы, включающей N, группу  $NR^6$  (где  $R^6$  имеет вышеуказанные значения) и O, и/или может быть замещен одним или двумя заместителями, выбранными из группы, включающей  $C_1-C_4$ -алкил и  $C_1-C_4$ -галогеналкил.

При одной особенно предпочтительной форме выполнения один из остатков R или  $R^2$  означает водород,  $C_1-C_6$ -алкил,  $C_2-C_6$ -алкенил или  $C_2-C_6$ -алкинил и другой остаток  $R^1$  или  $R^2$  означает  $C_1-C_6$ -алкил,  $C_3-C_8$ -циклоалкил или фенил.

Группа Ar в частности означает группу общей формулы Ar-1



где  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  и  $R^d$  независимо друг от друга означают водород, галоген,  $C_1-C_4$ -галогеналкил или циано;

\* характеризует соединение Ar с C(O)-группой и \*\* характеризует соединение Ar с атомом азота амино-, нитро-, соответственно, изо(тио)цианатогруппы.

При одной особенно предпочтительной форме выполнения изобретения остатки  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  и  $R^d$  имеют следующие значения, а именно как по отдельности, так и в сочетании друг с другом:

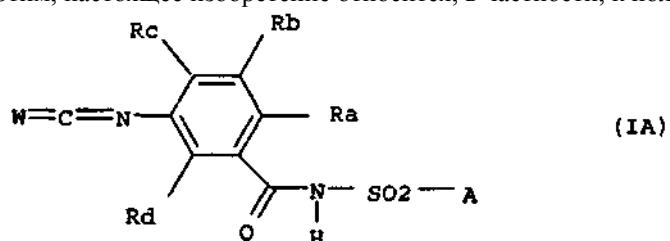
$R^a$  означает галоген или циано, в частности фтор, хлор или циано;

$R^b$  означает водород;

$R^c$  галоген или водород, в частности фтор, хлор или водород;

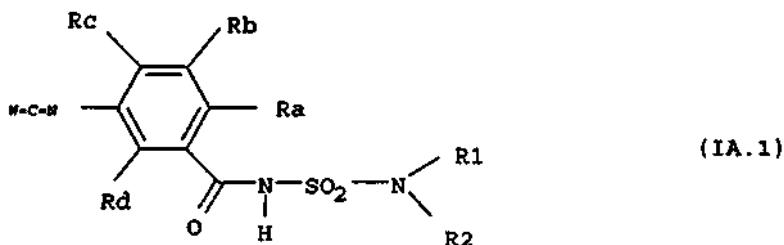
$R^d$  водород.

В соответствии с этим, настоящее изобретение относится, в частности, к получению соединений IA



где остатки  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ , A и W имеют вышеуказанные значения.

В частности изобретение относится к получению соединений IA.1, где A означает  $NR^1R^2$ . Эти соединения ниже обозначаются как соединения IA.1.



Взаимодействие соединения II с фосгеном, тиофосгеном и дифосгеном, обозначаемыми ниже агентом фосгенирования, обычно осуществляется в инертном органическом растворителе. В качестве растворителя применяются для этого взаимодействия, в зависимости от температуры, углеводороды, такие как пентан, гексан, циклопентан, циклогексан, толуол, ксиол, хлорированные углеводороды, такие как метиленхлорид, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, хлорбензол, 1,2-, 1,3- или 1,4-дихлорбензол, простой эфир, такой как 1,4-диоксан, анизол, простой гликолевый эфир, такой как диметилгликолевый эфир, диэтилгликолевый эфир, диэтилгликольдиметиловый эфир, сложные эфиры, такие как этилацетат, пропилацетат, метилизобутират, изобутилацетат, амиды карбоновой кислоты, такие как N,N-диметилформамид, N-метилпирролидон, нитроуглеводороды, такие как нитробензол, тетраалкилмочевины, такие как тетраэтилмочевина, тетрабутилмочевина, диметилэтиленмочевина, диметилпропиленмочевина, нитрилы, такие как ацетонитрил, пропионитрил, бутиронитрил или изобутиронитрил или смеси отдельных растворителей.

При применении фосгенов предпочтительно используют растворитель, который в основном свободен от протонных примесей, таких как вода или спирты. При получении изоцианатов можно также, следуя публикации "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, т. IX, стр. 875", проводить взаимодействие соединения II с тиофосгеном в двухфазной системе из воды и не смешиваемым с ней органическим растворителем или же в воде.

Как правило, соединение II вводят в реакционную емкость предпочтительно как раствор или супензию в одном из вышеприведенных растворителей и потом добавляют агент фосгенирования. Предпочтительно добавка агента фосгенирования производится при перемешивании. Добавка производится предпочтительно в промежуток времени от 10 до 60 мин. Агент фосгенирования может добавляться как таковой или как раствор в одном из вышеприведенных растворителей. В случае фосгена его вводят, как правило, в раствор, предпочтительно в супензию.

Температура реакции, как правило, не превышает 180°C, предпочтительно 120°C и, в частности, 100°C и составляет, как правило, по меньшей мере 40°C и предпочтительно 50°C. Часто реакцию проводят так, что, по меньшей мере, основное количество агента фосгенирования подают при температуре, например, в интервале от 0 до 40°C, в частности от 10 до 40°C и особенно предпочтительно от 20 до 30°C и во время или после окончания подачи нагревают на температуру в диапазоне от 40 до 180°C, в особенности от 50 до 120°C и специально от 70 до 100°C до полной конверсии.

Как правило, применяют от 0,9 до 2, предпочтительно от 0,95 до 1,5, особенно предпочтительно от 0,98 до 1,09 мол.экв. агента фосгенирования на моль соединения II.

В случае необходимости, реакцию взаимодействия соединения II проводят в присутствии основания. В качестве основания применяют, например, основные неорганические соединения, например, гидроксиды, гидрокарбонаты или карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов. Однако реакцию можно проводить в присутствии органического основания, например, третичного амина, такого как триэтиламин, три-*n*-пропиламин, N-этилдизопропиламин, пиридин,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -пиколин, 2,4-, 2,6-лутидин, N-метилпирролидин, диметиланилин, N,N-диметилциклогексиламин, хинолин или акридин. Основание (в пересчете на эквивалент основания) может применяться субстехиометрически, сверхстехиометрически или эквимолярно в пересчете на соединение II. На моль соединения II применяют в общем от 0,01 до 6 моль, предпочтительно от 0,1 до 3 моль основания.

При другой форме выполнения способа согласно изобретению реакцию взаимодействия проводят в присутствии хлорводорода. Количество хлорводорода составляет обычно от 0,9 до 5,0 мол, предпочтительно, от 1,0 до 2,5 моль, и в частности, от 1,0 до 1,2 моль хлорводорода на моль соединения II. При этом реакцию проводят таким образом, что в раствор или супензию вводят сначала соединение II в одном из вышеприведенных растворителей вышеприведенного количества газообразного хлорводорода и добавляют раствор хлорводорода в растворителе, потом добавляют агент фосгенирования вышеописанным образом и реакцию проводят как описано выше. Ввод хлорводорода происходит обычно при температуре между 10°C и 60°C, предпочтительно, при 20 до 30°C.

Если способ проводят в присутствии хлорводорода, можно применять в качестве катализатора активный уголь. Целесообразным образом количество активного угля составляет от 1 до 10 вес.%, предпочтительно, от 1 до 3 вес.%, в пересчете на вес соединения II.

Реакцию можно осуществлять без давления или под давлением, прерывно или непрерывно. Как правило, реакцию взаимодействия соединения II с агентом фосгенирования осуществляют при исключении воды. В случае необходимости, может иметь преимущество проведение взаимодействия под защит-

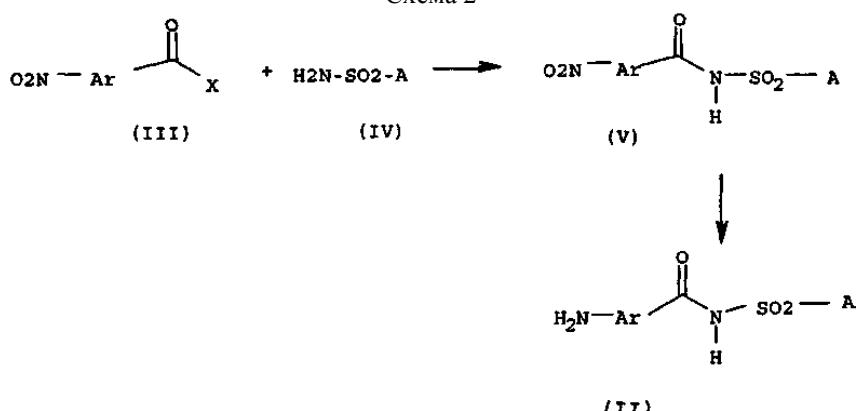
ной атмосферой.

Обработка для получения целевого продукта может осуществляться обычными для этого способами. При применении фосгена в качестве агента фосгенирования, как правило, сначала удаляют непрореагировавший фосген, например, вводом потока азота в реакционную смесь. После этого удаляют растворитель обычным для этого способом, например дистилляцией. Для дальнейшей очистки могут применяться обычные способы, такие как кристаллизация, хроматография, например, на силикагеле. В случае необходимости, остаток можно чистить также и смешиванием с растворителем, например ароматическими углеводородами, такими как бензол, толуол или ксиол, или алифатическими углеводородами, такими как петролейный эфир, гексан, циклогексан, пентан, простые эфиры, такие как диэтиловый эфир и т.п. и их смесями.

Требуемые для проведения способа согласно изобретению в качестве исходных веществ соединения формулы II являются также новыми и имеют значение в качестве интересных предварительных соединений для способа согласно изобретению. В формуле II Ar и A означают предпочтительно такие остатки, которые уже приведены в связи с описанием соединений I согласно изобретению в качестве предпочтительных для их заместителей.

Соединения формулы II могут быть получены аналогично известным способам получения анилинов. Анилиновые соединения формулы II можно получать, например, согласно схеме 2, за счет того, что сначала ароиловое соединение формулы III подвергают взаимодействию с амидом сульфаминовой кислоты IV в смысле реакции конденсации с получением амида N-ароилсульфаминовой кислоты общей формулы V и затем полученный амид N-ароилсульфаминовой кислоты V восстанавливают в соединение II.

Схема 2



В схеме 2 остатки A и Ar имеют вышеупомянутые значения, в частности, приведенные в качестве предпочтительных значений. X означает галоген, предпочтительно хлор, гидрокси или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси-группу. Конденсация ароилсоединений общей формулы III амидами сульфаминовой кислоты общей формулы IV с получением соответствующих бензоилсульфамидов общей формулы V осуществляется в соответствии с известными способами, например известными из WO 01/83459, стр. 31-35, из DE 10221910.0, на которые дается соответствующая ссылка.

Ниже поясняется более подробно первая стадия реакции.

Если X в формуле III означает гидрокси, предпочтительно сначала активируют карбоновую кислоту III таким образом, что ее подвергают взаимодействию с аппретом (средством сочетания). Затем активированную карбоновую кислоту III, как правило, без предварительного выделения подвергают взаимодействию с амидом IV сульфаминовой кислоты. В качестве средства сочетания пригодны, например, N,N'-карбонилдиимидазол и карбодииимида, такие как дициклогексилкарбодииимид. Их применяют, как правило, по меньшей мере, в эквимолярном количестве и до четырехкратного избытка в пересчете на карбоновую кислоту III. В случае необходимости, полученную реакционную смесь из карбоновой кислоты III и средства сочетания нагревают и потом охлаждают до комнатной температуры. Обычно реакцию взаимодействия проводят в растворителе. В качестве растворителя пригодны, например, хлорированные углеводороды, такие как метиленхлорид, 1,2-дихлорэтан, простой эфир, например диалкиловый эфир, такой как диэтиловый эфир, метил-трет-бутиловый эфир, или циклические простые эфиры, такие как тетрагидрофуран или диоксан, амиды карбоновой кислоты, такие как диметилформамид, N-метиллактамы, такие как N-метилпирролидон, нитрилы, такие как ацетонитрил, ароматические углеводороды, такие как толуол, ароматические амины, такие как пиридин или их смеси. В заключение реакционную смесь смешивают с амидом сульфаминовой кислоты IV. Как правило, сульфамид IV оставляют в растворителе, который также применяется для активирования карбоновой кислоты.

Если X в формуле III означает C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, сначала можно переводить сложные эфиры известным способом гидролизом в кислотной среде при применении сильных минеральных кислот, таких как концентрированная соляная кислота или серная кислота, или органических кислот, таких как уксусная кислота, или смесей из них в соответствующие карбоновые кислоты III. Альтернативно сложные эфиры

поддаются гидролизу также и в щелочной среде при применении оснований, таких как гидроксид щелочного металла, например гидроксид натрия или гидроксид калия в присутствии воды.

В заключение карбоновые кислоты III (где X = OH) можно превращать, как описано выше, или сначала агентом хлорирования, таким как тионилхлорид или фосген, переводить сначала в хлорангидриды кислоты (X = Cl) и их подвергать описанным ниже образом взаимодействию с соединением IV. Получение хлорангидрида кислоты осуществляется известными способами, например, как описано в EP 1176133 и WO 01/087872.

Можно также непосредственно сложный эфир карбоновой кислоты формулы III, где X означает  $C_1-C_4$ -алкокси, подвергать взаимодействию с амидом сульфаминовой кислоты формулы IV или его солью металла в смысле реакции амидирования при расщеплении остатка сложного эфира. Взаимодействие проводят, следуя публикации "Houben-Weyl, 4. Auflage, Bd. VIII, стр. 658-659".

Если X в формуле III означает галоген, то, как правило, ароильное соединение III, предпочтительно разбавленное инертным растворителем, подают к амиду сульфаминовой кислоты формулы IV, предпочтительно также разбавленному инертным растворителем. Само собой разумеется можно амид сульфаминовой кислоты IV подавать к ароильному соединению III.

Молярное соотношение, в котором подвергаются взаимодействию исходные соединения III и IV, составляет в общем от 0,9 до 1,2, предпочтительно от 0,95 до 1,1, особенно предпочтительно от 0,98 до 1,04 соотношения ароильного соединения III к амиду сульфаминовой кислоты IV.

Обычно реакцию взаимодействия проводят при температуре в интервале от -30 до 100°C, предпочтительно от -10 до 80°C, особенно предпочтительно от 0 до 60°C.

Предпочтительно на первой стадии реакции работают при нейтральных условиях. Если при реакции образуется кислотный продукт реакции, например галогенводород (если X в формуле III означает галоген), то его удаляют добавкой основного соединения. К подходящим основным соединениями относятся неорганические и органические основания. Пригодными неорганическими основными соединениями являются, например, гидроксиды, соответственно гидрокарбонаты или карбонаты щелочных или щелочно-земельных металлов. Однако реакцию можно проводить в присутствии органического основания, например триэтиламина три-*n*-пропиламина, N-этилдиизопропиламина, пиридина,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -пиколина, 2,4-, 2,6-лугидина, N-метилпирролидина, диметиламилина, N,N-диметилциклогексиламина, хинолина или акридина. Как правило, основание применяют в избытке в пересчете на соединение III. Молярное количество основания составляет от 1,0 до 2 моль, предпочтительно от 1,02 до 1,3 моль основания (рассчитано как эквивалент основания) на моль соединения III. В случае необходимости, реакционная смесь содержит пиридин или пиридиновое соединение, например 4-диалкиламинопиридин, такой как 4-диметиламинопиридин в качестве катализатора. Добавка катализатора составляет ок. 0,1-10%, в пересчете на соединение III.

Реакция взаимодействия ароильных соединений III с соединениями формулы IV проводится предпочтительно в присутствии растворителя. В качестве растворителя для этого взаимодействия применяют, в зависимости от температуры, углеводороды, такие как пентан, гексан, циклопентан, циклогексан, толуол, ксиол, хлорированные углеводороды, такие как метиленхлорид, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, хлорбензол, 1,2-, 1,3- или 1,4-дихлорбензол, простые эфиры, такие как 1,4-диоксан, анизол, простые гликолевые эфиры, такие как диметилгликолевый эфир, диэтилгликолевый эфир, диэтиленгликолевый эфир, сложные эфиры, такие как этилацетат, пропилацетат, метилизобутират, изобутил-ацетат, амиды карбоновой кислоты, такие как N,N-диметилформамид, N-метилпирролидон, нитроуглеводороды, такие как нитробензол, тетраалкилмочевины, такие как тетраэтилмочевина, тетрабутилмочевина, диметилэтиленмочевина, диметилпропиленмочевина, сульфоксиды, такие как диметилсульфоксид, сульфоны, такие как диметилсульфон, диэтилсульфон, тетраметиленсульфон, нитрилы, такие как ацетонитрил, пропионитрил, бутиронитрил или изобутиронитрил; вода или же смеси отдельных растворителей.

Далее реакцию можно проводить в водной двухфазной системе предпочтительно в присутствии межфазных катализаторов, таких как четвертичные аммониевые или фосфониевые соли. Для двухфазной реакции пригодны описанные в EP-A-556737 условия реакции.

В качестве межфазного катализатора могут применяться четвертичные аммониевые или фосфониевые соли. В качестве подходящих соединений следует назвать следующие: тетраалкил-( $C_1-C_{18}$ )-аммонийхлориды, -бромиды или -фториды, N-бензилтриалкил-( $C_1-C_{18}$ )-аммонийхлориды, -бромиды или -фториды, тетраалкил-( $C_1-C_{18}$ )-фосфонийхлориды или -бромиды, тетрафенилфосфонийхлорид или -бромид, (*фенил*)<sub>0</sub>( $C_1-C_{18}$ -алкил)<sub>p</sub>-фосфонийхлориды или -бромиды, причем о = от 1 до 3, р = от 3 до 1 и о+р = 4. Особенно предпочтительны тетраэтиламмонийхлорид и N-бензилтриэтиламмонийхлорид. Количество межфазного катализатора составляет в общем до 20 вес.%, предпочтительно между 1 и 15 вес.% и особенно предпочтительно между 2 и 8 вес.% в пересчете на исходное соединение IV.

Предпочтительно ароильное соединение III подают в течение времени от 0,25 до 2 ч к смеси амида сульфаминовой кислоты IV и, в случае необходимости, основания в вышеприведенном растворителе и перемешивают до завершения реакции еще от 0,5 до 16 ч, предпочтительно от 2 до 8 ч. Температура реакции составляет, как правило, от 0 до 60°C.

При применении водной двухфазной системы исходные соединения III и IV можно подавать к смеси межфазного катализатора в обеих фазах в любой последовательности при перемешивании и потом в приведенном диапазоне температур при добавке основания доводить реакцию взаимодействия до конца.

Реакцию можно проводить прерывно или непрерывно, без давления или под давлением.

Для осуществления переработки органическую фазу экстрагируют разбавленной минеральной кислотой, сушат органическую фазу и удаляют в вакууме растворитель. В случае необходимости остаток можно далее очищать путем смешения с растворителем и смесью растворителей, например ароматических углеводородов, таких как бензол, ксиол и толуол и алифатических или циклоалифатических углеводородов, таких как петролейный эфир, пентан, гексан или циклогексан, простой эфир, такой как диэтиловый эфир и т.п. и их смесей, отсасывания и сушки.

Ниже более подробно поясняется вторая стадия реакции, восстановление нитросоединения V в соединение II.

Восстановление соединения V в соединение II удается, например, с помощью водорода. Для этого нитросоединение подвергают взаимодействию с кислотой в присутствии неблагородного металла. Неблагородными металлами являются естественно такие, которые растворяются в кислоте Бренстеда при образовании водорода. Подобные металлы имеют, как правило, нормальный потенциал  $<0$  V и в частности меньше или равно  $-0,1$  V, например в интервале от  $-0,1$  до  $-1,0$  V (в кислом водном растворе при  $15^{\circ}\text{C}$  и 1 бар). Примерами таких металлов являются Zn, Fe и Sn, в особенности Fe. В качестве кислот пригодны для этого как неорганические минеральные кислоты, например, соляная кислота или разбавленная серная кислота, или смеси из неорганических кислот и одного из вышеприведенных растворителей, например, газообразная HCl в простом эфире или спирте или в смеси из них, так и органические карбоновые кислоты, целесообразно уксусная кислота, пропионовая кислота или масляная кислота.

Условия реакции соответствуют по сути условиям реакции, применяемым для восстановления водородом алифатических или ароматических нитрогрупп в алифатические или ароматические аминогруппы (см., например, публикацию H. Koortman, Rec. Trav. 80 (1961), 1075; см. также публикацию N. Kornblum, L. Fischbein, J. Am. Chem. Soc. 77, (1955) 6266).

В зависимости от вида металла и кислоты температура реакции составляет, как правило, в интервале от  $-20$  до  $+120^{\circ}\text{C}$ , причем при применении алкановых кислот, таких как уксусная кислота, предпочтительно используют температуру в интервале от  $50$  до  $100^{\circ}\text{C}$ . Продолжительность реакции может составлять от немногих минут до многих часов, например от примерно 20 мин до 5 ч. Предпочтительно подлежащее восстановлению соединение V помещают в реакционную емкость и потом к реакционной смеси добавляют при перемешивании соответствующий металл, предпочтительно в тонкоизмельченной форме, в частности как порошок. Предпочтительно добавка производится в течение времени от 10 мин до 2 ч. Само собой разумеется, можно подавать металл и кислоту и добавлять соединение V, в случае необходимости, вместе с инертным растворителем. Часто реакционную смесь оставляют еще на определенное время при температуре реакции, например в течение времени от 10 мин до 4 ч.

Предпочтительно восстановление соединения V в соединение II осуществляют порошком железа в разбавленной кислоте. Пригодными кислотами являются минеральные кислоты, такие как соляная кислота или органические кислоты, как муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная кислота. Предпочтительно применяют уксусную кислоту. Количество порошка железа составляет предпочтительно от 2 до 5 моль, в частности от 2,5 до 4 моль, на моль соединения V. Количество кислоты, как правило, не является критическим. Целесообразным образом применяют, по меньшей мере, эквимолярное количество кислоты в пересчете на нитросоединение V, чтобы по возможности полностью восстановить исходное соединение. Реакция может проводиться как прерывно, так и непрерывно. Температура реакции составляет от  $50$  до  $100^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно от  $65$  до  $75^{\circ}\text{C}$ . При одной форме выполнения порошок железа подают в уксусную кислоту и потом в реакционную емкость добавляют соединение V. Добавка происходит предпочтительно в течение времени от 20 до 60 мин при перемешивании составных частей, например, мешалкой. После окончания добавки реакции дают реагировать еще в течение времени от 0,5 до 2 ч, предпочтительно ок. 1 ч при температуре реакции. Однако порошок железа можно подавать при перемешивании к смеси соединения V в ледянную уксусную кислоту и реакцию доводить до конца, как описано выше.

Переработка для получения целевого продукта может происходить обычными для этого способами. Как правило, сначала можно удалять растворитель, например, дистилляцией. Для последующей очистки можно проводить обычные способы, например, кристаллизацию, хроматографию, например, на силикагеле, смешением с растворителем, например, неорганическими углеводородами, такими, как бензол, толуол или ксиол или алифатическими углеводородами, такими, как петролейный эфир, гексан, циклогексан, пентан, сложные эфиры карбоновой кислоты, такие, как сложный этиловый эфир уксусной кислоты и т.п. и смеси из них.

В качестве восстановителя пригодны также и гидриды металлов и гидриды полуметаллов, такие как гидрид алюминия и отведенные от этого гидриды, такие как гидрид лития и алюминия, гидрид дизобутила и алюминия, гидриды бора, такие как диборан и отведенные от них боранаты, такие как боргидрид натрия или боранат лития. Для этого нитросоединение V в инертном растворителе приводят в контакт с

комплексным гидридом металла при температуре от 10 до 65°C, предпочтительно от 20 до 50°C. Предпочтительно время реакции составляет от 2 до 10 ч, предпочтительно от 3 до 6 ч. Реакцию взаимодействия осуществляют предпочтительно в инертном по отношению к восстановителю органическом растворителе. В качестве растворителя пригодны в зависимости от выбранного восстановителя, например, спирты, например C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спирты, такие как метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол или н-бутанол и их смеси с водой, или простые эфиры, такие как дизопропиловый эфир, метил-трет-бутиловый эфир, этиленгликольдиметиловый эфир, диоксан или тетрагидрофуран.

Как правило, применяют от 0,5 до 3, предпочтительно от 0,75 до 2,5 моль гидрида металла, полу-гидрида металла, гидрида бора, соответственно, бораната на моль нитросоединения V. Способ соответствует описанному в публикации "Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, 15. Auflage, стр. 612-616" способу.

Другим пригодным восстановителем для превращения соединения V в соединение II является водород в присутствии каталитического количества переходных металлов или соединений переходных металлов, в частности, 8 побочной группы. Предпочтительными переходными металлами являются никель, палладий, платина, рутений или родий. Переходные металлы могут применяться как таковые или на носителе. Примерами для носителя являются активный уголь, оксид алюминия, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, карбонаты и т.п. Переходные металлы могут применяться в форме активированных металлов, как никель Ренея. Переходные металлы могут также применяться в форме соединений. Пригодными соединениями переходных металлов являются, например, оксид палладия и оксид платины. Катализаторы в общем применяются в количестве от 0,05 до 10,0 мол.% (рассчитано как металл) в пересчете на подлежащее восстановлению соединение V. Реакцию проводят или без растворителя или в инертном растворителе или разбавителе. Пригодными растворителями или разбавителями для восстановления являются, в зависимости от растворимости от подлежащего гидрированию вещества и выбранного восстановителя, карбоновые кислоты, такие как уксусная кислота или водные растворы органических кислот, таких как уксусная кислота и вода, сложные эфиры карбоновых кислот, такие как сложный эфир уксусной кислоты, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спирты, такие как метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, или ароматические углеводороды, такие как толуол. После отделения катализатора реакционный раствор может обрабатываться обычным образом для получения целевого продукта. Гидрирование может осуществляться при нормальном давлении водорода или при повышенном давлении водорода, например, при давлении водорода от 0,01 до 50 бар, предпочтительно, от 0,1 до 40 бар. Относительно каталитического гидрирования ароматических нитросоединений см. публикацию автора Rylander в "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press, New York, 1967, 168-202; Furst et al. Chem. Rev. 1965, 65, 52; Tepko et al., J. Org. Chem. 1980, 45, 4992.

При хлорсодержащих бензоилсульфамидах гидрирование проводят в зависимости от чувствительности заместителей при температуре от 20 до 170°C, целесообразным образом от 20 до 140°C, предпочтительно от 20 до 80°C. При рекционноспособных галогеновых заместителях рекомендуется гидрировать в нейтральном растворе, возможно при только слегка повышенном давлении с малым количеством никелевого, платинового или же родиевого катализатора. Пригодны также сульфиды благородных металлов, такие как сульфид платины. Способ подробно описан в публикации автора Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Bd. IV/1C, стр. 520-526.

Восстановление соединения V в соединение II может происходить также и с сульфидом натрия предпочтительно в водном аммиачном растворе в присутствии хлорида аммония согласно описанному в публикации Org. Syn., Coll. Vol., 3, 82 (1955) способу. Температура реакции составляет, как правило, от 40 до 90°C, предпочтительно от 60 до 80°C. Целесообразным образом применяют от 3 до 4 моль сульфида натрия на моль нитросоединения V.

Применяемые в схеме 2 ароильные соединения III могут быть получены известными из уровня техники способами или могут быть получены, следуя известным способам US 6251829, EP 415641, EP 908457, EP 1176133 и WO 01/087872.

Амиды IV сульфаминовой кислоты известны из уровня техники или могут быть получены известными способами, например способом согласно немецкой патентной заявке DE 10221910.0 посредством взаимодействия амиака с галогенидами сульфаминовой кислоты. На это известное решение здесь дается ссылка.

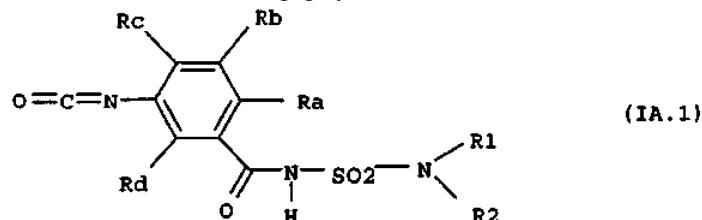
Предпочтительно амиды сульфаминовой кислоты IV получают согласно описанному в неопубликованной немецкой патентной заявке DE 10221910.0 способу. Этот способ включает следующие стадии: (i) взаимодействие первичного или вторичного амина, по меньшей мере, с эквимолярным количеством SO<sub>3</sub> или источника SO<sub>3</sub> в присутствии, по меньшей мере, эквимолярного количества третичного амида, все в пересчете на первичный или вторичный амин, причем получают аммониевую соль амидосульфокислоты; (ii) взаимодействие аммониевой соли амидосульфокислоты, по меньшей мере, со стехиометрическим количеством галогенида фосфора. Причем получают галогенид сульфаминовой кислоты и (iii) взаимодействие полученного на стадии ii) галогенида сульфаминовой кислоты с амиаком, причем получают амид V сульфаминовой кислоты.

Способ согласно изобретению впервые позволяет получение амидов изо(тио)цианатобензоил-

сульфаминовой кислоты общей формулы I. Соединения I являются новыми и также являются объектом настоящего изобретения.

Среди амидов изо(тио)цианатобензоилсульфаминовой кислоты общей формулы I предпочтительны такие формулы IA, где остатки R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> имеют вышеуказанные значения.

Особенно предпочтительны соединения формулы IA.1



в которой остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> имеют вышеуказанные значения.

Среди амидов изо(тио)цианатобензоилсульфаминовой кислоты общей формулы IA.1 предпочтительны такие, в которых остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> независимо друг от друга, предпочтительно в комбинации, имеют нижеприведенные значения:

R<sup>a</sup> означает циано или галоген, в частности циано, фтор или хлор;

R<sup>b</sup> означает водород;

R<sup>c</sup> означает водород или галоген, в частности водород, фтор или хлор;

R<sup>d</sup> означает водород;

R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо друг от друга означают водород, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, который необязательно замещен заместителем, выбранным из группы, включающей галоген, циано, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкоксикарбонил, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилтио, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-циклоалкил, фурил, тиенил, 1,3-диоксоланил, фенил, который, в свою очередь, необязательно замещен галогеном или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси,

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкенил, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкинил, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-циклоалкил или фенил, который необязательно замещен одним или двумя заместителями, выбранными из группы, включающей галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-фторалкил, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкоксикарбонил, нитро или C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-диалкиламино, нафтил или пиридин или

R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> образуют вместе 5-, 6- или 7-членный насыщенный или ненасыщенный азотный гетероцикл, который необязательно может содержать еще один гетероатом, выбранный из группы, включающей N, группу NR<sup>6</sup> (где R<sup>6</sup> имеет вышеуказанные значения) и O в качестве членов кольца, и/или может быть замещен двумя или тремя заместителями, выбранными из группы, включающей C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил и C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галогеналкил.

В особенности остатки R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> означают водород, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-алкенил или C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкинил и другие остатки R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> означают C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-циклоалкил или фенил.

Особенно предпочтительны амиды изоцианатобензоилсульфаминовой кислоты формулы IA.1-а (≡I с W = кислород, Ar = Ar-1 с R<sup>a</sup> = Cl и R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = водород и R<sup>c</sup> = F, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> имеют вышеуказанные значения, в особенности названное в качестве предпочтительного значения. Примерами подобных соединений являются соединения от IA.1-а.1 до IA.1-а.495, в которых остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> совместно имеют приведенные в одной строке табл. 1 значения.

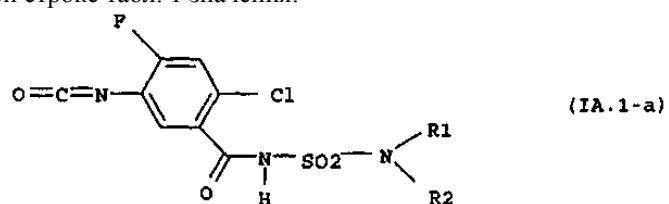


Таблица 1

№	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1	H	CH <sub>3</sub>
2	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
3	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —Cl
4	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CN
5	H	CH <sub>2</sub> —CO—OCH <sub>3</sub>
6	H	CH <sub>2</sub> —CO—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
7	H	CH(CH <sub>3</sub> )—CO—OCH <sub>3</sub>
8	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —OCH <sub>3</sub>
9	H	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
10	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
11	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
12	H	CH(CH <sub>3</sub> )—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
13	H	CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
14	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
15	H	CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
16	H	CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
17	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
18	H	CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>
19	H	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
20	H	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>3</sub>
21	H	CH <sub>2</sub> —C≡CH
22	H	CH(CH <sub>3</sub> )—C≡CH
23	H	циклогексил
24	H	CH <sub>2</sub> —циклогексил
25	H	цикlopентил
26	H	CH <sub>2</sub> —цикlopентил
27	H	CH <sub>2</sub> —(1,3-диоксолан-2-ил)
28	H	CH <sub>2</sub> —(2-фурил)
29	H	CH <sub>2</sub> —(3-фурил)
30	H	CH <sub>2</sub> —(2-тиенил)
31	H	CH <sub>2</sub> —(3-тиенил)
32	H	фенил
33	H	2-хлорфенил

34	H	3-хлорфенил
35	H	4-хлорфенил
36	H	2-фторфенил
37	H	3-фторфенил
38	H	4-фторфенил
39	H	2-метилфенил
40	H	3-метилфенил
41	H	4-метилфенил
42	H	2-метоксифенил
43	H	3-метоксифенил
44	H	4-метоксифенил
45	H	2-(метоксикарбонил)фенил
46	H	3-(метоксикарбонил)фенил
47	H	4-(метоксикарбонил)фенил
48	H	2-нитрофенил
49	H	3-нитрофенил
50	H	4-нитрофенил
51	H	2-(диметиламино)фенил
52	H	3-(диметиламино)фенил
53	H	4-(диметиламино)фенил
54	H	2-(трифторметил)фенил
55	H	3-(трифторметил)фенил
56	H	4-(трифторметил)фенил
57	H	3-(фенокси)фенил
58	H	4-(фенокси)фенил
59	H	2,4-дифторфенил
60	H	2,4-дихлорфенил

61	H	3,4-дифторфенил
62	H	3,4-дихлорфенил
63	H	3,5-дифторфенил
64	H	3,5-дихлорфенил
65	H	2-пиридинил
66	H	3-пиридинил
67	H	4-пиридинил
68	H	α-нафтил
69	H	бензил
70	H	2-хлорбензил
71	H	3-хлорбензил
72	H	4-хлорбензил
73	H	2-метоксибензил
74	H	3-метоксибензил
75	H	4-метоксибензил
76	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
77	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
78	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —Cl
79	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CN
80	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —CO—OCH <sub>3</sub>
81	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —CO—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
82	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )—CO—OCH <sub>3</sub>
83	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —OCH <sub>3</sub>
84	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
85	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
86	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
87	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

88	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
89	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
90	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
91	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
92	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
93	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>
94	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
95	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>3</sub>
96	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —C≡CH
97	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )—C≡CH
98	CH <sub>3</sub>	циклогексил
99	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —циклогексил
100	CH <sub>3</sub>	цикlopентил
101	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —цикlopентил
102	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —(1,3-диоксолан-2-ил)
103	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —(2-фурил)
104	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —(3-фурил)
105	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —(2-тиенил)
106	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —(3-тиенил)
107	CH <sub>3</sub>	фенил
108	CH <sub>3</sub>	2-хлорфенил
109	CH <sub>3</sub>	3-хлорфенил
110	CH <sub>3</sub>	4-хлорфенил
111	CH <sub>3</sub>	2-фторфенил
112	CH <sub>3</sub>	3-фторфенил
113	CH <sub>3</sub>	4-фторфенил
114	CH <sub>3</sub>	2-метилфенил

115	CH <sub>3</sub>	3-метилфенил
116	CH <sub>3</sub>	4-метилфенил
117	CH <sub>3</sub>	2-метоксифенил
118	CH <sub>3</sub>	3-метоксифенил
119	CH <sub>3</sub>	4-метоксифенил
120	CH <sub>3</sub>	2-(метоксикарбонил)фенил
121	CH <sub>3</sub>	3-(метоксикарбонил)фенил
122	CH <sub>3</sub>	4-(метоксикарбонил)фенил
123	CH <sub>3</sub>	2-нитрофенил
124	CH <sub>3</sub>	3-нитрофенил
125	CH <sub>3</sub>	4-нитрофенил
126	CH <sub>3</sub>	2-(диметиламино)фенил
127	CH <sub>3</sub>	3-(диметиламино)фенил
128	CH <sub>3</sub>	4-(диметиламино)фенил
129	CH <sub>3</sub>	2-(трифторметил)фенил
130	CH <sub>3</sub>	3-(трифторметил)фенил
131	CH <sub>3</sub>	4-(трифторметил)фенил
132	CH <sub>3</sub>	3-(фенокси)фенил
133	CH <sub>3</sub>	4-(фенокси)фенил
134	CH <sub>3</sub>	2,4-дифторфенил
135	CH <sub>3</sub>	2,4-дихлорфенил
136	CH <sub>3</sub>	3,4-дифторфенил
137	CH <sub>3</sub>	3,4-дихлорфенил
138	CH <sub>3</sub>	3,5-дифторфенил
139	CH <sub>3</sub>	3,5-дихлорфенил
140	CH <sub>3</sub>	2-пиридинил
141	CH <sub>3</sub>	3-пиридинил

142	CH <sub>3</sub>	4-пиридинил
143	CH <sub>3</sub>	α-нафтил
144	CH <sub>3</sub>	бензил
145	CH <sub>3</sub>	2-хлорбензил
146	CH <sub>3</sub>	3-хлорбензил
147	CH <sub>3</sub>	4-хлорбензил
148	CH <sub>3</sub>	2-метоксибензил
149	CH <sub>3</sub>	3-метоксибензил
150	CH <sub>3</sub>	4-метоксибензил
151	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
152	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl
153	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN
154	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>
155	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
156	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OCH <sub>3</sub>
157	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>
158	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
159	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
160	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
161	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
162	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
163	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
164	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
165	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
166	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
167	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
168	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>

169	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>
170	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C≡CH
171	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH
172	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогексил
173	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -циклогексил
174	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогептил
175	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -циклогептил
176	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(1,3-диоксолан-2-ил)
177	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-фурил)
178	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-фурил)
179	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-тиенил)
180	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-тиенил)
181	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	фенил
182	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-хлорфенил
183	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-хлорфенил
184	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-хлорфенил
185	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-фторфенил
186	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-фторфенил
187	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-фторфенил
188	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-метилфенил
189	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-метилфенил
190	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-метилфенил
191	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-метоксифенил
192	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-метоксифенил
193	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-метоксифенил
194	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(метоксикарбонил)фенил
195	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(метоксикарбонил)фенил

196	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(метоксикарбонил)фенил
197	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-нитрофенил
198	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-нитрофенил
199	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-нитрофенил
200	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(диметиламино)фенил
201	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(диметиламино)фенил
202	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(диметиламино)фенил
203	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(трифторметил)фенил
204	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(трифторметил)фенил
205	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(трифторметил)фенил
206	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(фенокси)фенил
207	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(фенокси)фенил
208	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-дифторфенил
209	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-дихлорфенил
210	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-дифторфенил
211	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-дихлорфенил
212	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,5-дифторфенил
213	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,5-дихлорфенил
214	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-пиридинил
215	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-пиридинил
216	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-пиридинил
217	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	α-нафттил
218	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	бензил
219	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-хлорбензил
220	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-хлорбензил
221	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-хлорбензил
222	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-метоксибензил

223	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-метоксибензил
224	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-метоксибензил
225	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
226	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl
227	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN
228	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>
229	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
230	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OCH <sub>3</sub>
231	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>
232	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
233	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
234	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
235	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
236	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
237	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
238	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
239	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
240	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
241	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
242	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
243	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>
244	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C≡CH
245	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH
246	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогексил
247	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -циклогексил
248	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогептил
249	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -циклогептил

250	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —(1,3-диоксолан-2-ил)
251	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —(2-фурил)
252	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —(3-фурил)
253	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —(2-тиенил)
254	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —(3-тиенил)
255	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	фенил
256	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-хлорфенил
257	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-хлорфенил
258	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-хлорфенил
259	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-фторфенил
260	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-фторфенил
261	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-фторфенил
262	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-метилфенил
263	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-метилфенил
264	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-метилфенил
265	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-метоксифенил
266	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-метоксифенил
267	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-метоксифенил
268	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(метоксикарбонил)фенил
269	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(метоксикарбонил)фенил
270	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(метоксикарбонил)фенил
271	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-нитрофенил
272	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-нитрофенил
273	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-нитрофенил
274	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(диметиламино)фенил
275	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(диметиламино)фенил
276	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(диметиламино)фенил

277	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(трифторметил)фенил
278	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(трифторметил)фенил
279	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(трифторметил)фенил
280	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(фенокси)фенил
281	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(фенокси)фенил
282	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-дифторфенил
283	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-дихлорфенил
284	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-дифторфенил
285	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-дихлорфенил
286	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,5-дифторфенил
287	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,5-дихлорфенил
288	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-пиридинил
289	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-пиридинил
290	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-пиридинил
291	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	α-нафтил
292	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	бензил
293	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-хлорбензил
294	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-хлорбензил
295	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-хлорбензил
296	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-метоксибензил
297	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-метоксибензил
298	CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-метоксибензил
299	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —Cl
300	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CN
301	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —CO—OCH <sub>3</sub>
302	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —CO—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
303	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )—CO—OCH <sub>3</sub>

304	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —OCH <sub>3</sub>
305	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
306	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
307	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
308	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
309	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
310	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
311	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
312	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
313	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>
314	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
315	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>3</sub>
316	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —C≡CH
317	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )—C≡CH
318	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогексил
319	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —циклогексил
320	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогептил
321	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —циклогептил
322	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —(1,3-диоксолан-2-ил)
323	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —(2-фурил)
324	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —(3-фурил)
325	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —(2-тиенил)
326	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —(3-тиенил)
327	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	фенил
328	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-хлорфенил
329	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-хлорфенил
330	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-хлорфенил

331	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-фторфенил
332	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-фторфенил
333	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-фторфенил
334	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-метилфенил
335	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-метилфенил
336	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-метилфенил
337	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-метоксифенил
338	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-метоксифенил
339	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-метоксифенил
340	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(метоксикарбонил)фенил
341	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(метоксикарбонил)фенил
342	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(метоксикарбонил)фенил
343	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-нитрофенил
344	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-нитрофенил
345	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-нитрофенил
346	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(диметиламино)фенил
347	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(диметиламино)фенил
348	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(диметиламино)фенил
349	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(трифторметил)фенил
350	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(трифторметил)фенил
351	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(трифторметил)фенил
352	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(фенокси)фенил
353	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(фенокси)фенил
354	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-дифторфенил
355	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-дихлорфенил
356	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-дифторфенил
357	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-дихлорфенил

358	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	3,5-дифторфенил
359	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	3,5-дихлорфенил
360	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	2-пиридинил
361	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	3-пиридинил
362	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	4-пиридинил
363	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	$\alpha$ -нафтил
364	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	бензил
365	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	2-хлорбензил
366	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	3-хлорбензил
367	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	4-хлорбензил
368	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	2-метоксибензил
369	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	3-метоксибензил
370	$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$	4-метоксибензил
371	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{--Cl}$
372	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{--CN}$
373	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{--CO--OCH}_3$
374	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{--CO--OC}_2\text{H}_5$
375	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{--CO--OCH}_3$
376	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{--OCH}_3$
377	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
378	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{--C}_2\text{H}_5$
379	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)_2$
380	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
381	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--C}_2\text{H}_5$
382	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--C}_2\text{H}_5$
383	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)_2$
384	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{--CH=CH}_2$

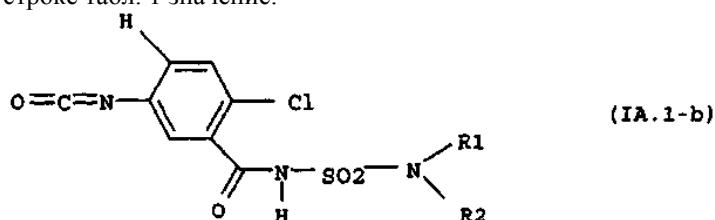
385	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
386	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>
387	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -C≡CH
388	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH
389	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	циклогексил
390	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -циклогексил
391	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	циклогептил
392	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -циклогептил
393	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -(1,3-диоксолан-2-ил)
394	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-фурил)
395	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-фурил)
396	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-тиенил)
397	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-тиенил)
398	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	фенил
399	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-хлорфенил
400	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-хлорфенил
401	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-хлорфенил
402	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-фторфенил
403	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-фторфенил
404	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-фторфенил
405	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-метилфенил
406	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-метилфенил
407	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-метилфенил
408	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-метоксифенил
409	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-метоксифенил
410	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-метоксифенил
411	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-(метоксикарбонил)фенил

412	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-(метоксикарбонил)фенил
413	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-(метоксикарбонил)фенил
414	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-нитрофенил
415	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-нитрофенил
416	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-нитрофенил
417	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-(диметиламино)фенил
418	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-(диметиламино)фенил
419	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-(диметиламино)фенил
420	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-(трифторметил)фенил
421	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-(трифторметил)фенил
422	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-(трифторметил)фенил
423	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-(фенокси)фенил
424	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-(фенокси)фенил
425	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,4-дифторфенил
426	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,4-дихлорфенил
427	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,4-дифторфенил
428	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,4-дихлорфенил
429	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-дифторфенил
430	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-дихлорфенил
431	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-пиридинил
432	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-пиридинил
433	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-пиридинил
434	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\alpha$ -нафтил
435	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	бензил
436	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-хлорбензил
437	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-хлорбензил
438	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-хлорбензил

439	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-метоксибензил
440	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-метоксибензил
441	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-метоксибензил
442		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -
443		-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -
444	H	циклогексил
445	CH <sub>3</sub>	циклогексил
446	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогексил
447	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	циклогексил
448	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	циклогексил
449	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	циклогексил
450	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	циклогексил
451	перв-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	циклогексил
452	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	циклогексил
453	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
454	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
455	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
456	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
457	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
458	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
459	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
460	перв-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
461	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
462	H	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
463	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
464	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
465	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>

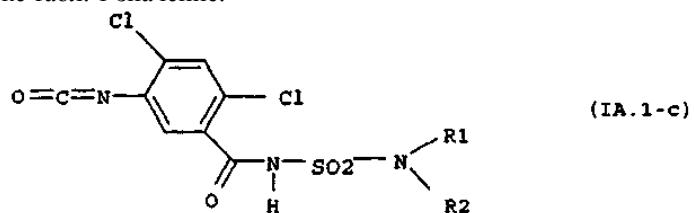
466	и- $C_3N_7$	$CH_3S-CH_2CH_2$
467	и- $C_4H_9$	$CH_3S-CH_2CH_2$
468	и- $C_4H_9$	$CH_3S-CH_2CH_2$
469	пер- $C_4H_9$	$CH_3S-CH_2CH_2$
470	трет- $C_4H_9$	$CH_3S-CH_2CH_2$
471	H	$C_2H_5-O-CH_2CH_2$
472	$CH_3$	$C_2H_5-O-CH_2CH_2$
473	$C_2H_5$	$C_2H_5-O-CH_2CH_2$
474	и- $C_3H_7$	$C_2H_5-O-CH_2CH_2$
475	и- $C_3H_7$	$C_2H_5-O-CH_2CH_2$
476	и- $C_4H_9$	$C_2H_5-O-CH_2CH_2$
477	и- $C_4H_9$	$C_2H_5-O-CH_2CH_2$
478	пер- $C_4H_9$	$C_2H_5-O-CH_2CH_2$
479	трет- $C_4H_9$	$C_2H_5-O-CH_2CH_2$
480		$CH_2CH_2-O-CH_2CH_2$
481		$CH_2-CH=CH-CH_2$
482		$CH=CH-CH_2-CH_2$
483		$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$
484		$CH_2-CH_2-O-CH(CH_3)-CH_2$
485		$CH_2-CH_2-O-CH_2-CH(CH_3)$
486		$CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_2-CH_2$
487		$CH_2-CH(CH_3)-O-CH(CH_3)-CH_2$
488		$CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2$
489		$CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2$
490		$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)$
491		$CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$
492		$CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2$
493		$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_2CH_2Cl)$
494		$CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_2CH_2Cl)-CH_2$
495		$CH_2-CH_2-CH(CH_2CH_2Cl)-CH_2-CH_2$

Особенно предпочтительны амиды изоцианобензоилсульфаминовой кислоты формулы IA.1-D (≡I где W = кислород, Ar = Ar-1, R<sup>a</sup> = Cl и R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = водород и R<sup>c</sup> = H, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> имеют выше-приведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IA.1-D.1 до IA.1-b.495, в которых остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.

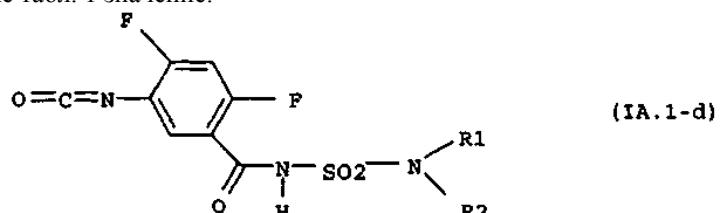


Особенно предпочтительны амиды изоцианобензоилсульфаминовой кислоты формулы IA.1-c (≡I где W = кислород, Ar = Ar-1, R<sup>a</sup> = Cl и R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = водород и R<sup>c</sup> = Cl, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> имеют выше-

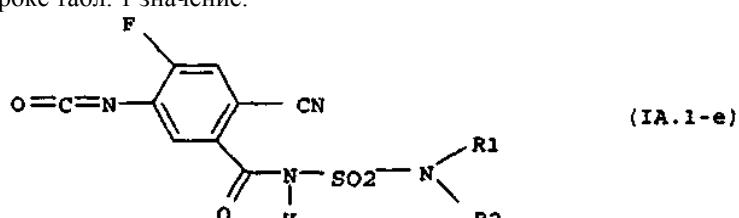
приведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IA.1-c.1 до IA.1-c.495, в которых остатки  $R^1$ ,  $R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



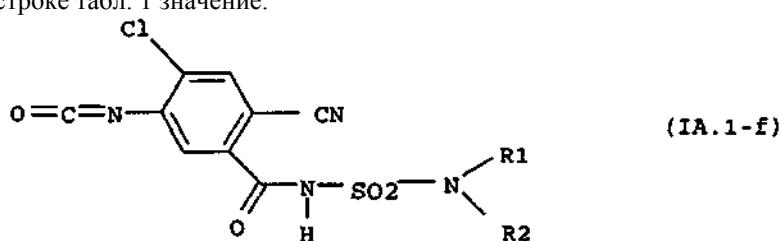
Особенно предпочтительны амиды изоцианобензоилсульфаминовой кислоты формулы IA.1-d (≡ I где W = кислород, Ar = Ar-1, R<sup>a</sup> = F и R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = водород и R<sup>c</sup> = F, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> имеют вышеуказанные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IA.1-d.1 до IA.1-d.495, в которых остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



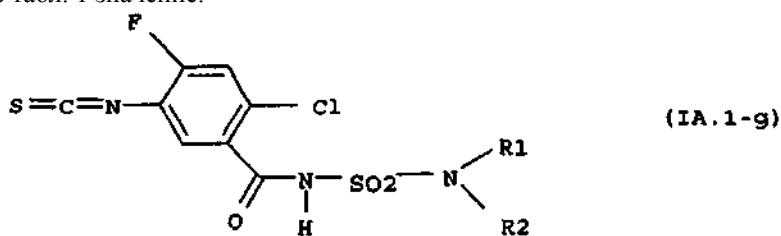
Особенно предпочтительны амиды изоцианобензоилсульфаминовой кислоты формулы IA.1-е (≡I где W = кислород, Ar = Ar-1, R<sup>a</sup> = CN и R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = водород и R<sup>c</sup> = F, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> имеют выше-приведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IA.1-е.1 до IA.1-е.495, в которых остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



Особенно предпочтительны амиды изоцианобензоилсульфаминовой кислоты формулы IA. 1-f (где  $W = \text{кислород}$ ,  $Ar = Ar-1$ ,  $R^a = CN$  и  $R^b = R^d = \text{водород}$  и  $R^c = Cl$ ,  $A = NR^1R^2$ ), где  $R^1, R^2$  имеют выше-приведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IA.I-f.1 до IA.1-f.495, в которых остатки  $R^1, R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.

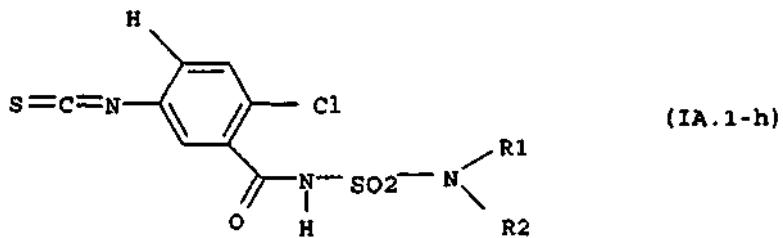


Особенно предпочтительны амиды изоцианобензоилсульфаминовой кислоты формулы IA.1-g (≡I где W = сера, Ar = Ar-1 с R<sup>a</sup> = Cl и R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = водород и R<sup>c</sup> = F, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> имеют вышеуказанные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IA.1-g.1 до IA.1-g.495, в которых остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.

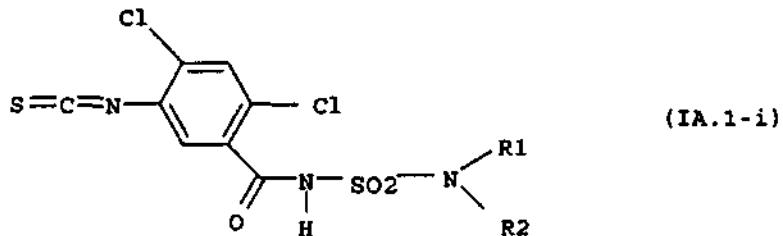


Особенно предпочтительны амиды изоцианобензоилсульфаминовой кислоты формулы IА.1-*h* (=*I* где *W* = сера, *Ar* = *Ar*-1 с *R*<sup>a</sup> = Cl и *R*<sup>b</sup> = *R*<sup>d</sup> = водород и *R*<sup>c</sup> = H, *A* = *NR*<sup>1</sup>*R*<sup>2</sup>), где *R*<sup>1</sup>, *R*<sup>2</sup> имеют вышеуказанные значения.

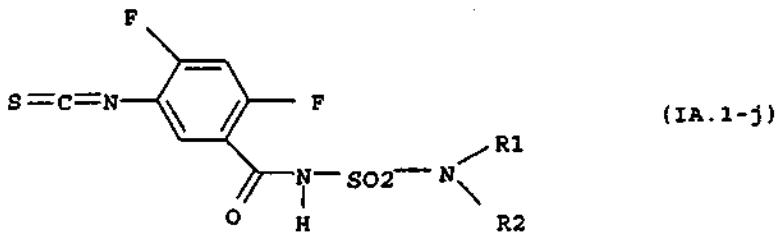
денные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IA.1-h.1 до IA.1-h.495, в которых остатки  $R^1$ ,  $R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



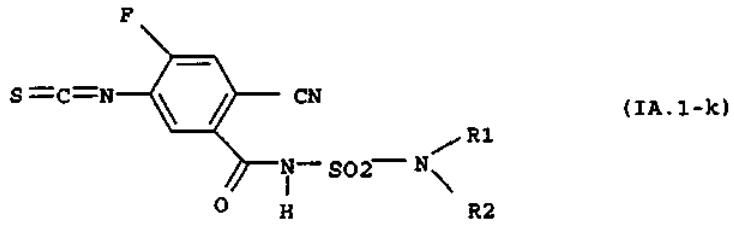
Особенно предпочтительны амиды изоцианобензоилсульфаминовой кислоты формулы IA.1-i (≡ I где W = сера, Ar = Ar-1 с  $R^a = Cl$  и  $R^d = R^d$  = водород и  $R^c = Cl$ , A =  $NR^1R^2$ ), где  $R^1$ ,  $R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IA.1-i.1 до IA.1-i.495 в которых остатки  $R^1$ ,  $R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



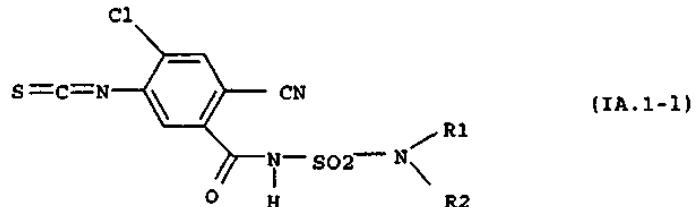
Особенно предпочтительны амиды изоцианобензоилсульфаминовой кислоты формулы IA.1-j (≡ I где W = сера, Ar = Ar-1 с  $R^a = F$  и  $R^d = R^d$  = водород и  $R^c = F$ , A =  $NR^1R^2$ ), где  $R^1$ ,  $R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IA.1-j.1 до IA.1-j.495, в которых остатки  $R^1$ ,  $R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



Особенно предпочтительны амиды изоцианобензоилсульфаминовой кислоты формулы IA. 1-k (≡ I где W = сера, Ar = Ar-1 с  $R^a = CN$  и  $R^d = R^d$  = водород и  $R^c = F$ , A =  $NR^1R^2$ ), где  $R^1$ ,  $R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IA.1-k.1 до IA.1-k.495, в которых остатки  $R^1$ ,  $R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



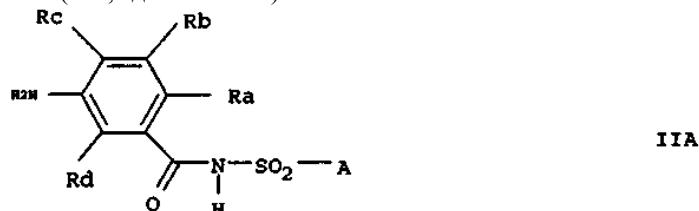
Особенно предпочтительны амиды изоцианобензоилсульфаминовой кислоты формулы IA.1-l (≡ I где W = сера, Ar = Ar-1 с  $R^a = CN$  и  $R^d = R^d$  = водород и  $R^c = Cl$ , A =  $NR^1$ ), где  $R^1$ ,  $R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IA. 1-l.1 до IA. 1-l.495, в которых остатки  $R^1$ ,  $R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



В способе согласно изобретению применяют в качестве исходного вещества амиды аминобензоил-

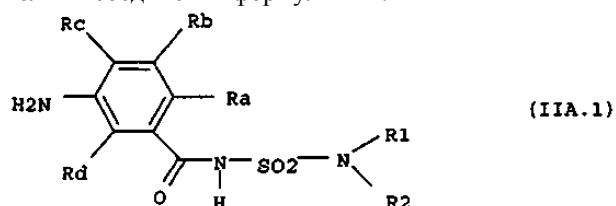
сульфаминовой кислоты общей формулы II. Они также являются новыми и представляют собой ценные промежуточные продукты для получения амидов изо(тио)цианатобеноилсульфаминовой кислоты I. Относительно способа получения дается ссылка на вышеизложенное.

Настоящее изобретение относится также и к анилиновым соединениям формулы II, в частности к соединениям формулы IIА (≡ II, где Ar = Ar-1)



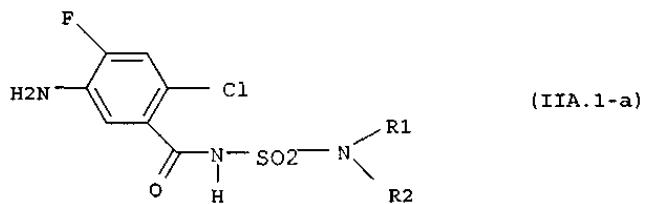
где R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> и A имеют вышеуказанные значения. В формуле IIА R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> и A означают те остатки, которые были упомянуты в связи с описанием соединения I согласно изобретению как предпочтительные остатки.

Особенно предпочтительны соединения формулы IIА. 1

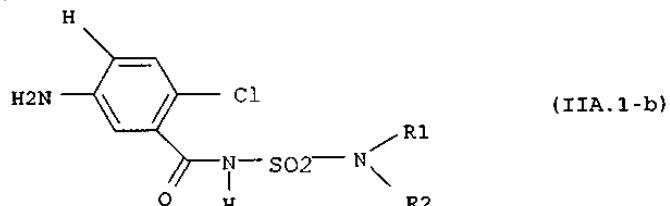


в которой остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> имеют вышеуказанные значения. В формуле IIА.1 остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> имеют предпочтительные значения, которые уже были приведены в связи с описанием соединений IA.1 как предпочтительные.

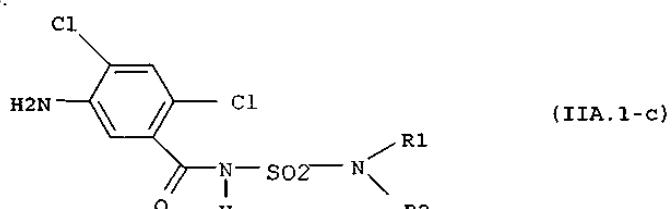
Особенно предпочтительны амиды аминобеноилсульфаминовой кислоты формулы IIА.1-а (≡ II с Ar = Ar-1 с R<sup>a</sup> = Cl и R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = водород и R<sup>c</sup> = F, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> имеют вышеуказанные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IIА.1-а.1 до IIА.1-а.495, в которых остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



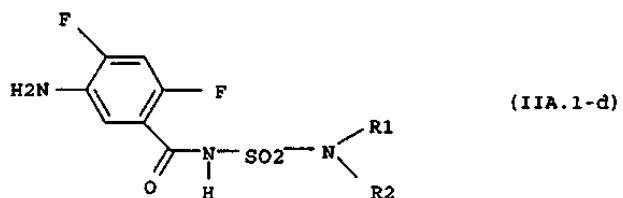
Особенно предпочтительны амиды аминобеноилсульфаминовой кислоты формулы IIА.1-б (≡ II с Ar = Ar-1 с R<sup>a</sup> = Cl и R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = водород и R<sup>c</sup> = H, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> имеют вышеуказанные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IIА.1-б.1 до IIА.1-б.495, в которых остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



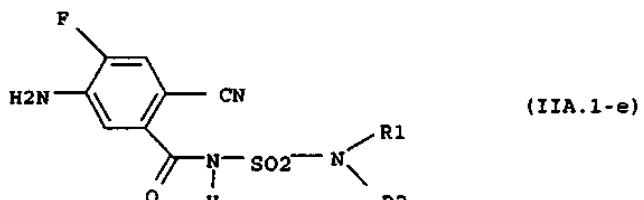
Особенно предпочтительны амиды аминобеноилсульфаминовой кислоты формулы IIА.1-с (≡ II с Ar = Ar-1 с R<sup>a</sup> = Cl и R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = водород и R<sup>c</sup> = Cl, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> имеют вышеуказанные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IIА.1-с.1 до IIА.1-с.495, в которых остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



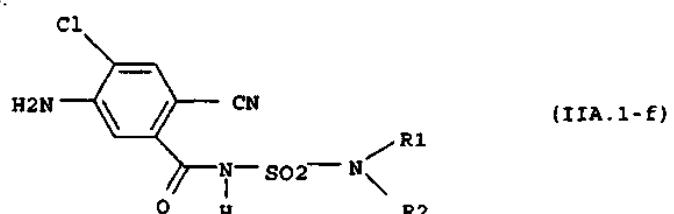
Особенно предпочтительны амиды аминобензоилсульфаминовой кислоты формулы IIIA.1-d ( $\equiv$  II с  $Ar = Ar-1$  с  $R^a = F$  и  $R^b = R^d =$  водород и  $R^c = F$ ,  $A = NR^1R^2$ ), где  $R^1, R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IIIA.1-d.1 до IIIA.1-d.495, в которых остатки  $R^1, R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



Особенно предпочтительны амиды аминобензоилсульфаминовой кислоты формулы IIIA. 1-e ( $\equiv$  II с  $Ar = Ar-1$  с  $R^a = CN$  и  $R^b = R^d =$  водород и  $R^c = F$ ,  $A = NR^1R^2$ ), где  $R^1, R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IIIA.1-e.1 до IIIA.1-e.495, в которых остатки  $R^1, R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.

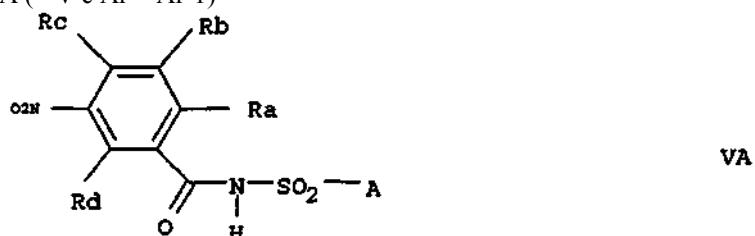


Особенно предпочтительны амиды аминобензоилсульфаминовой кислоты формулы IIIA.1-f ( $\equiv$  II с  $Ar = Ar-1$  с  $R^a = CN$  и  $R^b = R^d =$  водород и  $R^c = Cl$ ,  $A = NR^1R^2$ ), где  $R^1, R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от IIIA.1-f.1 до IIIA.1-f.495, в которых остатки  $R^1, R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



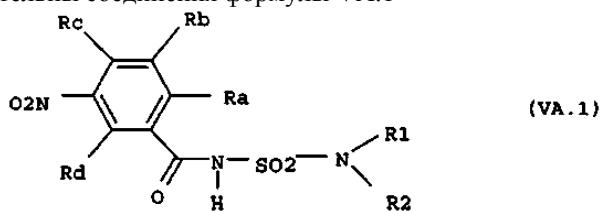
Амиды нитробензоилсульфаминовой кислоты общей формулы V являются также новыми и представляют собой ценные промежуточные продукты для получения амидов изо(тио)цианатобензоилсульфаминовой кислоты I. Они также являются объектом настоящего изобретения.

Настоящее изобретение поэтому относится к нитросоединениям формулы V, в частности к соединениям формулы VA ( $\equiv$  V с  $Ar = Ar-1$ )



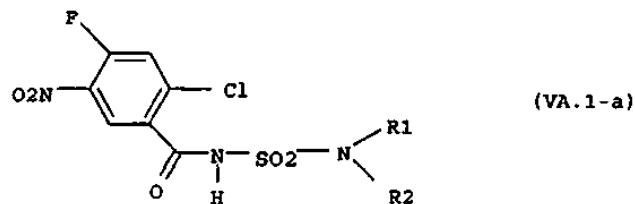
где  $R^a, R^b, R^c, R^d$  и  $A$  имеют вышеприведенные значения. В формуле VA  $R^a, R^b, R^c, R^d$  и  $A$  означают предпочтительно те остатки, которые уже упомянуты в связи с описанием соединений I согласно изобретению как предпочтительные для этих заместителей.

Особенно предпочтительны соединения формулы VA.1

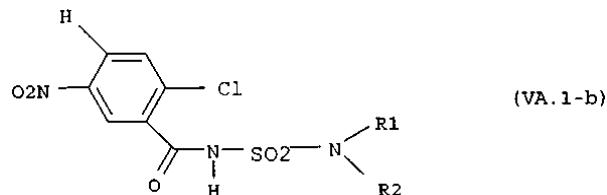


в который остатки  $R^1, R^2, R^a, R^b, R^c, R^d$  имеют вышеприведенные значения. В формуле VA.1 остатки  $R^1, R^2, R^a, R^b, R^c, R^d$  имеют те значения, которые уже приведены 1 как предпочтительные в связи с описанием соединений IA.

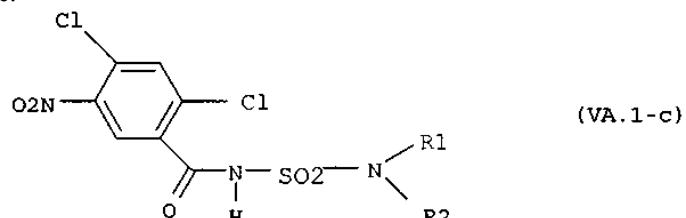
Особенно предпочтительны амиды нитробензоилсульфаминовой кислоты формулы VA.1-а ( $\equiv$  V с  $Ar = Ar-1$  с  $R^a = Cl$  и  $R^b = R^d =$  водород и  $R^c = F$ ,  $A = NR^1R^2$ ), где  $R^1$ ,  $R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от VA.1-а.1 до VA.1-а.495, в которых остатки  $R^1$ ,  $R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



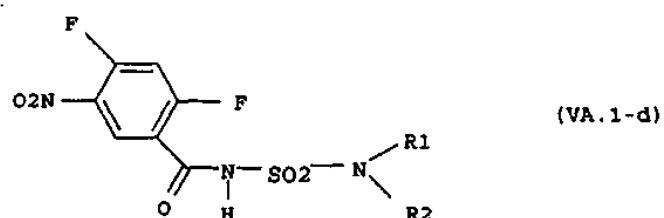
Особенно предпочтительны амиды нитробензоилсульфаминовой кислоты формулы VA.1-б ( $\equiv$  V с  $Ar = Ar-1$  с  $R^a = Cl$  и  $R^b = R^d =$  водород и  $R^c = H$ ,  $A = NR^1R^2$ ), где  $R^1$ ,  $R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от VA.1-б.1 до VA.1-б.495, в которых остатки  $R^1$ ,  $R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



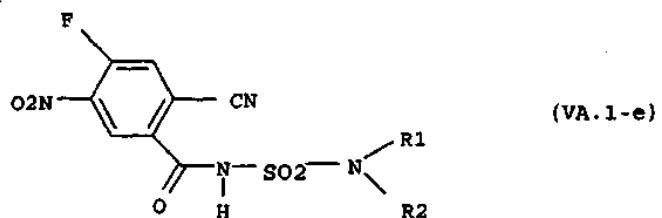
Особенно предпочтительны амиды нитробензоилсульфаминовой кислоты формулы VA.1-с ( $\equiv$  V с  $Ar = Ar-1$  с  $R^a = Cl$  и  $R^b = R^d =$  водород и  $R^c = Cl$ ,  $A = NR^1R^2$ ), где  $R^1$ ,  $R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от VA.1-с.1 до VA.1-с.495, в которых остатки  $R^1$ ,  $R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



Особенно предпочтительны амиды нитробензоилсульфаминовой кислоты формулы VA.1-д ( $\equiv$  V с  $Ar = Ar-1$  с  $R^a = F$  и  $R^b = R^d =$  водород и  $R^c = F$ ,  $A = NR^1R^2$ ), где  $R^1$ ,  $R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от VA.1-д.1 до VA.1-д.495, в которых остатки  $R^1$ ,  $R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.

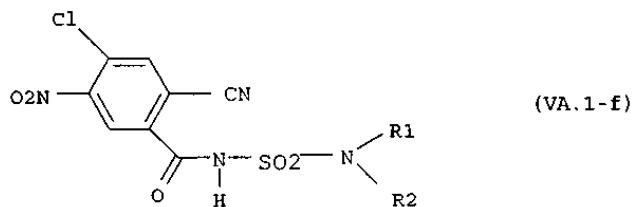


Особенно предпочтительны амиды нитробензоилсульфаминовой кислоты формулы VA.1-е ( $\equiv$  V с  $Ar = Ar-1$  с  $R^a = CN$  и  $R^b = R^d =$  водород и  $R^c = F$ ,  $A = NR^1R^2$ ), где  $R^1$ ,  $R^2$  имеют вышеприведенные значения, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от VA.1-е.1 до VA.1-е.495, в которых остатки  $R^1$ ,  $R^2$  совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.

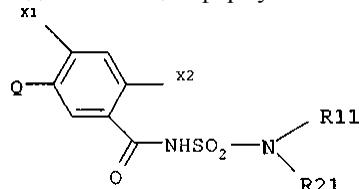


Особенно предпочтительны амиды нитробензоилсульфаминовой кислоты формулы VA.1-ф ( $\equiv$  V с  $Ar = Ar-1$  с  $R^a = CN$  и  $R^b = R^d =$  водород и  $R^c = Cl$ ,  $A = NR^1R^2$ ), где  $R^1$ ,  $R^2$  имеют вышеприведенные значения.

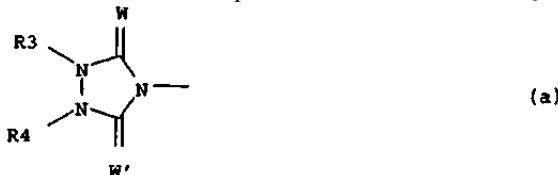
ния, в частности приведенные как предпочтительные значения. Примерами таких соединений являются соединения от VA.1-f.1 до VA.1-f.495, в которых остатки R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> совместно имеют приведенное в одной строке табл. 1 значение.



Бифункциональные фенилизо(тио)цианата I согласно изобретению могут применяться в качестве исходных веществ для фармакологически активных соединений или в качестве средств защиты растений. Так, например, в WO 01/83459 описываются гербицидные 3-(триазолидиндион)замещенные сульфамоиламиды бензойной кислоты нижеприведенной общей формулы

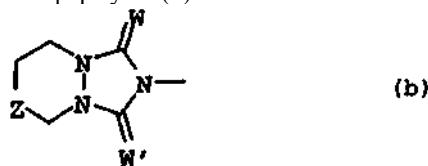


где X<sup>1</sup> означает водород, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, X<sup>2</sup> означает водород, CN, CS-NH<sub>2</sub>, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галогеналкил, R<sup>11</sup>, R<sup>21</sup> имеют вышеприведенные для R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> значения и, в частности, водород, в случае необходимости, замещенный гидрокси, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-алкенил, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-алкинил, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-циклоалкил, фенил, бензил или C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-циклоалкенил или R<sup>11</sup>, R<sup>21</sup> вместе с атомом азота, к которому они присоединены, образуют от 3- до 7-членное гетероциклическое кольцо и Q означает остаток формулы (a)



где W имеет вышеприведенное значение, W означает O или S и R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> независимо друг от друга означают один из следующих остатков: водород, циано, амино, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкокси, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-циклоалкил, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкенил, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкенил, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-алкинил, бензил, OR<sup>5</sup> (где R<sup>5</sup> означает водород, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкил, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-циклоалкил, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкенил, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-алкинил, необязательно замещенный фенил или необязательно замещенный бензил), C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-цианоалкил, или R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> вместе с атомом азота, к которому они присоединены, образуют четырех- до семичленный, необязательно прерванный серой, кислородом, группой NR<sup>6</sup> (в которой R<sup>6</sup> имеет вышеприведенное значение) или азотом гетероциклик, который необязательно один или несколько раз замещен галогеном или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилом,

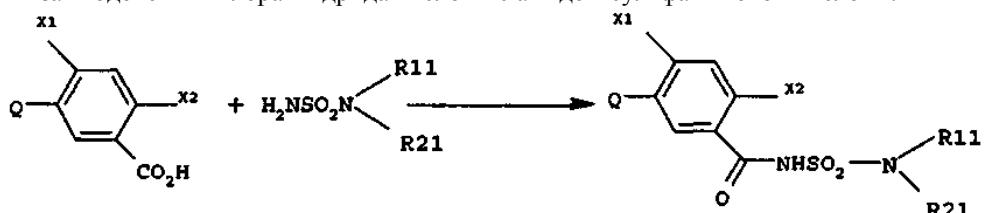
и, в частности, означает остаток формулы (b)



где W имеет вышеприведенное значение и W, Z независимо друг от друга означают кислород или серу.

Описанные в WO 01/83459 гербициды не всегда доступны в достаточном количестве или достаточной чистоты. Описанные в этом известном решении способы базируются, например, на:

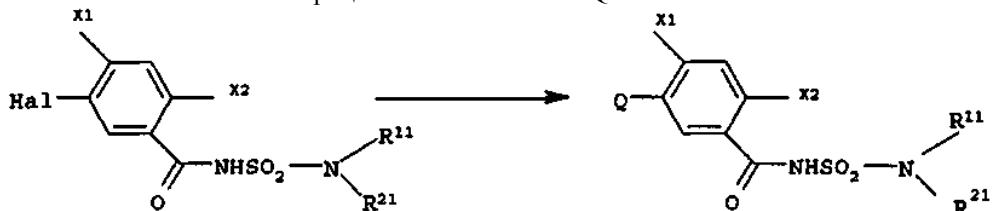
А) конденсации замещенной бензойной кислоты замещенным амидом сульфаминовой кислоты в присутствии N,N-карбонилдиimidазола (CDI) или на превращении карбоновой кислоты в ее хлорангидрид и затем взаимодействии хлорангидрида кислоты с амидом сульфаминовой кислоты.



При этом остатки R<sup>11</sup>, R<sup>21</sup>, X<sup>1</sup> и X<sup>2</sup> имеют вышеприведенные значения и Q означает 5- или 6-членный гетероциклик, например, для остатка а или б.

Недостатком этого способа является то, что применяемая бензойная кислота может быть получена расщеплением бортрибромидом при соответствующем образовании соли из предыдущего сложного эфира. К тому же выход конденсации амидами сульфаминовой кислоты составляет только между 16 и 45%. Также и обход через полученный до этого хлорангидрид кислоты приводит только к 26% выходу желаемого амида бензоилсульфаминовой кислоты, который к тому же должен освобождаться от примесей хроматографией;

В) замена остатка галогена гетероциклическим остатком Q

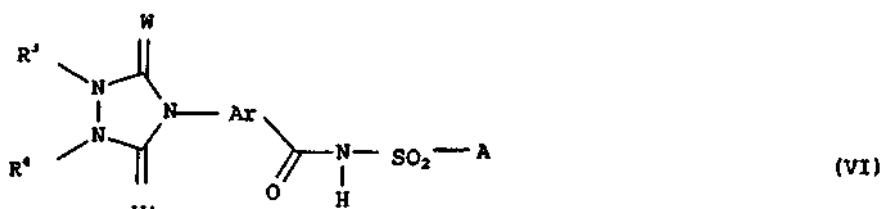


При этом остатки  $R^{11}$ ,  $R^{21}$ ,  $X^1$  и  $X^2$  могут иметь вышеуказанные значения, Hal означает фтор, хлор или бром и Q означает 5- или 6-членный гетероциклик, например остаток a или b.

Недостатки этого способа заключаются в том, что примененный галогенаромат сначала должен сложным образом подготавливаться реакцией Зандмейра и, кроме того, имеется неудовлетворительная селективность при реакции 5-галогензамещенного соединения по сравнению с содержащимися в той же молекуле активированными 2,4-дигалогензаместителями.

Согласно уровню техники все предыдущие способы получения 3-(триазолидиндион)замещенных амидов бензоилсульфаминовой кислоты и их аналогов серы в отношении короткого протекания реакции, простоты проведения реакции, выхода и чистоты конечного продукта не достаточно удовлетворительны и поэтому не экономичны.

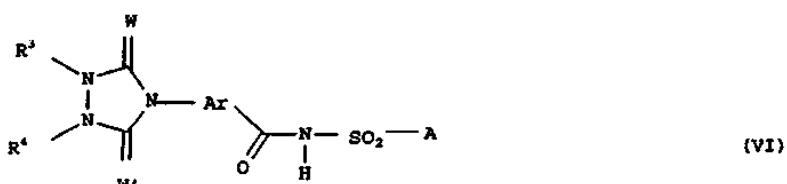
Задачей настоящего изобретения поэтому является разработка способа получения соединений формулы VI



в которой W, Ar и A имеют указанные в п.1 формулы изобретения значения, W означает O или  $R^3$  и  $R^4$  независимо друг от друга означают водород, циано, амино,  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_1$ - $C_6$ -галогеналкил,  $C_1$ - $C_6$ -галогеналкокси,  $C_3$ - $C_7$ -циклоалкил,  $C_2$ - $C_6$ -алкенил,  $C_2$ - $C_6$ -галогеналкенил,  $C_3$ - $C_6$ -алкинил, бензил,  $OR^5$  (где  $R^5$  означает водород,  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_1$ - $C_6$ -галогеналкил,  $C_3$ - $C_7$ -циклоалкил,  $C_2$ - $C_6$ -алкенил,  $C_3$ - $C_6$ -алкинил, необязательно замещенный фенил или необязательно замещенный бензил),  $C_1$ - $C_3$ -цианоалкил, или  $R^3$  и  $R^4$  вместе с атомами азота, к которым они присоединены, образуют от четырех- до семичленный, необязательно прерванный серой, кислородом, группой  $NR^6$  (где  $R^6$  имеет вышеуказанные значения) или азотом гетероциклический, который необязательно замещен один или несколько раз галогеном или  $C_1$ - $C_4$ -алкилом.

Неожиданным образом было найдено, что исходя из соединений формулы I, в особенности формулы IA, описанные в WO 01/83459 соединения формулы VI можно получить значительно проще, без побочных реакций и с высоким выходом и чистотой.

Таким образом объектом настоящего изобретения является способ получения соединений общей формулы VI

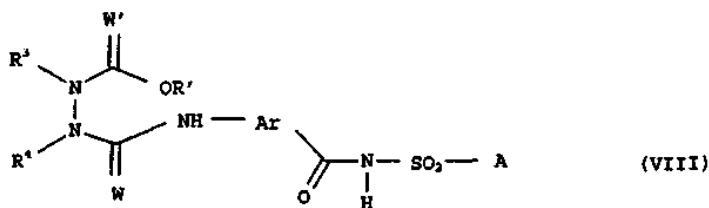


где  $R^3$ ,  $R^4$ , W,  $W'$ , Ar, A имеют вышеуказанные значения, включая следующие стадии

(i) взаимодействие соединения формулы I, определенного выше, со сложным эфиром оксадиазинкарбоновой кислоты формулы VII



где  $W'$  имеет вышеуказанное значение и  $R'$  означает  $C_1$ - $C_4$ -алкил, причем получают производное мочевины формулы VIII



где остатки  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R'$ ,  $W$ ,  $W'$ ,  $Ar$  и  $A$  имеют вышеуказанные значения, и

(ii) циклизация полученного промежуточного продукта VIII, причем получают соединение формулы VI.

Проведение стадии (i) осуществляют известным образом, например, как описано в WO 02/20531. Как правило, изо(тио)цианат формулы I подают к соединению формулы VII предпочтительно в растворителе. В качестве растворителя пригодны углеводороды, такие как пентан, гексан, циклопентан, циклогексан, толуол, ксиол, хлорированные углеводороды, такие как метиленхлорид, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, хлорбензол, 1,2-, 1,3- или 1,4-дихлорбензол, простой эфир, такой как 1,4-диоксан, анизол, простые гликолевые эфиры, такие как диметилгликолевый эфир, диэтилгликолевый эфир, диэтиленгликолдиметиловый эфир, сложные эфиры, такие как этилацетат, пропилацетат, метилизобутират, изобутилацетат, амиды карбоновой кислоты, такие как  $N,N$ -диметилформамид,  $N$ -метилпирролидон, нитроуглеводороды, такие как нитробензол, нитрилы, такие как ацетонитрил, пропионитрил, бутиронитрил или изобутиронитрил или же смеси отдельных растворителей. Подача происходит, как правило, в течение времени от 5 до 30 мин. Обычно температура во время подачи составляет от 10 до 25°C. Для дополнения реакции перемешивают в течение от 0,5 до 24 ч при 20 до 80°C. Само собой разумеется, можно подавать изо(тио)цианат в одном из вышеуказанных растворителей и добавлять соединение VII и потом доводить реакцию до конца, как описано выше. Обычно применяют от 0,9 до 1,4 моль, предпочтительно от 0,95 до 1,1 моль и особенно предпочтительно от 0,98 до 1,15 моль соединения VII на моль соединения I. Примененное на стадии (i) соединение общей формулы VII известно или может быть получено аналогично описанным в WO 02/20531 способам.

Стадия (ii) осуществляется известным самим по себе образом, например, как описано в WO 02/20531, причем соединение формулы VII обрабатывают основанием.

В качестве основания пригодны в принципе все соединения, которые могут абстрагировать кислотный протон  $NH$ -группы мочевины в соединениях формулы VIII. К этому причисляются оксооснования, азотные основания и гидридные основания.

К оксооснованиям причисляются, например, неорганические основания, такие как гидроксиды щелочных или щелочно-земельных металлов, гидрокарбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов, а также карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов, гидроксиды, гидрокарбонаты или карбонаты лития, натрия, калия, кальция или магния. Также пригодными оксооснованиями являются алкоголяты щелочных металлов, в частности лития, натрия или калия, причем, как правило, применяют алкоголяты  $C_1$ - $C_6$ - предпочтительно  $C_1$ - $C_4$ -алканолов, такие как метилат, этилат, н-бутилат или трет-бутилат натрия или калия. К азотным основаниям причисляются первичные, вторичные или предпочтительно третичные амины, например триалкиламины, такие как триэтиламин, три-н-пропиламин,  $N$ -этилдизопропиламин, циклоалифатические амины, такие как  $N,N$ -диметилциклогексиламин, циклические амины, такие как азабицикло[2.2.2]октан (= триэтиленидиамин),  $N$ -метилпирролидин,  $N$ -этилпиперидин, диалкиламины, такие как диметиламиноанилин, п-диметиламинопиридин, далее ароматические азотные гетероциклические, такие как пиридин,  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -пиколин, 2,4- и 2,6-лутидин, хинолин, хиназолин, хиноксан, пиридин, а также третичные амиды, например диметилформамид,  $N$ -метиламидин муравьиной кислоты,  $N$ -метилпирролидон или тетраметилмочевина.

Гидридными основаниями являются, например, гидриды щелочных металлов, такие как гидрид натрия или гидрид калия. Предпочтительными основаниями являются третичные амины, в частности, триалкиламины.

Предпочтительно применяют от 0,9 до 1,4 моль, в частности от 0,95 до 1,2 моль и особенно предпочтительно от 0,98 до 1,15 моль соединения VIII на моль основания.

Для реакции взаимодействия соединения VIII с основанием соединение VII подают в один из вышеуказанных растворителей или смесь растворителей, при перемешивании, в реакционную смесь подают основание. Добавка основания производится предпочтительно при температуре от 0 до 50°C и в частности от 10 до 30°C.

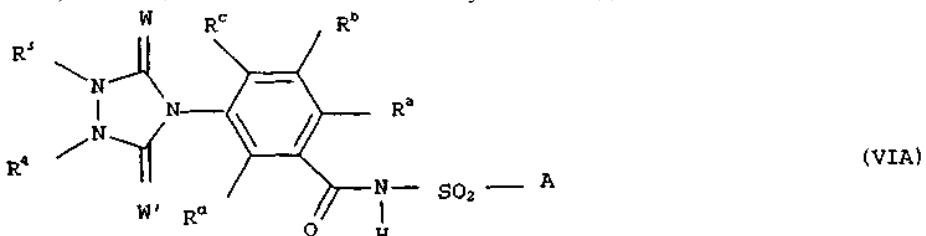
Как правило, для завершения реакции компонентам дают еще реагировать от 10 мин до 48 ч при температуре от 20 до 150°C, предпочтительно от 20 до 100°C и в частности от 20 до 60°C. Реакция при тиомочевине формулы VIII ( $W = S$ ) в общем закончена через 0,5 до 10 ч, при мочевине формулы VIII ( $W = O$ ) через 4 до 48 ч и в частности через 8 до 24 ч (конверсия >90%). Однако можно подавать также и основание предпочтительно в одном из вышеуказанных растворителей и потом добавлять соединение

VIII и доводить реакцию до конца как приведено выше.

Концентрация исходных веществ в растворителе составляет в общем от 0,5 до 5 моль/л, предпочтительно от 0,2 до 2 моль/л.

Переработку реакции осуществляют обычным образом, например экстракцией в водной среде, дialisмом и/или хроматографически.

В частности, настоящий способ относится к получению соединений VIA



где  $R^3$  и  $R^4$  имеют вышеприведенные значения, остатки  $W, W', R^a, R^b, R^c, R^d$ , А имеют вышеприведенные значения и, в частности, приведенные в связи с описанием соединения IA как предпочтительные значения. Примененные в способе согласно изобретению получения соединения VIA соединение является тогда соединением формулы IA, предпочтительно соединением формулы IA.1.

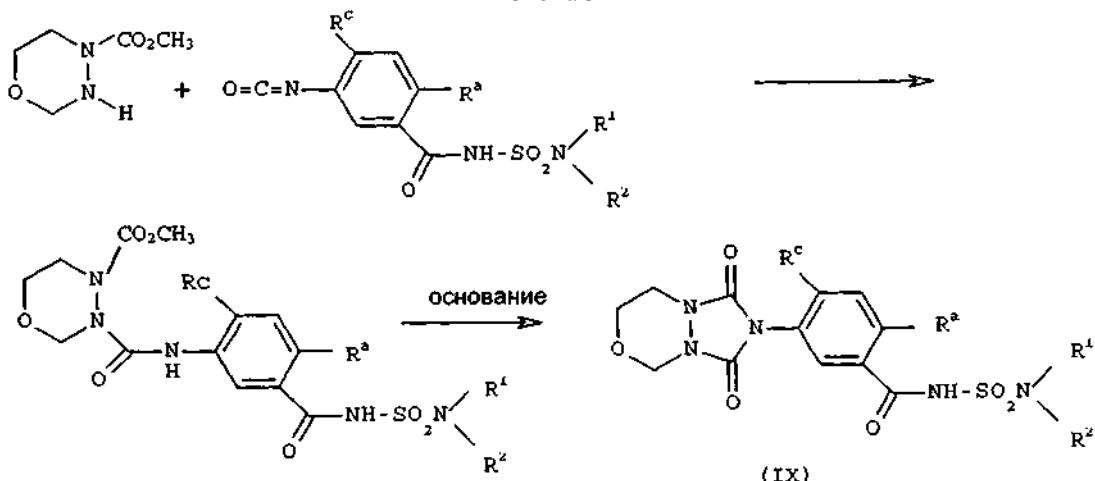
Предпочтительным соединением формулы VII является, например, соединение формулы (VII) с предшествующим формулой IV, предпочтительным соединением формул I-III.



где Z означает кислород или серу и R' означает C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил. Это соединение известно из WO 02/20531.

В частности, исходя из соединений формулы IX, можно, согласно нижеследующей схеме 3, получить соединения формулы IX (= соединение VIA с  $R^b = R^d = H$ ,  $A = NR^1R^2$ ,  $W = W = O$  и  $R^3, R^4$  означают  $CH_2CH_2OCH_2$ ).

Схема 3



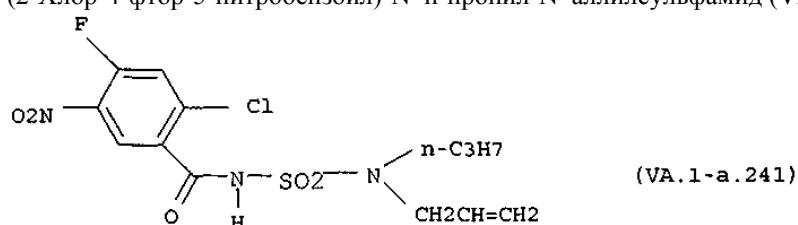
Остатки  $R^a$ ,  $R^c$ ,  $R^1$  и  $R^2$  имеют вышеуказанные значения

Способ согласно изобретению превосходит описанный в WO 01/83459 способ по выходу и чистоте. Кроме того, его намного проще проводить. Относительно недостатков известного из WO 01/83459 способа дается ссылка на уже сказанное.

Следующие примеры служат для пояснения изобретения

1. Получение амидов нитроензоилсульфаминовой кислоты (предварит. продукт общей формулы VA 1; предвр. продукты от VA 1-1 до VA 1-24)

Пример 1. N-(2-Хлор-4-фтор-5-нитробензойл)-N'-н-пропил-N'-аллилсульфамид (УА 1-а 241).

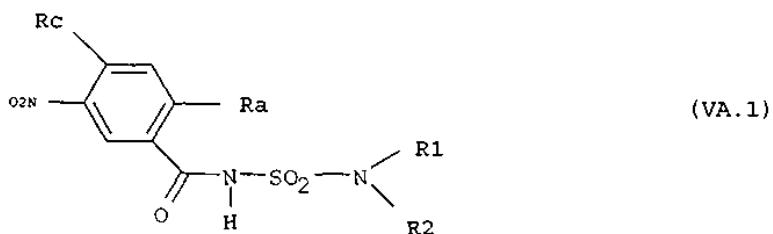


При температуре от -5 до 0°C к смеси 8,50 г (0,048 моль) N'-пропил-N'-аллилсульфамида, 10,38 г (0,103 моль) триэтиламина и 0,09 г (0,736 ммоль) 4-N,N-диметиламинопиридина в 90 мл метиленхлорида при перемешивании подают в течение 30 мин 11,62 г (0,0474 моль) 2-хлор-4-фтор-5-нитробензо-

иlhорида в 50 мл метиленхлорида. Реакционную смесь промывают 10 мл растворителя. Сначала перемешивают в течение 1 ч при 0°C и затем 2 ч при 22°C. Затем добавляют 50 мл 1н. соляной кислоты, перемешивают и отделяют фазы. Органическую фазу промывают два раза 1н. соляной кислотой и экстрагируют водную фазу метиленхлоридом. После сушки органической фазы над сульфатом магния реакционную смесь отфильтровывают и концентрируют раствор. Остаток смешивают с диэтиловым эфиром/пентаном, отсасывают и сушат, причем получают 18,41 г (91,9% от теории) указанного в заголовке соединения с Тпл. 110-112°C.

Аналогичным образом получают приведенные в табл. 2 предварительные соединения VA.1 (соединения формулы VI с Ar = Ar-1 с R<sup>b</sup>, R<sup>d</sup> = H с указанными в табл. 1 значениями для R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>) примеров 2-24.

Таблица 2



Пример № <sup>1)</sup>	R <sup>c</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Тпл. [ °C] / <sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ (ч/млн)
1 VA.1-a.241	F	Cl	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	110-112
2 VA.1-a.490	F	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		137 - 138
3 VA.1-a.387	F	Cl	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	160 - 161
4 VA.1-b.492	H	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		151 - 152
5 VA.1-b.241	H	Cl	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	132 - 134
6 VA.1-b.387	H	Cl	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	138 - 140
7 VA.1-a.86	F	Cl	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	121 - 122
8 VA.1-a.76	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
9 VA.1-a.77	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10 VA.1-a.84	F	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
11 VA.1-a.98	F	Cl	CH <sub>3</sub>	с-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
12 VA.1-a.85	F	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
13 VA.1-a.88	F	Cl	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
14 VA.1-a.87	F	Cl	CH <sub>3</sub>	втор-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
15 VA.1-a.89	F	Cl	CH <sub>3</sub>	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
16	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	

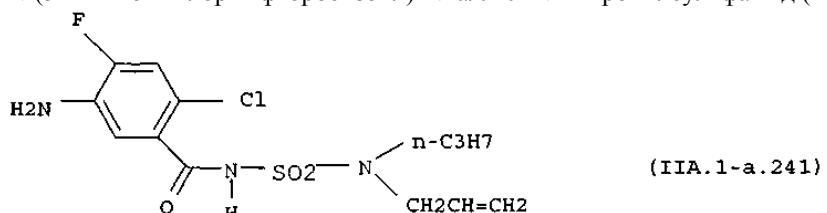
VA.1-a.93					
17 VA.1-a.96	F	Cl	CH <sub>3</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	
18 VA.1-a.107	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
19 VA.1-a.445	F	Cl	CH <sub>3</sub>	циклогексил	
20 VA.1-a.181	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
21 VA.1-a.446	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогексил	
22 VA.1-a.160	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
23 VA.1-a.167	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	
24 VA.1.-b.87	H	Cl	CH <sub>3</sub>	втор-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	8,4 (d, 1H), 8,2 (m, 1H), 7,6 (d, 1H), 4,0 (sept., 1H), 2,9 (s, 3H), 1,5 (m, 2H), 1,2 (d, 6H), 0,9 (t, 3H).

1) соединительный номер согласно табл. 1.

II. Получение амидов аминобензоилсульфаминовой кислоты общей формулы IIА (предварит. продукт IIА.1).

IIa. Восстановление нитрогруппы порошком железа в уксусной кислоте.

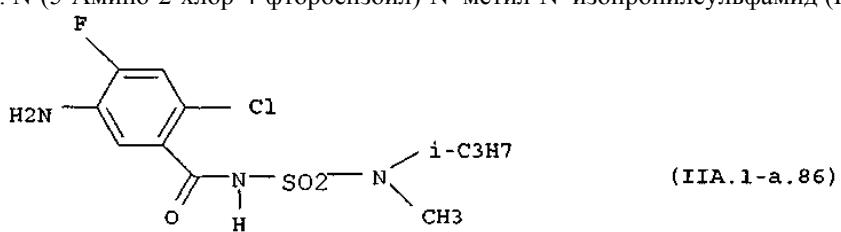
Пример 25. N-(5-Амино-2-хлор-4-фторбензоил)-N'-аллил-N'-н-пропилсульфамид (IIА.1-a.241).



К суспензии из 7,54 г (135,072 моль) порошка железа в 60 мл уксусной кислоты подают при перемешивании в течение 25 мин раствор из 17,1 г (45,02 моль) соединения VA.1-a.241 из примера 1 в смеси из 5 мл тетрагидрофурана и 40 мл уксусной кислоты при температуре от 70 до 75°C. Реакционную смесь перемешивают еще в течение 1 ч при 70 до 75°C, охлаждают и концентрируют в вакууме. Остаток смешивают с этилацетатом, отфильтровывают и осадок промывают этилацетатом. Фильтрат смешивают с активным углем и сульфатом магния, отфильтровывают, промывают и концентрируют. После приготовления пасты из остатка с этилацетатом, смешивания с пентаном, отсасывания и сушки получают 12,1 г (75,3% от теории) указанного в заголовке соединения с Тпл. от 104 до 106°C.

IIb. Каталитическое гидрирование нитрогруппы.

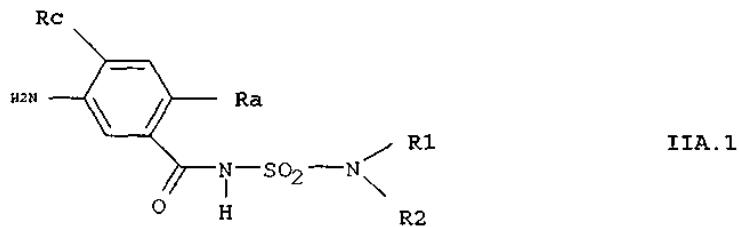
Пример 31. N-(5-Амино-2-хлор-4-фторбензоил)-N'-метил-N'-изопропилсульфамид (IIА. 1-a.86).



112,0 г (0,317 моль) соединения VA.1-a.86 из примера 7 и 100 г Никеля Ранейя в 1200 мл метанола подают в аппарат гидрирования. При перемешивании промывают посредством 10 л азота и 10 л водорода. При перемешивании гидрируют при 22-23°C посредством 0,1 бар водорода. В общем потребляют 21,3 л водорода. После спуска избыточного давления реакционную смесь снова промывают 10 л азота. Реакционную смесь отсасывают через силикагель и фильтрат концентрируют в вакууме. Получают 100,5 г (97% от теории) указанного в заголовке соединения с Тпл. 160-162°C (чистота по ВСЖХ: 99,1%).

Аналогичным образом, исходя из приведенных в табл. 2 амидов нитробензоилсульфаминовой кислоты VA.1, получают указанные в табл. 3 предварительные соединения IIА (соединения формулы II с Ar = Ar-1 с R<sup>b</sup>, R<sup>d</sup> = H с указанными в табл. 1 значениями для R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>) от примера 26 до примера 48.

Таблица 3



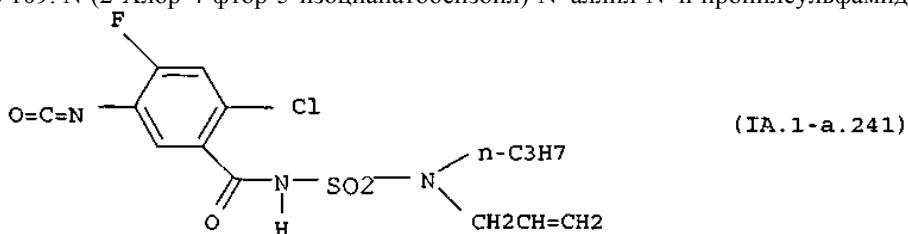
Пример / № <sup>1)</sup>	R <sup>c</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Тпл. [°C] / ¹Н-ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ (ЧМЛН)
25 IIA.1-a.241	F	Cl	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	104 – 106
26 IIA.1-a.492	F	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub>		144 – 145
27 IIA.1-a.387	F	Cl	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	153 – 154
28 IIA.1-b.492	H	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub>		139
29 IIA.1-b.241	H	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	138
30 IIA.1-b.387	H	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	139 – 140
31 IIA.1-a.86	F	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	160 - 162
32 IIA.1-a.76	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
33 IIA.1-a.77	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
34 IIA.1-a.84	F	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
35 IIA.1-a.98	F	Cl	CH <sub>3</sub>	с-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
36 IIA.1-a.85	F	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
37 IIA.1-a.88	F	Cl	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
38 IIA.1-a.87	F	Cl	CH <sub>3</sub>	втор-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
39 IIA.1-a.89	F	Cl	CH <sub>3</sub>	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
40 IIA.1-a.93	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	
41 IIA.1-a.96	F	Cl	CH <sub>3</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	
42 IIA.1-a.107	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
43	F	Cl	CH <sub>3</sub>	циклогексил	

IIA.1-a.445					
44 IIA.1-a.181	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
45 IIA.1-a.446	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогексил	
46 IIA.1-a.160	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
47 IIA.1-a.167	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	
48 IIA.1-b.87	H	Cl	CH <sub>3</sub>	втор-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	8,8 (br. s), 7,2 (d, 1H), 7,1 (m, 1H), 6,8 (d, 1H), 4,0 (m, 1H), 3,8 (br. s, 2H), 2,9 (s, 3H), 1,6- 1,4 (m, 2H), 1,2 (d, 3H), 0,9 (t, 3H)

1) номер соединения согласно табл. 1.

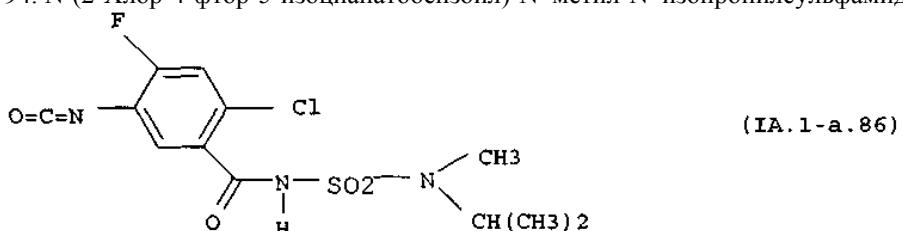
### III. Получение фенилизо(тио)цианатов I.

Пример 109. N-(2-Хлор-4-фтор-5-изоцианатобензоил)-N'-аллил-N'-н-пропилсульфамид (IIA.1-a.241).



К 6,0 г (17,2 ммоль) соединения II.A.1-a.241 из примера 25 в 50 мл диоксана подают при перемешивании при температуре от 15 до 25°C 4,7 мл 4М HCl-раствора в диоксане (соответствует 18,9 ммоль хлорводорода). Смесь перемешивают еще в течение 1 ч при 22°C. Затем при перемешивании и медленном повышении температуры до 95°C вводят 3,4 г (34,3 ммоль) фосгена в течение 1 ч, не прореагировавший фосген выносят азотом. Реакционную смесь затем концентрируют в вакууме, остаток смешивают с пентаном, декантируют надосадочную жидкость и концентрируют ее в вакууме. Получают 6,5 г (95,8% от теории, чистота согласно <sup>1</sup>Н-ЯМР: 95%) указанного в заголовке соединения с Тпл. 85-95°C (разл.). ИР (KBr): N=C=O 2265 см<sup>-1</sup>; C=O 1724 см<sup>-1</sup>.

Пример 94. N-(2-Хлор-4-фтор-5-изоцианатобензоил)-N'-метил-N'-изопропилсульфамид (IIA.1-a.86).



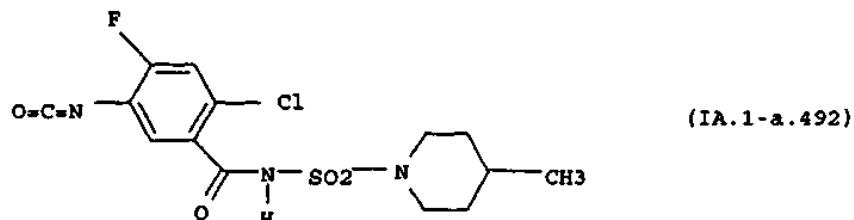
#### A) Взаимодействием с фосгеном.

В раствор из 5,0 г (15,4 ммоль) соединения II.A.1-a.86 из примера 31 в 50 мл диоксана вводят при 22°C при перемешивании фосген. В течение 20 мин повышают температуру до температуры кипения с обратным холодильником. Еще в течение 1 ч вводят фосген, охлаждают до комнатной температуры и промывают азотом. Реакционную смесь концентрируют в вакууме сначала при 22°C и затем при 70°C. Остаток смешивают с н-гексаном, декантируют и остаток сушат при 70°C, причем получают 5,5 г (99,8% от теории с чистотой по <sup>1</sup>Н-ЯМР 98%) указанного в заголовке соединения с Тпл. 146-149°C.

#### B) Взаимодействием с дифосгеном.

К раствору из 5,0 г (15,4 ммоль) соединения II.A.1-a.86 в 50 мл диоксана прикальпывают при перемешивании при 10°C 6,11 г (30,9 ммоль) дифосгена. Реакционную смесь нагревают до 22°C и перемешивают еще в течение 1,5 ч. Согласно тонкослойной хроматографии превращение было полным. После перемешивания в течение ночи реакционную смесь промывают азотом и обрабатывают, как описано в примере 94A. Получают 5,5 г (99,8% от теории, с чистотой по <sup>1</sup>Н-ЯМР 98%) указанного в заголовке соединения с Тпл. 148-150°C.

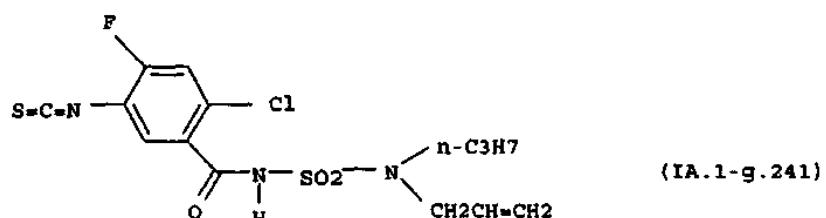
Пример 118. N-(2-Хлор-4-фтор-5-изоцианатобензоил)-N-(4-метилпиперидинсульфокислотный амид) (IIA.1-a.492).



К 1,8 г (5,1 ммоль) соединения IA.1-a.492 из примера 26 в 50 мл диоксана подают при перемешивании при температуре от 20 до 25°C 2,6 мл 4М HCl-раствора (соответствует 0,38 г (10,3 ммоль) хлорводорода) в диоксане. Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч при 22°C. Затем добавляют еще 1,12 г (5,66 ммоль) дифосгена при перемешивании, перемешивают еще 30 мин при 22°C, медленно нагревают до 95°C и перемешивают еще 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь концентрируют в вакууме, остаток смешивают с пентаном, надосадочный раствор декантируют и его концентрируют снова в вакууме. Получают 2,0 г (98,3% от теории, с чистотой 95% по  $^1\text{H}$ -ЯМР) указанного в заголовке соединения с Тпл. 122-124°C (разл.), 135°C прозрачн.

ИР (КBr): N=C=O 2246  $\text{cm}^{-1}$ , C=O 1697  $\text{cm}^{-1}$ .

Пример 193. N-(2-Хлор-4-фтор-5-изотиоцианатобензоил)-N'-аллил-N'-н-пропилсульфамид (IA.1-g.241).



К 3,0 г (8,6 ммоль) соединения IA.1-a.241 из примера 25 в 50 мл этилацетата подают при перемешивании при 22°C 1,1 г (9,4 ммоль) тиофосгена, затем реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч, нагревают до 75°C и перемешивают еще 1 ч. После концентрации в вакууме, смешивания остатка с пентаном, отсасывания и сушки получают 3,4 г (96,1% от теории, с чистотой 95% по  $^1\text{H}$ -ЯМР) указанного в заголовке соединения с Тпл. 83-85°C. ИР (КBr): N=C=S 2030  $\text{cm}^{-1}$ , C=O 1725  $\text{cm}^{-1}$ .

Аналогичным образом, исходя из приведенных в табл. 3 амидов аминобензоилсульфаминовой кислоты IA.1, получают указанные в табл. 4 соединения IA.1 (соединения формулы I с Ar = Ar-1, с R<sup>b</sup>, R<sup>d</sup> = H с указанными в табл. 1 значениями для R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>) примеров от 49 до 216.

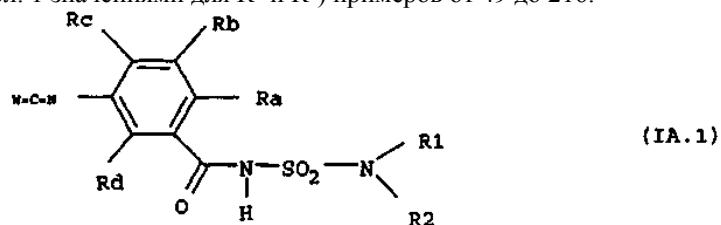


Таблица 4

Пример	W	R <sup>c</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Т пл. [ °C]
49	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
50	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
51	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
52	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
53	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	п-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
54	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
55	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
56	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	втор - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
57	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	трет - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
58	O	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
59	O	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
60	O	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
61	O	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	с-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
62	O	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
63	O	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
64	O	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	втор - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
65	O	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
66	O	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
67	O	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	102 – 104 (разл.)
68	O	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
69	O	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
70	O	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	втор - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
71	O	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
72	O	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
73	O	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
74	O	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	133 – 141

						(разл.)
75	O	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
76	O	H	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	110 – 115 (разл.)	
77	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	циклогексил	
78	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
79	O	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогексил	
80	O	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
81	O	H	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>		
82	O	H	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>		
83	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
84	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
85	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
86	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
87	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
88	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	втор -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
89	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	циклогексил	
90	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
91	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
92	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
93	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
94	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	144 - 148
95	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	с-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
96	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
97	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
98	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	втор - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
99	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	трет -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
100	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
101	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
102	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
103	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	с-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
104	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	

105	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
106	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	втор- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
107	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
108	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
109	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	85 – 95 (разл.)
110	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
111	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
112	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	втор - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
113	O	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
114	O	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
115	O	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
116	O	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	124 – 126 (разл.)
117	O	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
118	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		122 – 124 (разл.)
119	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	циклогексил	
120	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
121	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогексил	
122	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
123	O	F	Cl		[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	
124	O	F	Cl		[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	
125	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
126	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
127	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
128	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
129	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
130	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	втор -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
131	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	циклогексил	
132	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
133	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	

134	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
135	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
136	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
137	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	с-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
138	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
139	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
140	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	втор - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
141	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	трет -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
142	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
143	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
144	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
145	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	с-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
146	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
147	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
148	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	втор - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
149	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
150	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
151	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	99 - 100
152	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
153	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
154	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	втор - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
155	S	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
156	S	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
157	S	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
158	S	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	163 - 164
159	S	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
160	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		143 - 144
161	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	циклогексил	
162	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
163	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогексил	
164	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
165	S	H	Cl		[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	

166	S	H	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	
167	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
168	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
169	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
170	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
171	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
172	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	втор -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
173	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	циклогексил
174	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
175	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
176	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
177	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
178	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
179	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	с-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
180	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
181	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
182	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	втор - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
183	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	трет -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
184	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
185	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
186	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
187	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	с-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
188	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
189	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
190	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	втор - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
191	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
192	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
193	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
194	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
195	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
196	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	втор - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
197	S	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>

198	S	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
199	S	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
200	S	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	155 - 156
201	S	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
202	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		152 - 153
203	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	циклогексил	
204	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
205	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	циклогексил	
206	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
207	S	F	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>		
208	S	F	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>		
209	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
210	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
211	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
212	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
213	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
214	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	втор -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
215	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	циклогексил	
216	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

Пример 217. 8-(5'-N-Изопропил-N-метилсульфамоилкарбоксамидо-4'-хлор-2'-фторфенил)-4-оксо-7,9-диоксо-1,2,8-триаза[4.3.0]нонан (пример 146 из WO 01/83459).

217.1. Сложный метиловый эфир тетрагидро-N-(4-хлор-2-фтор-5-N-изопропил-N-метилсульфамоилкарбоксамидофенил)-4Н-1,3,4-оксациазин-3-карбоксамид-4-карбоновой кислоты.

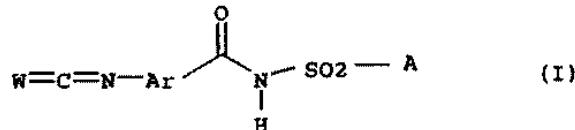
К смеси 3,5 г (10,1 ммоль) N-(2-хлор-4-фтор-5-изоцианатобензоил)-N'-изопропил-N'-метилсульфамида IA-a.86 из примера 94 в 100 мл 1,2-дихлорэтана добавляют в течение 5 мин при 22°C при перемешивании 9,8 г (10,1 ммоль) сложного метилового эфира тетрагидро-4Н-1,3,4-оксациазин-4-карбоновой кислоты в качестве 15%-го раствора в 1,2-дихлорэтане и перемешивают в течение 18 ч. Затем реакционную смесь чистят хроматографией на силикагеле, причем элюируют 200 мл порций смеси из метиленхлорид/этилацетат = 1:6. После удаления в вакууме растворителя получают 4,3 г (82,3% от теории) сложного метилового эфира тетрагидро-N-(4-хлор-2-фтор-5-N-изопропил-N-метилсульфамоилкарбоксамидофенил)-4Н-1,3,4-оксациазин-3-карбоксамид-4-карбоновой кислоты с Тпл. 69°C (разложение).

217.2. 8-(5'-N-Изопропил-N-метилсульфамоилкарбоксамидо-4'-хлор-2'-фторфенил)-4-оксо-7,9-диоксо-1,2,8-триаза[4.3.0]нонан.

В реакционную емкость с мешалкой и водоотстойником подают 0,85 г (1,7 ммоль) соединения из примера 217.1 в 80 мл толуола. К этому добавляют при перемешивании при 22°C 0,18 г (1,8 ммоль) 97%-го трет-бутилата натрия и нагревают при перемешивании до температуры кипения с обратным холодильником. Время от времени обновляют толуол. В течение 7 ч нагревают до температуры кипения с обратным холодильником до тех пор, пока реакционная смесь не становится жидкотекучей и твердое вещество почти полностью не растворяется. После охлаждения реакционную смесь подкисляют 1M раствора HCl в 10 мл диэтилового эфира и концентрируют в вакууме. Остаток растворяют в метиленхлориде, экстрагируют 1н. соляной кислотой и водой, сушат и концентрируют в вакууме. Получают 0,67 г (76% от теории) указанного в заголовке соединения с Тпл. 112-118°C. После смешивания с диэтиловым эфиром точка плавления составляет 115-120°C.

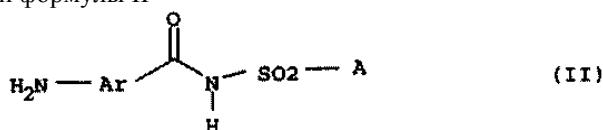
#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения фенилизо(тио)цианатов общей формулы I



где переменные имеют следующие значения: W означает кислород или серу, Ar означает фенил, который может быть замещен один или несколько раз галогеном; A означает NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, где R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> означают независимо друг от друга C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкенил или C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкинил, либо R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> образуют вместе насы-

щенный 6-членный азотный гетероцикл, который может быть замещен C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилом, отличающийся тем, что соединение общей формулы II



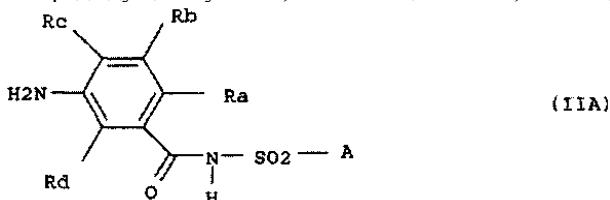
где переменные Ar и A имеют вышеприведенные значения, или его HCl-аддукт подвергают взаимодействию с фосгеном, тиофосгеном или дифосгеном.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что применяют HCl-аддукт соединения II.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что применяют от 0,9 до 2 мол.экв. фосгена, тиофосгена или дифосгена в пересчете на соединение II.

4. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что превращение хлорводородного аддукта соединения II проводят в присутствии активного угля.

5. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что соединение формулы IIА

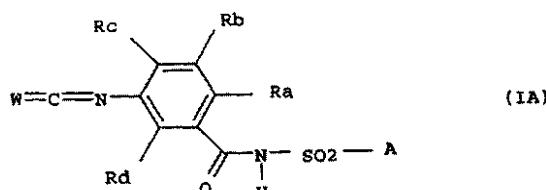


где R<sup>a</sup> и R<sup>c</sup> означают независимо друг от друга водород или галоген,

R<sup>b</sup> и R<sup>d</sup> означают водород и

А имеет вышеприведенное значение,

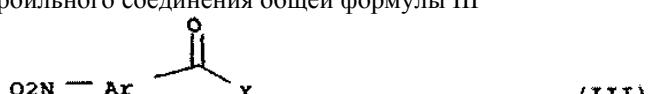
или его HCl-аддукт подвергают взаимодействию с фосгеном, тиофосгеном или дифосгеном и получают соединение формулы IA



где переменные R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup>, А и W имеют вышеприведенные значения.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что он включает дополнительно следующие стадии:

i) взаимодействие ароильного соединения общей формулы III

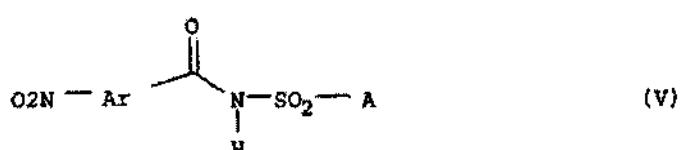


где переменное Ar имеет вышеприведенные значения и X означает галоген, OH или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, с амидом сульфаминовой кислоты формулы IV



где А имеет вышеприведенные значения, и

ii) восстановление полученного на стадии i) амида N-ароилсульфаминовой кислоты общей формулы V



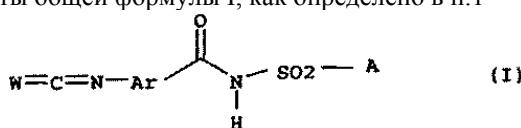
где Ar и A имеют вышеприведенные значения, с получением соединения формулы II.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что на стадии (ii) восстановление проводят в присутствии катализических количеств переходных металлов или соединений переходных металлов.

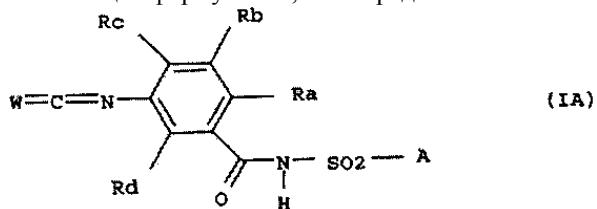
8. Способ по п.6, отличающийся тем, что на стадии (ii) восстановление проводят в присутствии железа и по меньшей мере одной C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-карбоновой кислоты.

9. Способ по п.6, отличающийся тем, что на стадии (ii) восстановление проводят в присутствии никеля Ренея и водорода.

10. Фенилизо(тио)цианаты общего формулы I, как определено в п.1

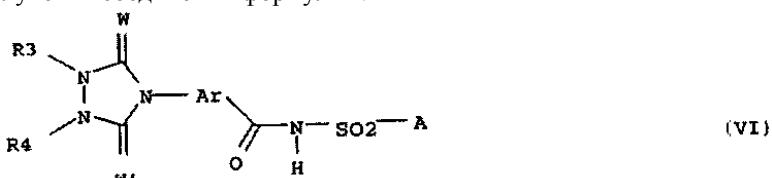


11. Фенилизо(тио)цианаты общей формулы IA, как определено в п.5



отличающиеся тем, что  $R^a$  означает фтор или хлор,  $R^c$  означает водород, фтор или хлор и каждый из  $R^b$  и  $R^d$  означает водород.

12. Способ получения соединений формулы VI

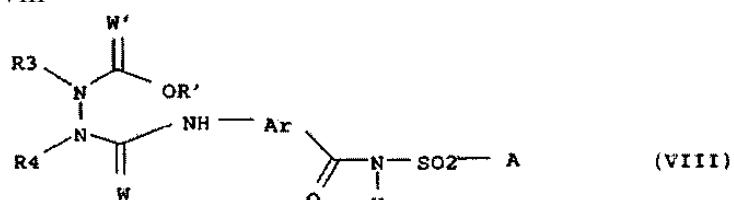


где  $W$ ,  $Ar$  и  $A$  имеют приведенные в п.1 значения,  $W'$  означает  $O$  и  $R^3$  и  $R^4$  совместно с атомами азота, к которым они присоединены, образуют 6-членный, прерванный кислородом гетероциклический, отличающийся тем, что

(i) соединение формулы I, определенное в п.1, подвергают взаимодействию с эфиром оксадиазин-карбоновой кислоты формулы VII



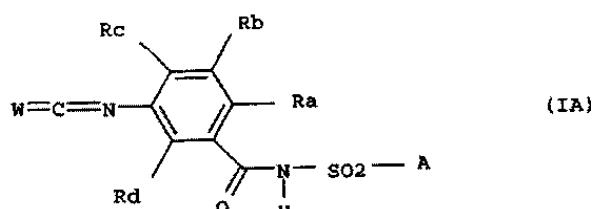
где  $W'$  имеет вышеприведенное значение и  $R^1$  означает  $C_1-C_4$ -алкил, при этом получают производное мочевины формулы VIII



где переменные  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^1$ ,  $W$ ,  $W'$ ,  $Ar$  и  $A$  имеют вышеприведенные значения, и

(ii) полученный промежуточный продукт VIII циклизируют с получением соединения формулы VI.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что применяемое на стадии (i) соединение формулы I означает соединение формулы IA



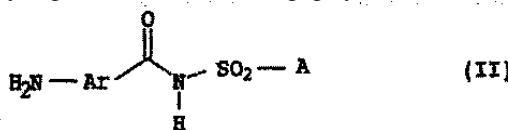
где переменные  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $A$  и  $W$  имеют вышеприведенные значения.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что применяемое на стадии (i) соединение VII означает соединение формулы VII'



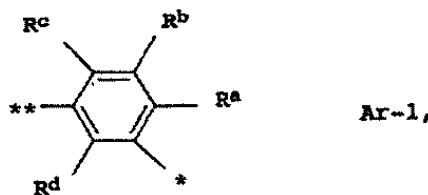
где  $W'$  означает  $O$  и  $R'$  означает  $C_1-C_4$ -алкил.

15. Амиды аминобензоилсульфаминовой кислоты формулы II



где переменные имеют следующие значения:

Ar означает группу формулы Ar-1



где  $R^a$  означает хлор,

$R^b$  означает водород,

$R^c$  означает водород или фтор,

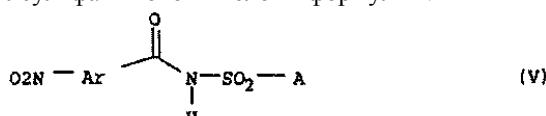
$R^d$  означает водород,

\* означает соединение  $Ar$  с  $C(O)$ -группой и

\*\* означает соединение  $Ar$  с атомом азота аминогруппы,

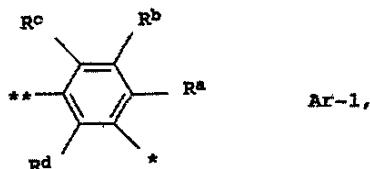
А означает группу формулы  $NR^1R^2$ , где остатки  $R^1$  и  $R^2$  независимо друг от друга означают  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_2$ - $C_6$ -алкенил или  $C_2$ - $C_6$ -алкинил, либо  $R^1$  и  $R^2$  совместно образуют насыщенный 6-членный азотсодержащий гетероцикл, который может быть замещен  $C_1$ - $C_4$ -алкилом.

16. Амиды нитробензоилсульфаминовой кислоты формулы V



где переменные имеют следующие значения:

$Ar$  означает группу формулы Ar-1



где  $R^a$  означает хлор,

$R^b$  означает водород,

$R^c$  означает водород или фтор,

$R^d$  означает водород,

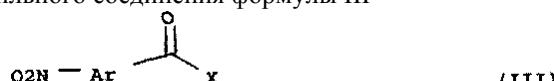
\* означает соединение  $Ar$  с  $C(O)$ -группой и

\*\* означает соединение  $Ar$  с атомом азота аминогруппы,

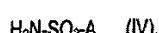
А означает группу формулы  $NR^1R^2$ , где остатки  $R^1$  и  $R^2$  независимо друг от друга означают  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_2$ - $C_6$ -алкенил или  $C_2$ - $C_6$ -алкинил, либо  $R^1$  и  $R^2$  совместно образуют насыщенный 6-членный азотсодержащий гетероцикл, который может быть замещен  $C_1$ - $C_4$ -алкилом.

17. Способ получения амидов аминобензоилсульфаминовой кислоты формулы II по п.15, отличающийся тем, что он включает следующие стадии:

а) взаимодействие ароильного соединения формулы III

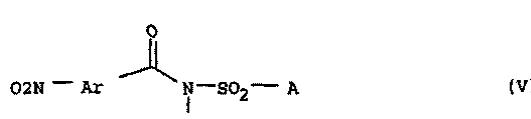


где  $Ar$  имеет приведенные в п.16 значения и  $X$  означает галоген или  $C_1$ - $C_4$ -алкокси, с амидом сульфаминовой кислоты формулы IV



где  $A$  имеет приведенное в п.16 значение, и

б) восстановление полученного на стадии а) амida нитробензоилсульфаминовой кислоты формулы V



где  $Ar$  и  $A$  имеют приведенное в п.16 значения,

с получением амida аминобензоилсульфаминовой кислоты формулы II, определенного в п.15.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что на стадии б) восстановление проводят в присутствии каталитических количеств переходных металлов или соединений переходных металлов.

