

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

(19) BG

(11) 60842 B1

6(51) A 01 N 43/36

C 07 D 207/34

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 90609

(22) Заявено на 08.12.89

(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

(31) 282439 (32) 09.12.88 (33) US

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 10А на 24.12.93

(45) Отпечатано на 30.08.96

(46) Публикувано в бюлетин № 5
на 31.05.96

(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприетател(и):

Rhone-Poulenc Agrochimie, Lyon (FR)

(72) Изобретател(и):

Philip Timmons, Durham, NC;

Russel Outcalt, Cary, NC (US)

Susan Cramp, Dagenham, Essex (GB)

Patricia Kwiatkowski

Anibal Lopes, Raleigh, NC;

David Sinodis

Paul Cain, Cary, NC (US)

(74) Представител по индустриална
собственост:

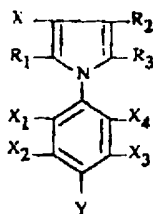
Юлиан Иванов Върбанов, 1000 София,
ул. "Позитано" 3, ет. 2

(86) № и дата на PCT заявка:

(87) № и дата на PCT публикация:

(54) ПРОИЗВОДНИ НА ПИРОЛА, МЕТОДИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО И ПРИЛОЖЕНИЕТО
ИМ

(57) Производните на пиролa имат обща формула



в която заместителите са с посочените в описанието значения. Изобретението се отнася също до
методи за тяхното получаване и за приложението им при формулиране на инсектицидни състави
с висока биологична активност.

52 претенции

BG 60842 B1

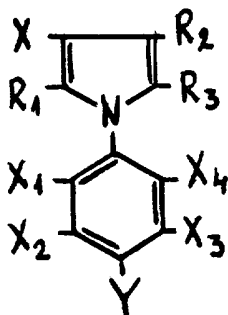
(54) ПРОИЗВОДНИ НА ПИРОЛА, МЕТОДИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО И ПРИЛОЖЕНИЕТО ИМ

Изобретението се отнася до нови съединения от химичната фамилия на пиролите, до междинните съединения, необходими за получаване на тези съединения и до методите за получаване на тези съединения и на междинните съединения. Изобретението се отнася и до приложението на посочените съединения в селското стопанство, по-специално като пестициди за борба с членестоноги, за предпочитане като инсектициди и акарициди. Изобретението се отнася и до състави, които намират приложение за борба с членестоноги, по-специално инсекти и арахниди.

Много пиразоли с хетероциклена структура, съдържаща два азотни атома, са добре познати като инсектициди. Като инсектициди са известни и някои съединения, съдържащи пиролна група в молекулата си /формула, съдържаща един азотен атом/. Те съдържат още и друга химична група в молекулата си, която е добре известна с това, че има сама по себе си инсектицидни свойства, например, пиретроидна група или

карбаматна или някаква органофосфорна група. Просто заместени пиролни производни са описани като агрохимични съединения, използвани като фунгициди например в /1/.

Новите пиролни съединения съгласно изобретението имат обща формула



в която X означава халогенен атом или циано, цианато, тиоцианато, халогеналкил, алкокси, халогеналкокси, алкилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, халогеналкилтио, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, алкенилтио, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкенилтио, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, халогеналкилкарбонил, халогеналкилтиокарбонил, фенилтио, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилтио, хетероарилсулфинил или хетероарилсулфонил; като фенилните групи незадължително са заместени с халоген, циано или халогеналкил, а хетероарилните групи имат пет или шестчленен моноциклен пръстен, съдържащ един или два хетероатома, например, кислород, сяра или азот във всякакви комбинации и незадължително са заместени с халоген, нитро, циано или халогеналкил; и където заместването с халоген в посочените групи представлява заместване с един или повече халогенни атоми, които могат да бъдат еднакви или различни - от моно до пълно полизаместване, а алкилните, халогеналкилните, алкенилните, халогеналкенилните, алкокси и халогеналкокси групите имат нормални или разклонени вериги и по-малко от 10 въглеродни атома, за предпочитане по-малко от 5 въглеродни атома;

R_1 , R_2 и R_3 означават същите заместители, описани за X; водороден атом; алкилна група; само един от R_1 , R_2 и R_3 може да бъде избран от формил, хидроксииминоалкилиденил, алкоксиими-

ноалкилиденил, азидо, amino, алкиламино, диалкиламино, аралкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, бензилиденимино, алкилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, бис/алкилтио/метил, бис/арилтио/метил, алкилтиоалкилиденимино, алкоксикарбонил-амино, фенил, незадължително заместен с халоген, циано или халогеналкил и моноциклена пет- или шестчленна хетероарилна група, съдържаща един или два еднакви или различни хетероатома, например, кислород, сяра или азот, и незадължително заместена с халоген, нитро, циано или халогеналкил; и където заместването с халоген в посочените групи означава заместване с един или повече халогенни атоми, които могат да бъдат еднакви или различни, от моно до пълно полизаместване, и групите алкил, халогеналкил, алкенил, халогеналкенил, алкокси и халогеналкокси имат нормална или разклонена верига и не повече от 10 въглеродни атома, за предпочитане по-малко от 5 въглеродни атома; Υ означава халогенен атом или циано, алкил, халогеналкил, алкокси, халогеналкокси, алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкилтио, халогеналкилтио, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, алкилкарбонил, халогеналкилкарбонил, алкенил /особено алил/, халогеналкенил /особено халогеналил/, алкинил /особено пропаргил/, или халогеналкинил /особено халогенпропаргил/; и където заместването с халоген в тези групи означава заместване с един или повече халогенни атоми, които могат да бъдат еднакви или различни, от моно до пълно полизаместване и групите алкил, халогеналкил, алкенил, халогеналкенил, алкинил, халогеналкинил, алкокси и халогеналкокси имат нормална или разклонена верига и по-малко от 10 въглеродни атома, за предпочитане по-малко от 5 въглеродни атома; или Υ означава водород, когато X означава халогенен атом или групата $R_5S/O/n$, като n е 0, 1 или 2, а R_5 означава алкил, халогеналкил, алкенил или халогеналкенил; а въгле-

родните вериги и заместването с халоген на алкил и алкенил групите са такива, каквито са определени по-горе;

R_1 и R_3 — всеки от тях означава водороден атом; и

R_2 означава циано;

X_1 , X_2 , X_3 и X_4 се избират индивидуално от същия списък на заместители, който е посочен за Y , или означава водороден атом, като се изключат съединенията, в които $X_4 = X_1 = Y = R_1 = X = R_2 = R_3 = \text{Cl}$ и в същото време

$X_3 = X_2 = \text{H}$, и при условия:

поне една от групите R_1 , R_2 и R_3 се подбира от групата заместители, които са посочени за X ;

ако X_4 и X_1 означават водород, а X означава халоген или циано, тогава R_2 е различен от X ; ако X_4 и X_1 означават водород, а Y означава метил, тогава X не означава бром.

По-специални нови съединения на пирола с обща формула /I/ съгласно настоящото изобретение са тези следни съединения, в които:

X означава халогенен атом или групата: циано, цианато, тиоцианато, халогеналкел, алкокси, халогеналкокси, алкилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, халогеналкилтио, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкилкарбонил, халогеналкилтиокарбонил, фенилтио, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилтио, хетероарилсулфинил или хетероарилсулфонил; където фенилната група незадължително е заместена с халоген, циано, или халогеналкил, а хетероарилните групи имат моноциклен пет- или шестчленен пръстен, който съдържа един или два хетероатома, като например, кислород, сяра или азот във всякакви комбинации и незадължително са заместени с халоген, нитро, циано или халогеналкил; и където заместването с халоген означава моно или до пълно полизаместване и групите алкил, халогеналкил, алкокси и халогеналкокси имат нормални или разклонени вериги и по-малко от 10 въглеродни атома, за предпочитане по-малко от 5 въглеродни атома; R_1 , R_2 и R_3 могат да се изберат от същата група заместители, които са описани за X ;

водороден атом; алкил; и заместител, в който само един от R_1 , R_2 или R_3 може да бъде избран от групата, състояща се от: формил, хидрокс-

иминоалкилиденил, алкоксииминоалкилиденил, азидо, amino, алкиламино, диалкиламино, аралкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, бензилиденимино, алкилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, фенил, незадължително заместен с халоген, циано или халогеналкил, и моноциклена пет- или шестчленна хетероарилна група, съдържаща един или два от еднакви или различни хетероатома, като например, кислород, сяра или азот и незадължително заместена с халоген, нитро, циано или халогеналкил; и където заместването с халоген в гореспоменатите групи означава моно или до пълно полизаместване, а групите алкил, халогеналкил, алкокси и халогеналкокси имат нормални или разклонени вериги и по-малко от 10 въглеродни атома, за предпочитане по-малко от 5 въглеродни атома;

Y означава халогенен атом или групата: циано, алкил, халогеналкил, алкокси, халогеналкокси, алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкилтио, халогеналкилтио, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, алкилкарбонил, халогеналкилкарбонил, алкенил /особено алил/, халогеналкенил /особено халогеналил/, алкинил /особено пропаргил/ или халогеналкинил /особено халогенпропаргил/; и където заместването с халоген в тези групи е моно или до пълно полизаместване и групите: алкил, халогеналкил, алкокси, халогеналкокси, алкинил, и халогеналкинил имат нормална или разклонена верига и по-малко от 10 въглеродни атома, за предпочитане по-малко от 5 въглеродни атома;

X_1 , X_2 , X_3 и X_4 имат значенията, дадени по-горе, и същите условия, цитирани по-горе.

Най-общо, предпочитаните съединения с обща формула /I/, които са от значение като инсектициди и акарициди, са тези от тях, в които:

X е халогенен атом или групата $R_5S/O/n$, където n е 0, 1 или 2, а R_5 означава алкил, халогеналкил, алкенил или халогеналкенил;

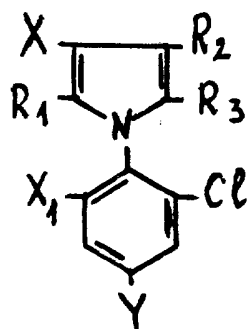
R_1 означава водороден атом, халогенен атом или алкилтио;

R_2 означава циано; R_3 означава водороден атом или халогенен атом;

Y означава водороден атом, халогенен атом, халогеналкил, или халогеналкокси с условието, че когато Y означава водороден атом, така както е определен по-горе в обща формула /I/, тогава X_1 , X_2 , X_3 и X_4 всеки поотделно се избира от групата, състояща се от водороден атом, халогенен атом, C_{1-3} алкил, C_{1-3} алкокси, и C_{1-3} алкилтио.

Съединения с обща формула /I/, които са предпочитани и са от особен интерес, са следните:

A/ Съединения с обща формула /II/, които притежават висока инсектицидна активност:



II/,

където: X означава $R_5S/O/p$, където p е 0, 1 или 2, а R_5 означава CH_3 , CF_3 , CF_2Cl , $CFCl_2$, CF_2Br , CHF_2 , $CHCl_2$, или $CHClF$; R_2 означава циано; R_1 означава H, F, Cl или Br ; R_3 означава H, F, Cl или Br ; X_1 означава H или Cl ; и Y означава CF_3 или CF_3O .

Сред тези съединения, следните са предпочитани:

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорфенилметил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорметилтио/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорметилсулфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорфенилметил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфинил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/хлордифлуорметилсулфонил/пирол;

- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорфенилметил/-2-хлор-3-циано-4-/хлордифлуор-метилсульфонил/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорфенилметил/-2-хлор-3-циано-4-/хлордифлуор-метилсульфинил/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/хлордифлуор-метилтио/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/трифлуорметил-сульфинил/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорфенилметил/-2-бром-3-циано-4-/трифлуорметил-сульфонил/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/дихлорфлуор-метилтио/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/дихлорфлуор-метилсульфонил/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/дихлорфлуор-метилсульфинил/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/хлордифлуор-метилтио/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/хлордифлуор-метилсульфинил/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-метилсульфонил/-5-бромпирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/хлордифлуор-метилсульфонил/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-метилсульфинил/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-метилсульфонил/пирол;
- 1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорметил-сульфонил/пирол;

1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорметил-
сулфинил/пирол;

1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/дихлорфлуорметил-
сулфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорфенилметил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-
метилтио/-5-метилтиопирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/бромдифлуор-
метилтио/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/бромдифлуор-
метилсулфинил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/бромдифлуор-
метилсулфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/метилсулфинил/-
пирол; или

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/метилсулфонил/-
пирол.

Б/ Други съединения с обща формула **/II/** с висока инсектицидна активност, в които: **X** означава $R_5S/O/p$, където p е 0, 1 или 2, а R_5 означава CH_3 , CF_3 , CF_2Cl или $CFCl_2$; R_2 означава циано; R_1 означава H, F, Cl, Br или NH_2 ; R_3 означава H, F, Cl, Br, CF_3 или CN ; X_1 означава H или Cl ; и Y означава CF_3 или CF_3O .

Предпочитаните заради тяхната инсектицидна активност съединения от настоящето изобретение са:

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорметил-
сулфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорметил-
сулфинил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4- трифлуорметил-
сулфинил-5-бромпирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметил-

- сулфонил-5-бромпирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорметил-
тио/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-трифлуорметилтио-4-
циано-5-хлорпирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-//трифлуорметил/карбониламино/-
3-трифлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-/метилкарбониламино/-3-три-
флуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-
циано-5-хлорпирол;
- 1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-
-5-хлорпирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорфенилметил/-2-амино-3-дихлорфлуорметилтио-
4-циано-5-хлорпирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2,4-бис/трифлуорметилтио/-3-
циано-5-аминопирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-
циано-5-бромпирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-
цианопирол;
- 1-/4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-
бромпирол;
- 1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-
5-бромпирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-
метилтио/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорме-
тилсулфинил/пирол;
- 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорме-

тилсулфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/-
пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсул-
финил/пирол; или

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорме-
тилсулфонил/пирол.

В/ Съединения с обща формула /I/ с изненадващо високо ниво на акари-
цидна активност,където: X означава халогенен атом или груп-
та $R_5S/O/p$, в която p е 0,1 или 2, а R_5 означава алкил,за предпочи-
тане C_{1-4} алкил; халогеналкил,за предпочитане трихалогенметил,като
за предпочитане в последния халоген означава F, Cl или Br или комби-
нация от тях,например, CF_3 , CCl_3 , CF_2Cl , CCl_2F или CF_2Br ; или хало-
геналкенил; R_1 и R_3 са всеки водороден атом; R_2 означава циано;
Y означава водороден атом или халогенен атом,за предпочитане Cl или
Br; и X_1 , X_2 , X_3 и X_4 индивидуално се избират от групата,състояща
се от: водород,халоген; C_{1-3} алкил; C_{1-3} алкокси; и C_{1-3} алкилтио; а за
предпочитане, X_1 и X_4 поотделно означават H, F, Cl, Br или CH_3 , а X_2
и X_3 , всеки от тях означава водород.

Между тези съединения по-предпочитани са следните от тях:

1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилтио/пирол;

1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилтио/пирол;

1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилсулфинил/пирол;

1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол;

1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфинил/пирол;

1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфонил/пирол;

1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол;

1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфинил/пи-
рол;

1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфонил/пирол;

1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-трифлуорметилтио/пирол;
 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-трифлуорметил-сулфинил/пирол;
 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилсулфонил/пирол;
 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/трихлорметилтио/пирол;
 1-/2,4-дихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол;
 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-хлорпирол;
 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилсулфонил/пирол;
 1-/2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол;
 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилсулфинил/пирол;
 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилсулфонил/пирол;
 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилсулфинил/пирол;
 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилсулфонил/пирол;
 1-/4-бром-2,6-диметилфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилсулфинил/пирол;
 1-/4-бром-2,6-диметилфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилсулфонил/пирол;
 или 1/4-бром-2,6-дифлуорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол.

Г/ Други предпочитани съединения с обща формула /I/ са тези, в които: R_1 означава водороден атом или халогенен атом, като например хлор или бром; R_2 означава циано; X означава халогеналкилтио или халогеналкилсулфинил или халогеналкилсулфонил, за предпочитане $CF_3S/O/p$, където p е 0, 1 или 2; X_1 и X_4 не означават водороден атом; X_2 и X_3 означават всеки водороден атом; и Y означава халогеналкил или халогеналкокси.

Задача на изобретението е да ^{се} Y създават нови инсектициди и акарициди от групата на пирола, както и междинните съединения, от които те се получават.

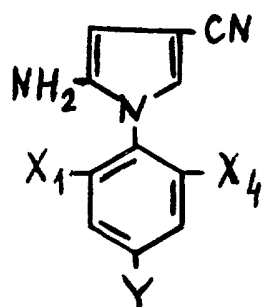
Друга задача на изобретението е да се създадат много активни съединения. Тези и други задачи на изобретението се решават напълно или частично с новите съединения, които се описват по-долу.

Задачата на изобретението се решава чрез съединенията с обща формула /I/, които могат да се получат чрез прилагане или адапти-

ране на известни методи /т.е. тези методи, които до този момент се използват или са описани в химичната литература/: образуване главно на пиролен пръстен, след което при необходимост се сменят заместителите. Трябва също така да бъде ясно, че в описанието на следващите методи, последователността за въвеждане на различните групи в пиrolния пръстен може да става по различен ред, а също така при необходимост се използват и подходящи защитни групи, което ще бъде очевидно за специалистите. Също така, съединенията с обща формула /I/ по познати методи могат да се превръщат в други съединения с обща формула /I/.

Трябва да се има предвид, че в долуописаните методи, символите във формулите, когато не са специално определени, са "такива, каквито преди това са описани" в съответствие с първата дефиниция за всеки символ в описанието. Терминът "защита" означава превръщането в подходяща нереактивоспособна група - която може при желание да се превърне отново, както и прибавянето на групи, които превръщат функционалната група в нереактивоспособна. В дефинициите, освен ако не е посочено друго, amino означава незаместена aminoгрупа.

В обхвата на изобретението се включват определени междинни съединения, полезни за получаване на някои от тук описаните съединения. Такива предпочитани междинни съединения, получени съгласно изобретението, имат обща формула



IIIa

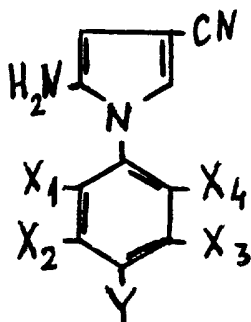
в която Y означава H, Cl, Br, CF₃ или OCF₃, а X₁ и X₄ означават поотделно H, Cl, F, CH₃ или SCH₃ с това условие, че когато X₁ и X₄ означават и двата водород, тогава Y не е H или Cl. Съединенията от този тип, дефинирани чрез подобни условия, не влизат в обхвата на изобретението, но са полезни като изходни междинни съединения за получа-

ване на съединенията с обща формула /I/ съгласно изобретението.

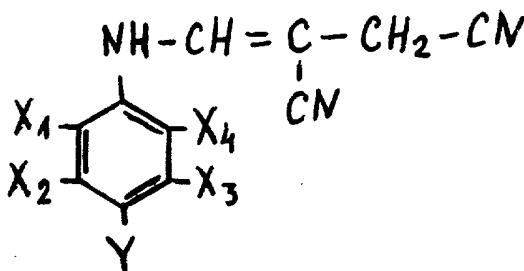
От съединенията с обща формула /IIIa/ са предпочитани тези, в които Y означава CF_3 , или OCF_3 , X_1 означава H или Cl и X_4 означава Cl.

МЕТОД 1.

Според едно изпълнение на изобретението, съединенията с обща формула /I/, в която R_1 и R_2 означават водород, X означава циано група, а R_3 означава amino група $/NH_2/$ и X_1, X_2, X_3, X_4 и Y имат същите значения, както в основната дефиниция на изобретението, което означава съединенията с обща формула



могат да се получат от производни на дицианопропен с обща формула

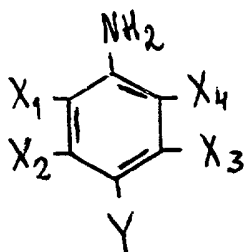


/в която заместителите имат значенията, описани по-горе/ чрез взаимодействие с основно вещество, за предпочитане алкално, като например, тритичен амин или хидроокис или карбонат на алкален метал. Взаимодействието изгодно се извършва в температурния интервал -80 и $150^{\circ}C$, за предпочитане в интервала $+40$ и $100^{\circ}C$. Разтворители, които могат да се използват са например, течни алкохоли, въглеводороди, халогенвъглеводороди, етери, кетони, амиди като например, N -метилпиролidon, или вода.

МЕТОД 2

Съгласно друго изпълнение на изобретението, съединенията с обща фор-

мула /IV/ могат да се получат от производни съединения на анилина с обща формула /V/, в която X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението.



V

чрез взаимодействие с формил сукцинонитрил или сол на алкален метал на формил сукцинонитрила. Тази реакция се извършва обикновено в среда от органичен разтворител или вода в температурния интервал между 10 и 120°C, за предпочитане при температурата на кипене с обратен хладник. Формил сукцинонитрилът е познато съединение и обикновено се получава чрез подкисляване на алкалната му сол, която се получава чрез взаимодействие на сукцинонитрил с нисш алкилформиат в присъствие на алкално вещество, съгласно /2/.

МЕТОД 3.

Съединенията с обща формула /I/, в която X означава халоген, R_1 означава amino, R_2 означава циано и R_3 означава водород, а останалите заместители имат същите значения, описани в общото описание на изобретението, могат да се получат чрез обработване на съединенията с обща формула /III/ с халогениращи вещества, като например с сулфурил хлорид, **N**-хлорсукцинимид, **N**-бромсукцинимид, **N**-йодсукцинимид, пиридин бромид пербромид или молекулен флуор, хлор, бром или йод. Дихлорметанът и ацетонитрилът са подходящи органични разтворители за тези преобразувания. Взаимодействията се извършват в температурни интервал между -80 и +80°C, за предпочитане между -30 и +25°C. Ако е необходимо, amino-групата може да бъде защитена като производно на трифлуорацетамид по време на обработването с молекулен флуор.

МЕТОД 4.

A/ Съединенията с обща формула /I/, в която X означава циано

R_1 означава амино, R_2 означава циано и R_3 означава водород, а останалите заместители имат същите значения, описани в общото описание на изобретението, могат да се получат от съответните съединения, в които X означава групата $C=NOH$, чрез обезводняване с вещества от вида на оцетен анхидрид, хлорид на циануровата киселина или P_2O_5 . Когато се използват някои от тези обезводняващи вещества, е необходимо аминогрупата да бъде защитена с подходяща защитна група.

Б/ Междинните съединения, описани по-горе, в които X означава групата $C=NOH$, могат да се получат чрез кондензиране на хидроксил-амин с съответните съединения, в които X означава формил.

В/ Междинните съединения, в които X означава формил /с обща формула /VI/ - виж по-долу/, могат да се получат чрез хидролиза на съответните съединения, в които X означава бис/алкилтио/метил или бис/арилтио/метил, или чрез третиране с подходящ алкил-нитрит, след което полученото съединение се подлага на хидролиза, съгласно /3/. По време на взаимодействието с алкил нитрита, може да се появи необходимост аминогрупата да бъде защитена с подходяща защитна група.

Г/ Междинните съединения с обща формула /I/, в която X означава бис/алкилтио/метил или бис/арилтио/метил, а останалите заместители са същите, както са дефинирани по-горе, могат да се получат чрез взаимодействие на съединение с обща формула /II/ с три/алкилтио/метан или три/арилтио/метан в присъствие на киселина по Люис, за предпочитане сулфониева сол, като например, диметил/метилтио/сулфониев тетрафлуорборат. Общите условия за това преобразуване са описани в /4/.

МЕТОД 5.

А/ Полезни междинни съединения с обща формула /I/, в която X означава хидрокси, R_1 означава незадължително защитена аминогрупа, R_2 означава цианогрупа, R_3 означава водороден атом и X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат дефинициите, показани в общата дефиниция на изобретението, могат да се получат от съответните съединения, в които X означава ха-

логен чрез превръщане в реагент на Гринярд или литиево производно, съгласно стандартните методи, след което взаимодействува с оксодипер-оксимолибденов/пиридин//хексаметилфосфорен триамид/ MoOPR_3N чрез спазване на методиките, описани в /5/. При необходимост, цианогрупата в по-горе описаните съединения, в които X означава халоген, може да се превърне в подходящо защитено производно съединение /например, оксазолиново производно на съответното съединение, в което цианогрупата е хидролизирана до карбоксилна киселина/ преди образуването на Гринярдовия реагент или литиевото производно. Алтернативно, описаните по-горе Гринярдов реагент или литиевото производно, могат да взаимодействуват с триалкил борат, последвано от окисление с водороден пероксид, съгласно аналогичния на описания в /6/ метод.

Б/ Съединенията с обща формула /I/, в която X означава цианато, R_1 означава amino, R_2 е циано, R_3 означава водороден атом, а X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в общата дефиниция на изобретението, могат да се получат от съответните съединения, в които X означава хидроксид, R_1 означава незадължително защитена amino група, R_3 означава водороден атом и X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, показани в общата дефиниция на изобретението, чрез взаимодействие с халогеноциани в присъствие на основа по методи, подобни на този, описан в /7/, последвано от етап на премахване на защитната група, ако това е необходимо.

В/ Съединенията с обща формула /I/, в която X означава алкокси, R_1 означава amino, R_2 означава циано група, R_3 означава водороден атом и X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в общата дефиниция на изобретението, могат да се получат от съответните съединения, в които X означава хидроксид, R_1 означава незадължително защитена amino група, R_3 означава водороден атом и X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в общата дефиниция на изобретението, чрез взаимодействие с алкил халогенид, алкил сулфонат, диалкил сулфат и други подобни, не-

задължително в присъствие на основа в разтворител, като например, ацетон или диметилформамид при температура между 25°C и температурата на нагряване с обратен хладник на разтворителя, последвано при необходимост от етап на отстраняване на защитната група.

Г/ Съединенията с обща формула /I/, в която X означава халогеналкокси, R₁ е amino, R₂ означава циано група, R₃ означава водороден атом, а X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат същите значения, посочени в общата дефиниция на изобретението, могат да се получат от съответните съединения, в които X е хидрокси, R₁ означава незадължително защитена amino група, R₃ означава водороден атом, а X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат същите дефиниции, както в общата дефиниция на изобретението, съгласно различни халогеналкиращи методи, описани в /8/, последвано при необходимост от етап на отстраняване на защитата.

МЕТОД 6.

Съединенията с обща формула /I/, в която X означава халогеналкил, R₁ означава аминогрупа, R₂ означава цианогрупа, R₃ означава водороден атом и X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат същите значения, определени в общата дефиниция на изобретението, могат да се получат от съответните съединения, в които X означава формилна група, група с функция на карбоксилна киселина или халоген, а аминогрупата незадължително е защитена. Например, третирането на формилни съединения с диетиламиносерен трифлуорид по аналогичен на описания в /9/ метод, води до получаване на съединение с обща формула /I/, в които X означава дифлуорметилна група, а останалите заместители имат значенията, описани по-горе. Окислението на гореспоменатите междинни съединения с обща формула /I/, в която X означава формил с окислител, като например, хромов триоксид в среда от сярна киселина /реагент на Джонс/ води до получаване на междинни съединения с обща формула /I/, в която X е група с функция на карбоксилна киселина, R₁ е аминогрупа, R₂ означава циано-група, R₃ означава водороден атом и X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат

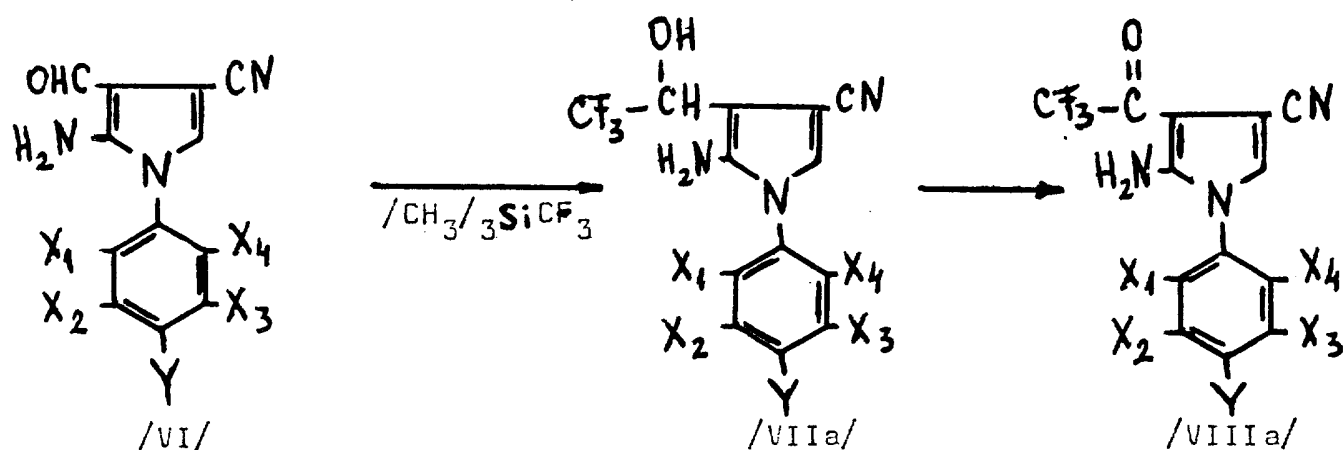
същите значения, определени в общата дефиниция на изобретението. Може да се окаже изгодно да се защити аминогрупата например, като производно на трифлуорацетамид по време на такива окислителни реакции. Взаимодействията на съединенията, описани по-горе, в които X означава карбоксилна група, със серен тетрафлуорид, както е описано в /10/, води до получаване на съединения, в които X означава трифлуорметилна група, а останалите заместители имат описаните по-горе значения. Алтернативно, съединенията, в които X означава трифлуорметил, R_1 е аминогрупа, R_2 означава цианогрупа, R_3 означава водороден атом и X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, показани в общата дефиниция на изобретението, могат да се получат от съединенията с обща формула /I/, в която X означава халоген, за предпочитане йод, а останалите заместители имат посочените по-горе значения чрез взаимодействие с трифлуорметил-мед при условия, подобни на тези, описани в /11/.

МЕТОД 7.

Съединенията с обща формула /I/, в която X означава бромметил или хлорметил, R_1 означава аминогрупа, R_2 означава цианогрупа, R_3 означава водороден атом и X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, показани в общата дефиниция на изобретението, могат да се получат чрез взаимодействие на съответните междинни съединения, в които X означава метилна група и аминогрупата е незадължително защитена, с N-бромсукцинимид или N-хлорсукцинимид в среда от разтворител, като например тетрахлорметан при температури между 0°C и температурата на нагряване с обратен хладник на разтворителя. Горните съединения, в които X означава метилна група могат да се получат от междинните съединения с обща формула /I/, в които X означава формил, а останалите заместители имат същите значения, както са описани по-горе, чрез последователно обработване с p-толуолсулфонилхидразин и натриев цианоборохидрид, съгласно метода, подобен на този, описан в /12/.

МЕТОД 8.

А/ Съединенията с обща формула /I/, в която X означава халоген алкилкарбонил, R_1 означава амино група, R_2 означава циано група, R_3 означава водороден атом и X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, определени в общата дефиниция на изобретението, което означава съединенията с обща формула /VIII/, могат да се получат чрез последователно третиране на съответните съединения /VI/, в които амино групата е незадължително защитена, с халогеналкилметално производно, при което се получават съединения с обща формула /VII/, в която X означава халогеналкилкарбинол, последвано от окислителен процес съгласно метода, описан в /13/ и при необходимост от етап на премахване на защитата. Подходящи халогеналкилметал производни включват перфлуоралкил литиеви производни, получени съгласно /14/, или триметилтрифлуорметилсилан, получен и използван съгласно /15/. В тази литература могат да се намерят указания и за други халогеналкилметални производни. Методът, използващ триметилтрифлуорметилсилан, може да бъде илюстриран, както следва:



Б/ Съединенията с обща формула /VIII/ могат да се превърнат в съединения с обща формула /I/, в която X означава халогеналкилтиокарбонилна група, R_1 означава аминогрупа, R_2 означава цианогрупа, R_3 означава водороден атом и X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат определенията, дадени в общата дефиниция на изобретението чрез третиране с /2,4-бис 4-метоксифенил/-1,3-дитиа-2,4-дифосфетан-2,4-дисулфид/ /Реагент на Лоусън/.

МЕТОД 9.

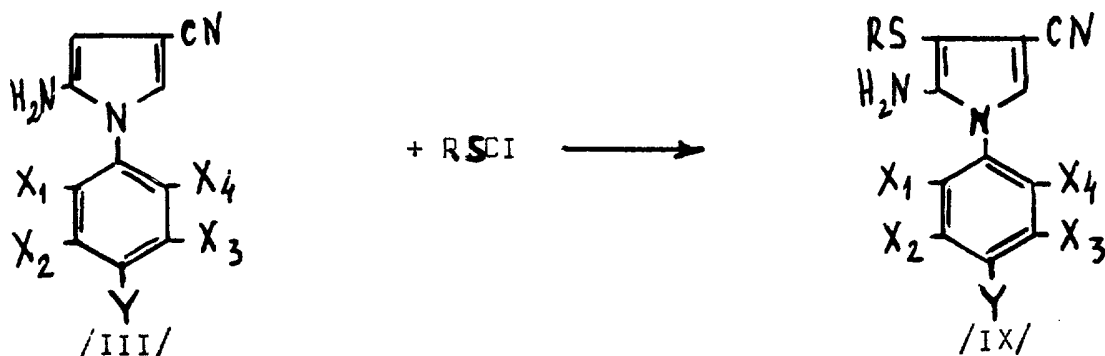
Съединенията с обща формула /VII/ могат да бъдат превърнати в други съединения с обща формула /I/, в която X означава α -халогеналкил- α -халогенметилни групи чрез третиране с халогениращо вещество, като например, тионил хлорид или бромоводород. Може да бъде изгодно да се защити **аминогрупата**, например, като производно на трифлуорацетамид, за да се предотврати халогенирането на пиролния пръстен по време на такова халогениране.

МЕТОД 10.

А/ Съединенията с обща формула /I/, в която X означава тиоцианато, R_1 означава **аминогрупа**, R_2 означава **цианогрупа**, R_3 означава водороден атом и X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, могат да бъдат получени чрез обработване на съединенията с обща формула /III/ с $MSCN$, където M означава алкален метал в присъствие на бром в среда от разтворител, например метанол.

Б/ Съединенията с обща формула /I/, в която X означава алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетероарилтио, R_1 означава **аминогрупа**, R_2 означава **цианогрупа** и R_3 означава водороден атом, а X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, а фенилната и хетероарилната групи представляват и/или са заместени така, както е описано тук, т.е. съединенията с обща формула /IX/ /виж по-долу/, могат да се получат чрез взаимодействие на съединение с обща формула /III/ със сулфенилхалогенид $RS NaI$, където R означава алкил, халогеналкил, алкенил, халогеналкенил, фенил или хетероарил, както е определено по-горе, а NaI означава халогенен атом, като реакционната среда е течна. За предпочитане се използва органичен разтворител, например, дихлорметан, при температура от -100° до $+100^{\circ}C$, за предпочитане при температура от -80° до $+25^{\circ}C$. Незадължително, тази реакция може да се извърши в присъствие на киселинен акцептор, например, третичен амин, т.е. пиридин. Алкилсулфе-

нил хлоридите се получават съгласно /16/. Когато в реакцията участва сулфенил хлорид, метода може да се представи чрез следната схема:



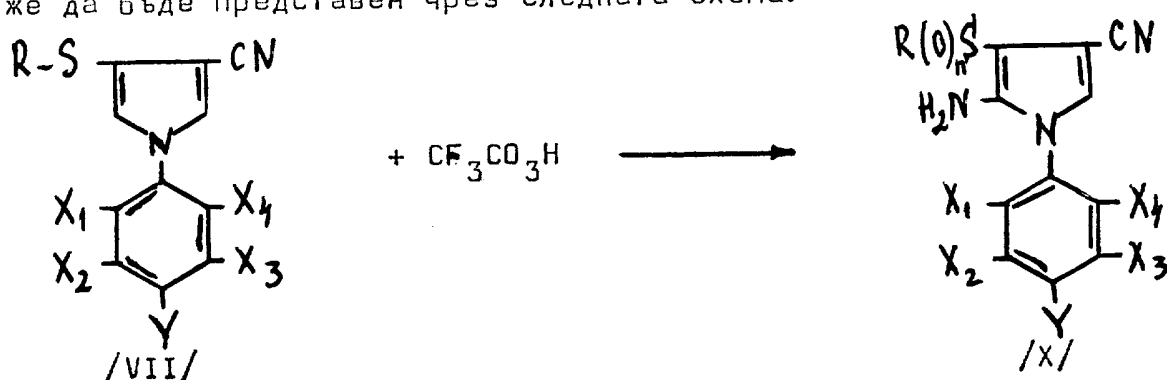
МЕТОД 11.

Съединенията с обща формула /I/, в която X означава тиоцианато, R_1 означава аминогрупа, R_2 означава цианогрупа, R_3 означава водороден атом и X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, могат по-нататък да се превърнат в съединения с обща формула /I/, в която X означава алкилтио, R_1 означава аминогрупа, R_2 означава цианогрупа, R_3 означава водороден атом и X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, чрез третиране с основа, например с натриева или калиева основа в присъствие, например на алкил халогенид или диалкил сулфат в среда от разтворител.

МЕТОД 12.

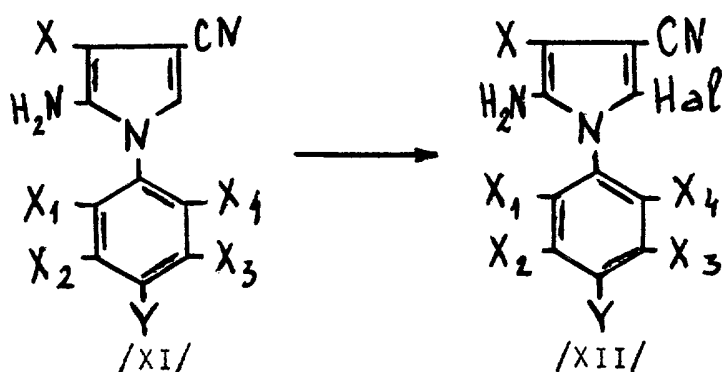
Съединенията с обща формула /IX/ могат да бъдат окислени, за да се получат съединения с обща формула /X/, в която X /виж по-долу/ означава групата $RS/O/n$, където n е 1 или 2, а R има значението, определено по-горе. Окислителят, който се използва може да бъде водороден прекис, пероксиоцетна киселина, трифлуорпероксиоцетна киселина и m-хлорпероксибензоена киселина в среда от разтворител, например, дихлор метан, оцетна киселина или трифлуороцетна киселина при температура между -40° и $+80^{\circ}\text{C}$, за предпочитане от 0° до 25°C . Определените реакционни условия, т.е. температура, времетраене на реакцията, и количеството на окислителя могат да се променят с цел да се получат сулфинилните

/n=1/ или сулфонилните /n=2/ производни. Възможно е също да се получат сулфонилните производни от сулфинилните съединения, което е очевидно за специалистите. В някои случаи може да се окаже изгодно ^в някои халогеналкилни групи, например, трифлуорметилни групи, да се защити аминофункционалната група, например като производно на трифлуорацет- амида. Когато окислителят е трифлуорпероксиоцетна киселина, методът може да бъде представен чрез следната схема:



МЕТОД 13.

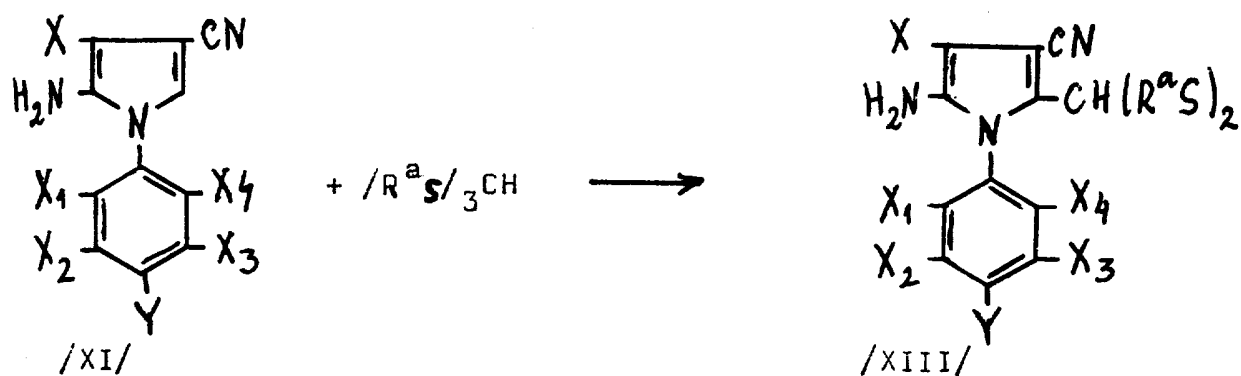
Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава халоген, R_1 означава amino, R_2 означава циано и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, могат да се получат чрез обработване на съединения с обща формула /I/, в която R_1 означава amino, R_2 означава циано, R_3 е водород и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, т.е. съединенията с обща формула /XI/, показана по-долу, чрез третиране с халогениращи вещества при подобни условия, както в МЕТОД 3. Общото преобразуване е показано по-долу:



Hal = халоген

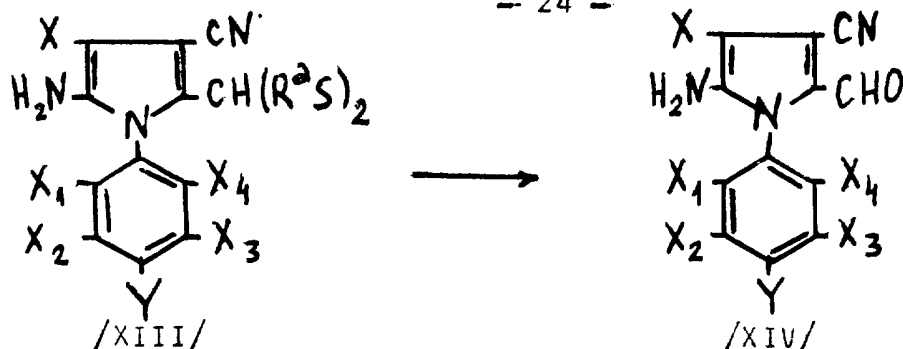
МЕТОД 14.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава бис/алкилтио/метил или бис/арилтио/метилна група, R_1 означава amino и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, се получават чрез взаимодействие на съединение с обща формула /XI/ с три/алкилтио/метан или три/арилтио/метан, $/R^a S/_3 CH$ /където R^a е алкил или арил/ в присъствие на киселината на Люис, за предпочитане сулфониева сол, в разтворител при температура между $0^\circ C$ и температурата на нагряване с обратен хладник на разтворителя, незадължително в присъствието на киселинен акцептор, като например, пиридин. При един по-предпочитан метод, като разтворител се използва ацетонитрил при $25^\circ C$ с три /метилтио/метан като три/алкилтио/метан и диметил/метилтио/сулфониев тетрафлуороборат като киселина на Люис без киселинен акцептор. Най-общо, методът се илюстрира със следната схема:



МЕТОД 15.

Полезни междинни съединения с обща формула /I/, в която R_3 означава формил, R_1 означава amino, R_2 означава циано и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в общата дефиниция на изобретението, т.е. съединения с обща формула /XIV/, показана по-долу, могат да се получат чрез хидролиза на съединения с обща формула /XIII/ или чрез взаимодействие с алкилнитрити при условия, подобни на тези, описани в МЕТОД 4B. Методът най-общо може да бъде представен, както следва:



МЕТОД 16.

Междинните съединения с обща формула /I/, в която R_3 означава хидроксииминоалкилиденил или алкоксииминоалкилиденил, R_1 означава amino, R_2 означава циано и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения както в общата дефиниция на изобретението, полезни като междинни съединения, се получават чрез кондензиране на съединение с обща формула /I/, в която R_3 означава алкилкарбонил или формил, R_1 означава amino, R_2 означава циано и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в общата дефиниция на изобретението, с хидроксиламин или O-алкилхидроксиламин или техните присъединителни с киселина соли в среда от разтворител, например, етанол. Горните съединения, в които R_3 означава алкилкарбонил се получават по същия начин, както съединенията /XIV/, като се използва съединението 1,1,1-три/алкилтио или арилтио/алкан като изходно съединение.

МЕТОД 17.

Полезни междинни съединения с обща формула /I/, в която R_3 означава amino, R_1 означава amino, R_2 означава циано и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават чрез редукция на съответните съединения, в които R_3 означава нитро, с: например, водород в присъствие на благороден метал като катализатор, например, платина или паладий или с хидразин и Реней никел. С някои комбинации на R_2 и X , съединенията с обща формула /I/, в която R_1 и R_2 са едновременно amino, имат ограничена стабилност и може да се наложи защита на една от amino-групите с подходяща защитна група. Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава нитро, R_1 означава amino, R_2 означава циано и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значения-

та, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават чрез нитриране на съединения с обща формула /XI/ с нитриращо вещество: азотна киселина и сярна киселина или азотна киселина в оцетен анхидрид или други нитриращи вещества. По време на нитрирането може да се окаже необходимо да се защити функционалната аминогрупа в /XI/ с подходяща защитна група, например като, ацетил или трифлуорацетил.

МЕТОД 18.

Различни производни, полезни като междинни съединения, на съединенията с обща формула /XV/ /виж по-долу/ могат да се получат по следните методи.

A/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава алкиламино, диалкиламино или аралкиламино, R_1 означава амино, R_2 е циано и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, се получават от съответните съединения, в които R_3 означава амино, а останалите заместители имат значенията, дадени по-горе, чрез алкилиране с алкил или аралкил халогениди или сулфонати в органични разтворители, като например, етанол, ацетонитрил, толуол.

Получаването на моно или диалкилирани продукти може да се контролира чрез вариране с стехиометричните или реакционните условия. Алтернативно, ако целта е получаването на производни на моноалкиламина могат да се използват други методи, например, превръщането на аминогрупата в алкоксиалкилиденимино група чрез третиране с алкилортоестер последвано от редукция. Ако желаният краен продукт съдържа R_1 , като не-заместена аминогрупа, може да се наложи тази аминогрупа да се защити, преди гореспоменатото третиране, с подходяща защитна група. В такива случаи, съединение с обща формула /I/, в която R_3 означава амино, R_1 е подходящо защитена аминогрупа, а останалите заместители имат значенията, дадени по-горе, това означава, че съединение с обща формула /XV/, се получава и използва като реагент. Нормално, защитната група в /XV/ се прибавя преди нитро-редукцията, описана в МЕТОД 17. В зависимост от последващата трансформация касаеща аминогрупата при R_3 ,

могат да се използват различни защитни групи, както се вижда от следните примери.

Б/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава аминокарбониламино, R_1 означава амино, R_2 означава циано и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция, на изобретението, се получават от съединенията с обща формула /XV/ чрез третиране с фосген, последвано от етап на отстраняване на защитната група.

В/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино или арилкарбониламино, R_1 означава амино, R_2 означава циано и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават чрез взаимодействие на съединение с обща формула /XV/ с кисели хлориди с формула $R^B/C=O/Cl$ или кисели анхидриди с формула $R^B/C=O//_2O$, в които R^B означава алкил, халогеналкил или арилна група така, както е определено в първата дефиниция на общата формула /I/, последвано от етап на отстраняване на защитната група. Могат да се използват разтворители като например, ацетонитрил и киселинни акцептори, като например, пиридин, съчетано с подходящи реакционни условия.

Г/ По същият начин, съединение с обща формула /I/, в която R_3 означава алкилсулфониламино или халогеналкилсулфониламино, R_1 означава амино, R_2 означава циано и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават от съединения с обща формула /XV/ със защитена амино група чрез взаимодействието им с алкил или халогеналкил сулфонил халогениди или анхидриди на сулфоновата киселина при подходящи реакционни условия, последвано от етап на отстраняване на защитната група. Подходящи за защитата на **аминогрупата** групи са алкоксиалкилиденимино група, получена чрез третиране на съединението, съдържащо **аминогрупа**, с алкилортоформиат. Процедурата за премахване на защитата на такива групи обикновено включва водна хидролиза.

Д/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава алкиламинокарбониламино или ариламинокарбониламино, R_1 означава amino, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, се получават от съединение с подходящо защитена аминогрупа с обща формула /XV/ чрез взаимодействие с алкил или арилизоцианат, в които групите алкил или арил са дефинирани още в първата дефиниция на изобретението, след което се отстранява защитната група. Подходящи условия за получаване на карбамиди са описани в /17/, подходящи защитни групи за аминогрупата в такива реакции включват алкоксиалкилиденимино група с отстраняване на защитата, както вече беше описано.

Е/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава алкоксикарбониламино или халогеналкоксикарбониламино, R_1 означава amino, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават от съединение с подходящо защитена аминогрупа с обща формула /XV/ чрез взаимодействие с алкилхлорформиат или халогеналкилхлорформиат, последвано от етап на премахване на защитата.

Ж/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава алкилиденимино или бензилиденимино, R_1 означава amino, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, се получават чрез кондензиране на съединение с подходящо защитена аминогрупа с обща формула /XV/ с алкил или арил алдехид, в които групите алкил или арил са дефинирани в първата дефиниция на изобретението, последвано от етап на отстраняване на защитата. Подходящи условия за получаване на Шифови бази ще бъдат избрани за етапа на кондензиране така, както е описано в /18/. Подходящи защитни групи за аминогрупата са ацетил или трифлуорацетил, а отстраняването на защитната група може да се извърши чрез алкална хидролиза или по друг начин така, както е описано в /19/.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава алкоксиалкилиденимино, R_1 означава amino, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават от съединение със защитена аминогрупа с обща формула /XV/ чрез кондензиране с алкилортоестер, последвано от етап на отстраняване на защитата. Подходящи защитни групи са производни на амиди или карбамати, което е описано в /20/.

И/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава диалкиламиноалкилиденимино, R_1 означава amino, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават чрез взаимодействие на съединение с обща формула /XV/ с диалкилацетално производно на **N,N**-диалкилформамид, както е описано в /21/, последвано от етап на отстраняване на защитата. Или, алтернативно - взаимодействие на /XV/ с **N,N**-диалкилформамид в присъствие, например на фосфорен оксихлорид при условията на Вилсмайер. Подходящи защитни групи включват амидни или карбаматни производни.

К/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава алкилтиоалкилиденимино, R_1 означава amino, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, се получават чрез взаимодействие на съединение с обща формула /XV/ с три/алкилтио/метан в пиридин като разтворител, незадължително в присъствие на подходящ катализатор, например, диметил/метилтио/-сулфониев тетрафлуорборат.

Л/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава азидо, R_1 означава amino, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават чрез взаимодействие на съединение с обща формула /XV/ с *p*-толуолсулфонил азид при условия, описани в /22/, последвано от етап на отстраняване на защитната група. Алтернативно, гореописаните съедине-

ния, в които R_3 означава азидо, могат да се получат от съединение с обща формула /XV/ чрез превръщане на аминогрупата в диазониева сол, последвано от редукция в хидразиногрупа, след което се третира с азотиста киселина, последвано от отстраняване на защитата.

МЕТОД 19.

А/ Полезни междинни съединения с обща формула /I/, в която R_3 означава фенил или хетероарил, заместен, както се описва в общата дефиниция на изобретението, R_1 означава амино, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават от съединение с обща формула /XI/, в която аминогрупата незадължително е защитена с подходяща защитна група, чрез взаимодействие с подходящо заместен фенил или хетероарил диазониева сол при условията на реакцията на Гомберг-Бахман, описани в /23/.

Б/ Алтернативно, междинните съединения с обща формула /I/, в която R_3 означава фенил или хетероарил, заместени така, както е описано в общата дефиниция на изобретението, R_1 означава амино, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават от съединение с обща формула /XII/, в която аминогрупата е незадължително защитена с подходяща защитна група чрез взаимодействие с подходящо заместен фенил или хетероарил халогенид, за предпочитане бромид или йодид в присъствие на мед при условията на реакцията на Улман, описани в /24/.

В/ Алтернативно, междинните съединения с обща формула /I/, в която R_3 означава фенил или хетероарил, заместен така, както е описано в основната дефиниция на изобретението, R_1 означава амино, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават от съединение с обща формула /XII/, за предпочитане бромид или йодид, чрез третиране с подходящо заместен фенил или хетероарил борна киселина в присъствие на

паладий /0/ при условия, подобни на тези, описани в /125/.

МЕТОД 20.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава циано, R_1 означава амино, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават от съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава хидроксиимино-метилиденил или алкоксииминометилиденил, описани в МЕТОД 16, чрез дехидратация, съгласно метода, описан в МЕТОД 4A.

МЕТОД 21.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава халоген-алкилкарбонил или халогеналкилтиокарбонил, R_1 означава амино, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, се получават от съединение с незадължително защитена аминогрупа с обща формула /XIV/ съгласно процедурите, описани в МЕТОД 8, последвано от етап на отстраняване на защитата, ако това е необходимо.

МЕТОД 22.

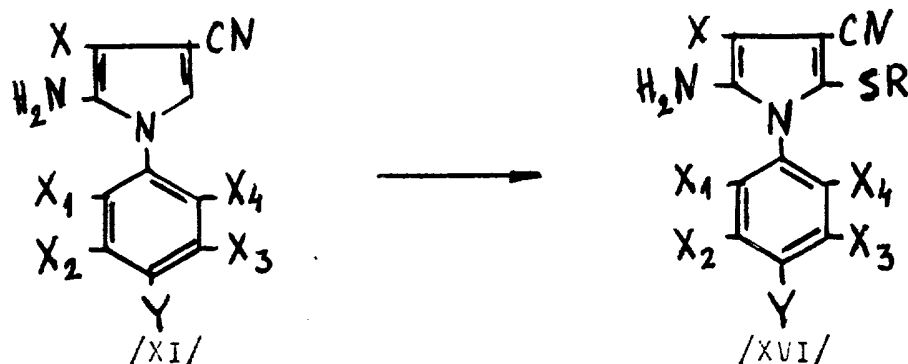
А/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава халогеналкил, R_1 означава амино, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават от съединения с обща формула /XII/ или /XIV/, в които аминно групата е незадължително защитена съгласно процедурите, описани в МЕТОДИ 6, 7 и 9, с етап на отстраняване на защитата, ако е необходимо.

Б/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава алкил, R_1 означава амино, R_2 означава циано, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в общата дефиниция на изобретението, се получават от съединенията с обща формула /XIV/, в която аминогрупата е незадължително защитена, чрез взаимодействие с реагент на Гринярд, получен от алкил халогенид или алкиллитий - превърнати в карбинол, последвано от дехидратация, което води до съединение, в което R_3 е ал-

кенил, последвано от редукция. Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава метил, а останалите заместители имат значенията, описани по-горе, се получават от съединенията с обща формула /XIV/ съгласно процедурата, описана в МЕТОД 7.

МЕТОД 23

Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава тиоцианато, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетероарилтио, R_1 означава амино, R_2 означава циано, а X, X_1, X_2, X_3, X_4 и Y имат същите значения, дадени в общата дефиниция на изобретението, а фенил и хетероарилните групи представляват и/или са заместени така, както е описано тук, т.е. съединенията с обща формула /XVI/ /виж по-долу/, се получават от съединения с обща формула /XI/ при условия, подобни на тези, описани в МЕТОД 10. Целият процес може да се опише чрез следното равенство:

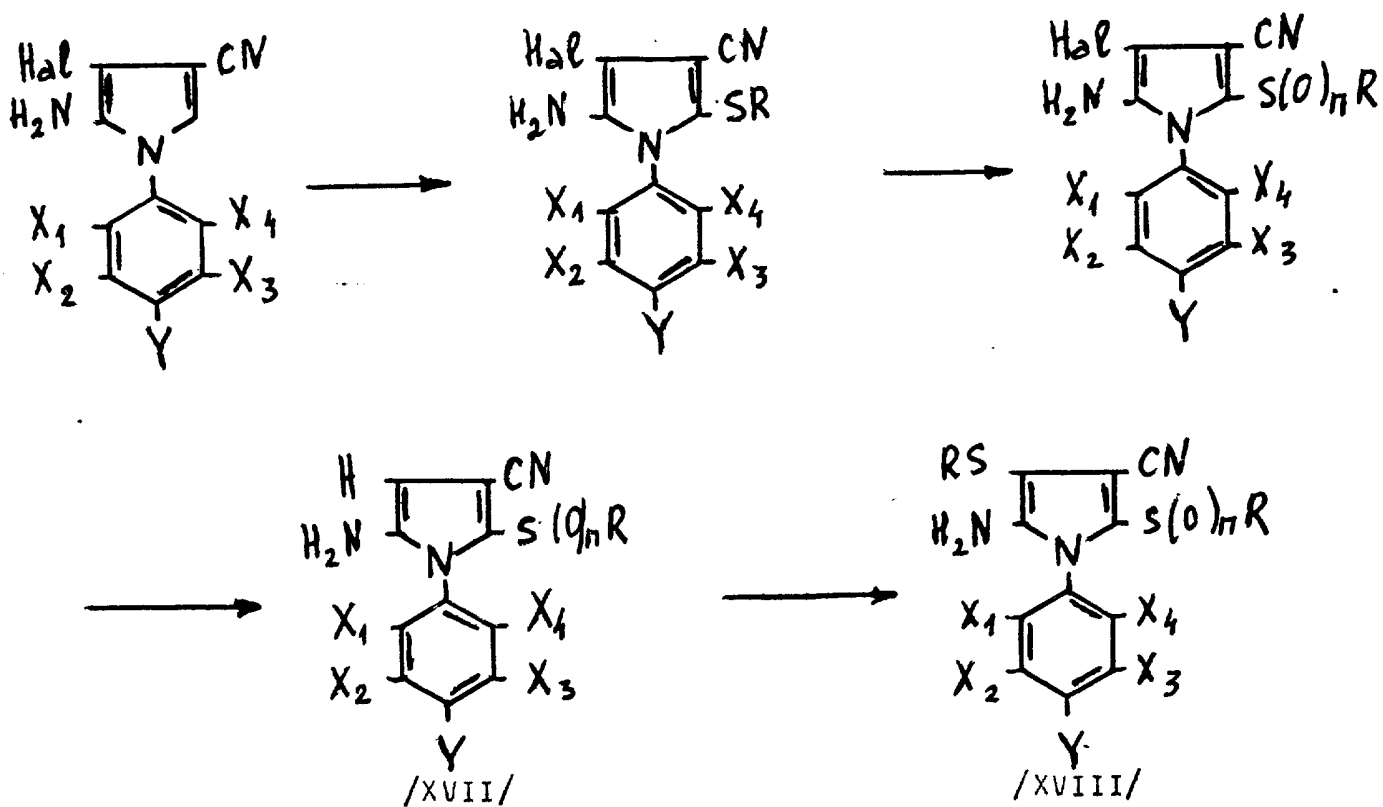


Съединенията с обща формула /XVI/, в която R означава алкил, също могат да се получат от съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава тиоцианато, а останалите заместители имат значенията, описани в /XVI/ чрез третиране с алкил халогениди или други подобни, съгласно процедури, подобни на тези, описани в МЕТОД 11.

МЕТОД 24

Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил, хетероарилсулфонил, R_1 означава аминогрупа, R_2 означава цианогрупа, а $X, X_1,$

X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в общата дефиниция на изобретението, а групите фенил и хетероарил представляват и/или са заместени така, както е описано тук, могат да се получат чрез окисляване на съединенията с обща формула /XVI/, съгласно методи, подобни на тези, описани в МЕТОД 12. В тези примери, когато X означава Y групата RS , която може да се окисли нежелателно, сулфенилирането, съгласно горните процедури, може да се извърши при съединение с обща формула /I/, в която X означава халоген, за предпочитане бром или йод, R_1 означава amino, R_2 означава циано, R_3 означава водород, а останалите заместители имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, последвано от окисляване, обработване с алкиллитий по метод, подобен на този, описан в /26/, последвано от охлаждане със студена вода, при което се получава съединение с обща формула /XVII/. Съединението с обща формула /XVII/ може след това да се подложи на сулфенилиране, при което се получават съединения с обща формула /XVIII/. Цялият този метод може да се представи, както следва:



МЕТОД 25.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_3 означава цианато, алкокси или халогеналкокси, R_1 означава amino, а X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , и Y имат значенията, дадени в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединенията с обща формула /XII/, в които аминокгрупата незадължително е защитена, по метод, подобен на този, описан в МЕТОД 5, последвано, ако е необходимо, от етап на отстраняване на защитната група.

МЕТОД 26.

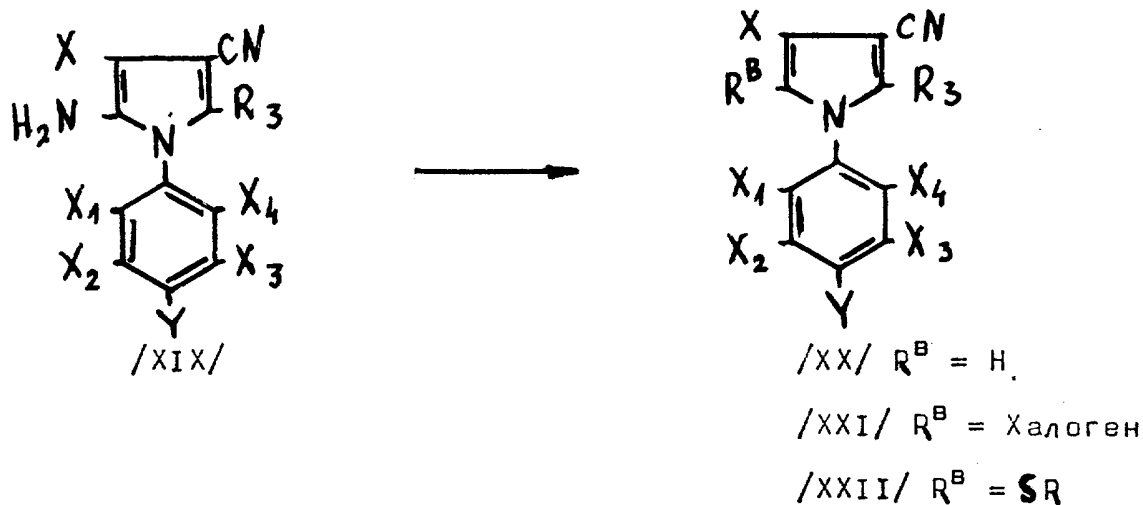
А/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава водород, R_2 означава циано, а R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, т.е. съединения с обща формула /XX/ /виж по-долу/, могат да се получат от съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава amino, R_2 означава циано, а R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, т.е. съединения с обща формула /XIX/ /виж по-долу/, чрез диазотиране, за предпочитане с алкил нитрит в инертен разтворител, като например, тетраhydroфуран или ацетонитрил. Тази реакция може да се проведе в температурния интервал между -80°C и температурата на нагряване с обратен хладник на разтворителя, за предпочитане между 0°C и 25°C .

Б/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава халоген, R_2 означава циано, а R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в основната дефиниция, т.е. съединения с обща формула /XXI/ /виж по-долу/ на изобретението, се получават от съединение с обща формула /XIX/ чрез диазотиране с алкил нитрит, например, трет.-бутил нитрит, в присъствие на донор: халогенен атом, например в присъствие на бромформ, тетрахлорметан, безводен куприхлорид или йодид.

В/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава тиоцианато, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенил-

тио или хетероарилтио, R_2 означава циано, а R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в основната дефиниция на изобретението. Групите фенил и хетероарил представляват и/или са заместени така, както е описано там, т.е. съединения с обща формула /XXII// виж по-долу /, се получават от съединение с обща формула /XIX/ чрез взаимодействие с алкилнитрит в присъствие на $/SCN/_2$ или дисулфид с формула $R^B SR$, в която R означава алкил, халогеналкил, алкенил, халогеналкенил, фенил или хетероарил - групи, описани по-горе. Обикновено реакцията се извършва в среда от разтворител, например, хлороформ при температура $0^\circ C$ с един до пет еквивалента алкилнитрит и два до пет еквивалента дисулфид.

Целият процес може да се илюстрира, както е показано по-долу:



МЕТОД 27.

Алтернативно, много от съединенията с обща формула /XXII/ могат да се получат от съединение с обща формула /XX/, в която R_3 означава amino, съгласно метод, подобен на този, описан в МЕТОД 10. Превръщането на аминогрупата в други функционални групи може да се осъществи по един от описаните по-горе методи.

МЕТОД 28.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкил-

сулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил, хетероарилсулфонил, R_2 означава циано и R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, агруните фенил и хетероарил представляват и/или са заместени така, както там е описано, могат да се получат чрез окисляване на съединения с обща формула /XXII/ по методи, подобни на тези в МЕТОД 24. Ако X или R_3 означават също SR група, която трябва да се поддържа на нивото на сулфидно окисление, може да се приложи стратегия, подобна на тази, описана в МЕТОД 24, за да се получат желаните съединения.

МЕТОД 29.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава алкиламино, диалкиламино, арилалкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, алкоксикарбониламино, халогеналкоксикарбониламино, алкилиденимино, бензилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, алкилтиоалкилиденимино или азидо, R_2 означава циано и R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, могат да се получат от съединение с обща формула /XIX/ по метод, подобен на този, описан в МЕТОД 18.

МЕТОД 30.

A/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава формил, R_2 означава циано и R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, могат да се получат от съединение с обща формула /XIX/ чрез третиране с натриев нитрит $HC=NON$, меден сулфат и HCl по метод, аналогичен на този, описан в /27/, като ако в /XIX/ R_3 означава аминогрупа, тогава може същата да бъде защитена по подходящ начин. Съединението по-горе, в което R_1 означава формил, може да се превърне в съединение, в което R_1 означава

бис/алкилтио/метил или бис/арилтиометил/ съгласно стандартните методи, описани в /28/. Алтернативно, съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава бис/алкилтио/метил или бис/арилтио/метил, R_2 означава циано, R_3 означава amino и X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединение с обща формула /XX/, в която R_3 означава amino, съгласно процедура, подобна на тази, описана в МЕТОД 14. Превръщането на бис/алкилтио/метила или бис/арилтио/метила в формил става съгласно метод, аналогичен, на този, описан в МЕТОД 15. Превръщането на аминокгрупата в друга функционална група става съгласно по-горе описаните процедури.

Б/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава хидроксииминоалкилиденил или алкоксииминоалкилиденил, R_2 означава циано и R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединения с обща формула /I/, в която R_1 означава алкилкарбонил или формил, а останалите заместители имат значения, описани по-горе, съгласно метод, подобен на МЕТОД 16. Съединенията, по-горе, в които R_1 означава алкилкарбонил, могат да се получат от съответните съединения, в които R_1 означава халоген, чрез превръщането им в реагент на Гринярд или литиево производно съединение, с незадължителна защита на цианогрупата така, както е описано в МЕТОД 5, последвано от реакция с алифатен кисел хлорид или анхидрид или алтернативно, кондензиране с алифатен алдехид, последвано от окисление. Алтернативно, съединенията, в които R_1 означава алкилкарбонил, може да се получат от съответните съединения, в които R_1 означава формил, чрез взаимодействие с алкил Гринярдов реагент, последвано от окисление.

В/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава циано, R_2 означава циано и R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както са дадени в основната дефиниция на изобретението, се получават

от съответните съединения, в които R_1 означава хидроксииминометилиден или алкоксииминометилиден по метод, описан в МЕТОД 4А.

Г/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава халогеналкилкарбонил или халогеналкилтиокарбонил, R_2 означава циано и R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както са описани в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединение с обща формула /I/, в която R_1 означава формил, а останалите заместители са описани по-горе, чрез третиране при условия, подобни на тези, описани в МЕТОД 8.

Д/ Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава халогеналкил или алкил, R_2 означава циано и R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединение с обща формула /I/, в която R_1 е формил или халоген, а останалите заместители имат описаните по-горе значения, чрез третиране при условия, подобни на тези, описани в МЕТОД 22.

МЕТОД 31.

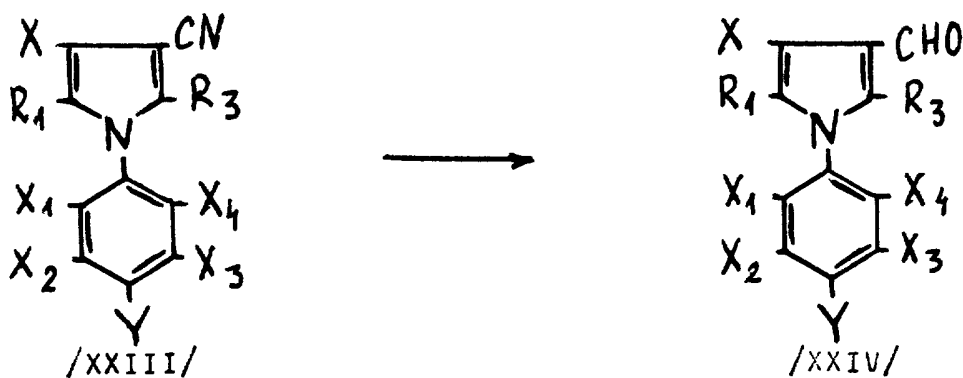
Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава фенил или хетероарил, заместени, както е описано в основната дефиниция на изобретението, R_2 означава циано и R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както са дадени в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединения с обща формула /I/, в която R_1 означава халоген, а останалите заместители имат значенията, описани по-горе, съгласно метод, подобен на този, описан в МЕТОД 19Б и 19В.

МЕТОД 32.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_1 означава цианато, алкокси или халогеналкокси, R_2 означава циано и R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както са описани в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединения с обща формула /XXI/ по метод, подобен на този, описан в МЕТОД 5.

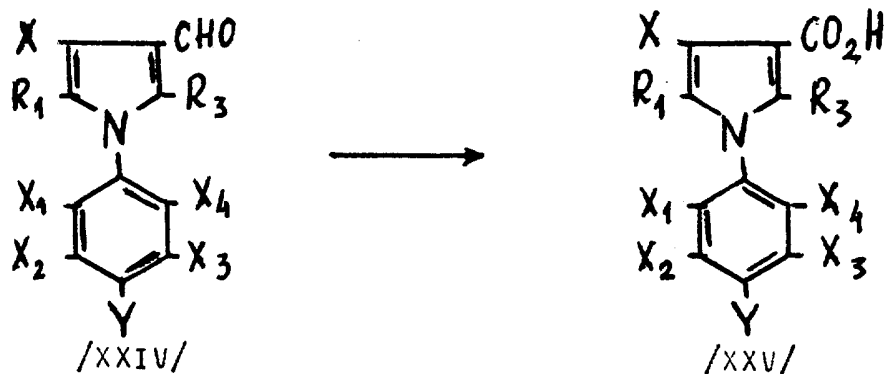
МЕТОД 33.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_2 означава формил, R_1 , R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, т.е. съединения с обща формула /XXIV/ /виж по-долу/, се получават от съединения с обща формула /I/, в която R_2 означава циано, R_1 , R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, т.е. съединения с обща формула /XXIII/ /виж по-долу/, чрез обработване с редуктор, за предпочитане с диизобутилалуминиев хидрид в разтворител, за предпочитане в смес от толуол и хексан /1:1/ по метод, подобен на този, описан в /29/. Целият процес може да се изрази по следния начин:



МЕТОД 34.

Полезни междинни съединения с обща формула /I/, в която R_2 означава карбоксилна функционална група, R_1 , R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, т.е. съединения с обща формула /XXV/ /виж по-долу/, се получават чрез окисляване на съединения с обща формула /XXIV/ с реагент на Джоунс. Процесът може да се представи по следния начин:

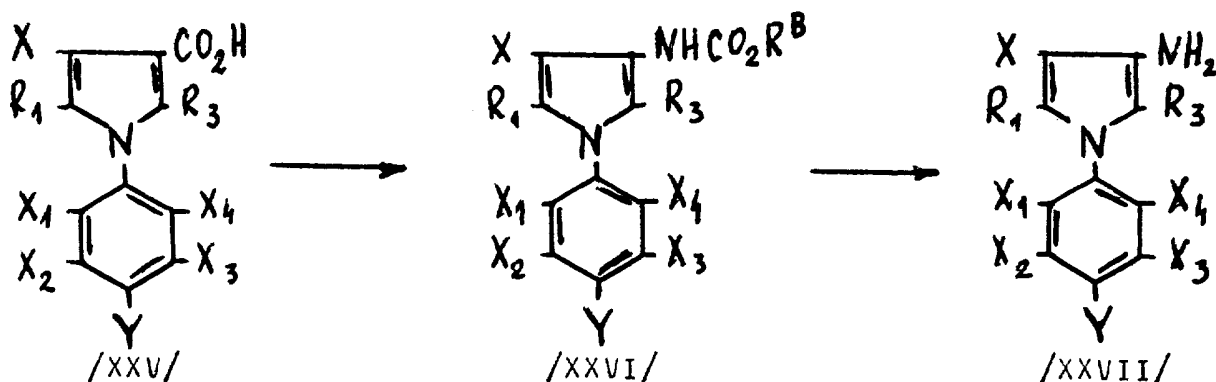


МЕТОД 35.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_2 означава хидрокси-иминоалкилиденил, алкоксииминоалкилиденил, халогеналкилкарбонил, халогеналкилтиокарбонил, алкил, бис/алкилтио/метил, бис/арилтио/метил, халогеналкил и R_1 , R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединения с обща формула /XXIV/ или съединения с обща формула /I/, в която R_2 означава халоген, а останалите заместители са определени по-горе, такова получаване е описано в МЕТОД 38, чрез процедури, подобни на тези, описани в МЕТОД 30 А, Б, Г и Д.

МЕТОД 36.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_2 означава амино, R_1 , R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, т.е. съединения с обща формула /XXVII/, /виж по-долу/, се получават от съединенията с обща формула /XXV/ чрез третиране с дифенилфосфорил азид в присъствие на органична база, като например, триетиламин в разтворител – алкохол, като например, трет. бутанол, при което се получава карбамат /XXVI/, последвано от хидролиза. Други методи за получаване на /XXVII/ от /XXV/ през прегрупиране, съгласно Курциус, включително превръщане в киселинен хлорид, последвано от взаимодействие с азиден йон и третиране с алкохол, са описани в /30/. Трансформацията може да се представи, както следва:



МЕТОД 37.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_2 означава алкиламино, диалкиламино, аралкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, алкоксикарбониламино, халогеналкоксикарбониламино, алкилиденимино, бензилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, алкилтиоалкилиденимино или азидо, R_1 , R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединенията с обща формула /XXVII/ съгласно процедури, подобни на тези в МЕТОД 18.

МЕТОД 38.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_2 означава водород, халоген, тиоцианато, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетероарилтио, R_1 , R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединенията с обща формула /XXVII/ по метод, подобен на този, описан в МЕТОД 26. Алтернативно, съединенията с обща формула /I/, в която R_2 означава водород, R_1 , R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединения с обща формула /XXV/ чрез нагряване с 48% $H\text{N}\text{H}_2$ в ледена оцетна киселина с обратен хладник или чрез нагряване в разтворител с висока температура на кипене, например, декахидронафталин или хинолин в присъствие на мед.

МЕТОД 39.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_2 означава алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил, хетероарилсулфонил, R_1 , R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени

в основната дефиниция на изобретението, се получават чрез окисляване на съединения с обща формула /I/, в която R_2 означава алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетероарилтио по метод, подобен на този, описан в МЕТОД 24.

МЕТОД 40.

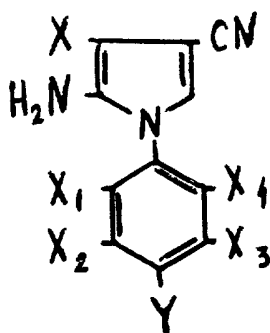
Съединенията с обща формула /I/, в която R_2 означава фенил или хетероарил, заместени така, както е описано в основната дефиниция на изобретението, R_1 , R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединения с обща формула /I/, в която R_2 означава халоген, а останалите заместители имат по-горе описаните значения, по метод, подобен на този, описан в МЕТОД 196 и 198.

МЕТОД 41.

Съединенията с обща формула /I/, в която R_2 означава цианато, алкокси или халогеналкокси, R_1 , R_3 , X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в основната дефиниция на изобретението, се получават от съединения с обща формула /I/, в която R_2 означава халоген, а останалите заместители са определени по-горе, по метод, подобен на този, описан в МЕТОД 5.

Най-общо методът съгласно изобретението може да се опише по следния начин.

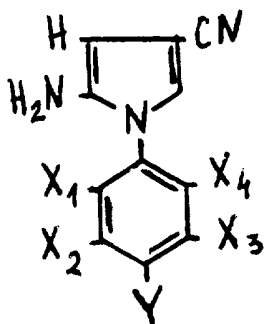
P_1 . Метод за получаване на съединения с обща формула



/Ia/,

в която X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в метод едно, X означава халоген, трифлуорметил, циано, тиоцианато, алкилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, халогеналкилтио, халогеналкилсулфинил, халогенал-

килсулфонил, алкенилтио, халогеналкенилтио, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилтио, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилтио, хетероарилсулфинил или хетероарилсулфонил, където съединение с обща формула



III

в която amino групата незадължително е защитена,

а/ взаимодействува с халогениращо вещество, незадължително в присъствие на разтворител, при което се получава съединение с обща формула /Ia/, в която X означава халоген, след което незадължително споменатото съединение взаимодействува с трифлуорметил мед съгласно известните методи, за да се получи съединение с обща формула /Ia/, в която X означава трифлуорметил;

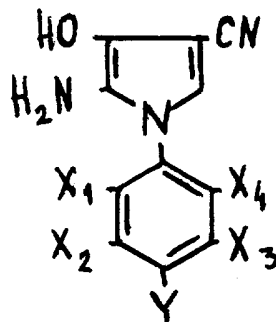
б/ взаимодействува с три/алкилтио/метан или три/арилтио/метан в присъствие на киселина на Люис, след което полученото съединение с обща формула /XXXVI/, в която X означава бис/алкилтио/метил или бис/арилтио/метил, взаимодействува с подходящ алкил нитрит, последвано от хидролиза, за да се получи съединението с обща формула /XXXVII/ в която X означава формил, след което споменатото съединение взаимодействува с хидроксиламин, последвано от дехидратация с подходящи вещества, като например, P_2O_5 съгласно стандартните методи, за да се получи съединението с обща формула /Ia/, в която X означава циано група;

в/ взаимодействува със съединение с формула $MSCN$, където M означава алкален метал, в присъствие на бром, в разтворител, като например, метанол, при което се получава съединението с обща формула /Ia/, в която X означава тиоцианатна група, и след това споменатото съединение незадължително реагира с алкилхалогенид или диалкилсулфат в

присъствието на основа, като например, натриева или калиева основа, при което се получава съединение с обща формула /Ia/, в която X означава алкилтио, или

г/ взаимодействува с сулфенил халогенид с обща формула $RSNaI$, в която R означава алкил, халогеналкил, фенил или хетероарил, NaI означава халогенен атом, в органична течна реакционна среда, незадължително в присъствието на киселинен акцептор, като например, третичен амин, за да се получи съединение с обща формула /Ia/, в която X означава алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетероарилтио, след което γ незадължително се окислява съгласно известните методи, за да се получи съединение с обща формула /Ia/, където X означава $RS/O/p$, в която $p = 1$ или 2 , в зависимост от условията на реакцията.

Р₂. Метод за получаване на съединения с обща формула /Ia/, в която X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и γ имат същите значения, както в метод едно, X означава цианато, алкокси, халогеналкокси, където съединение с обща формула



/XXVIII/,

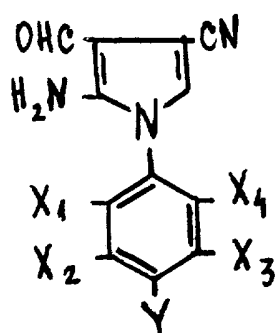
в която групите amino и циано са защитени подходящо, ако това е необходимо,

а/ взаимодействува с халогеноциан в присъствие на киселинен акцептор, при което се получава съединение с обща формула /Ia/, в която X означава цианато;

б/ взаимодействува с алкилиращо вещество, незадължително в присъствие на основа, за да се получат съединения с обща формула /Ia/, в която X означава алкокси, или

в/ се халогеналкилира съгласно стандартните методи, описани в /31/, при което се получават съединения с обща формула /Ia/, в която X означава халогеналкокси.

P₃. Метод за получаване на съединения с обща формула /Ia/, в която X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат същите значения, както в метод едно, а X означава халогеналкил /CF₂H, CF₃, VCCH₂, ClCH₂/, халогеналкилкарбонил, халогеналкилтиокарбонил или α-халогеналкил-α-халогенметил, където съединение с обща формула



VI

в която групите amino и циано са подходящо защитени при необходимост,

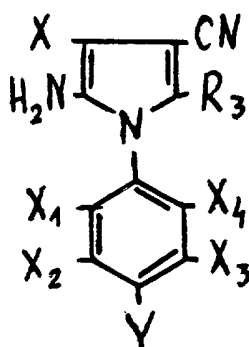
а/ взаимодействува с флуориращо вещество, като например, диетил-аминосулфуртрифлуорид, съгласно познати методики, при което се получава съединението с обща формула /Ia/, в която X означава дифлуорметил;

б/ взаимодействува с подходящ окислител, като например, хром-мен триоксид в сярна киселина, при което се получават съединения, в които X означава карбоксилна група, след това споменатите съединения взаимодействуват с флуориращо вещество, като например, серен тетрафлуорид по познати методи, при което се получава съединението с обща формула /Ia/, в която X означава трифлуорметил,

в/ взаимодействува при условията на Вулф-Кишнер или чрез третиране с p-толуолсулфонилхидразид и след това с натриев цианобор-хидрид, при което се получава съединение, в което X означава метилна група, след това споменатото съединение взаимодействува с халогенира-що вещество, като например, N-бромсукцинимид или N-хлорсукцинимид в подходящ разтворител, с цел да се получи съединение с обща формула /Ia/, в която X означава бромметил или хлорметил, или

г/ взаимодействува с метално производно на халогеналкил или трифлуорметилтриметилсилан, при което се получават съединения с обща формула /Ia/, в която X означава халогеналкилкарбинол, последвано от окисление съгласно познатите методи, при което се получават съединения с обща формула /Ia/, в която X означава халогеналкилкарбинол, след това незадължително взаимодействие на споменатото съединение с реагент на Лоусън, за да се получат съединения с обща формула /Ia/, в която X означава халогеналкил/тиокарбонил/ или съединение, в което X означава халогеналкилкарбинол, взаимодействува с халогениращо вещество, като например, тионил хлорид или бромоводород, при което се получават съединения с обща формула /Ia/, в която X означава α -халогеналкил- β -халогенметил, като всички предишни етапи могат да бъдат последвани от етап на отстраняване на защитата, ако това е необходимо.

Р₄. Метод за получаване на съединения с обща формула



I6.

в която X, X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат същите значения, както в метод едно, а R₃ означава халоген, формил, бис/алкилтио или арилтио/метил, халогеналкил, алкил, незадължително заместен фенил или хетероарил, тиоцианат, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио, хетероарилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил или хетероарилсулфонил, където съединение с обща формула /Ia/, в която X означава циано или амино са незадължително защитени по подходящ начин, ако това е необходимо;

а/ взаимодействува съгласно метод $P_1/a/$, за да се получи съединение с обща формула $/Iб/$, в която R_3 означава халоген, след това споменатото съединение взаимодействува незадължително с незадължително заместен хетероарил или фенил халогенид, за предпочитане бромид или йодид, в присъствие на мед, съгласно познатите методи, или споменатото съединение, в което R_3 означава за предпочитане бромид или йодид, незадължително взаимодействува с незадължително заместен фенил или хетероарил борна киселина в присъствие на паладий съгласно известните методи, при което се получават съединения с обща формула $/Iб/$, в която R_3 означава незадължително заместен фенил или хетероарил, или

съединение с обща формула $/Iа/$, в която R_3 означава халоген, взаимодействува съгласно метод $P_1/a/$, за да се получат съединения с обща формула $/Iб/$, в която R_3 означава трифлуорметил;

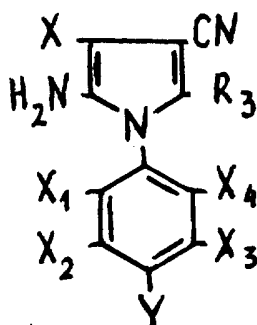
б/ взаимодействува съгласно метод $P_1/б/$, за да се получи най-напред съединение с обща формула $/Iб/$, в която R_3 означава бис/алкилтио/метилна група или бис/арилтио/метилна група, а след това незадължително съединение с обща формула $/Iб/$, в която R_3 означава формил;

в/ взаимодействува с незадължително заместен фенил или хетероарил диазониева сол съгласно познатите методи, при което се получават съединения с обща формула $/Iб/$, в която R_3 означава незадължително заместен фенил или хетероарил; или

г/ взаимодействува съгласно метод $P_1/в, г/$ с цел да се получат съединения с обща формула $/Iб/$, в която R_3 означава тиоцианато, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетероарилтио, след това незадължително окисляване съгласно метод $P_1/г/$, с цел да се получат съединенията с обща формула $/Iб/$, в която R_3 означава алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил или хетероарилсулфонил, при условие, че X не означава RS група, която

може да бъде подложена на нежелателно окисление и когато X означава халоген, незадължително обработване с алкиллитий съгласно познатите методи, последвано от охлаждане с вода и сулфенилиране съгласно метод P₁/в, г/, с цел да се получат съединения с обща формула /Iб/, в която X означава тиоцианато, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетероарилтио.

P₅. Метод за получаване на съединения с обща формула /Iб/, в която X, X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат значенията, определени в метод едно, а R₃ означава хидроксииминоалкилиденил, алкоксииминоалкилиденил, циано, халогеналкилкарбонил или халогеналкилтиокарбонил или алкил, където съединение с обща формула



XXIX

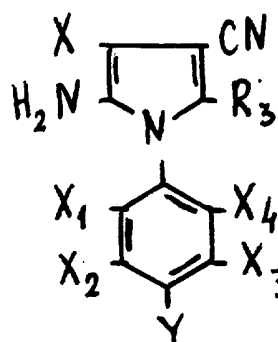
в която R₃ означава формил или алкилкарбонил, а X, циано и amino са защитени по подходящ начин, ако това е необходимо;

а/ се кондензира с хидроксиламин или O-алкилхидроксиламин или техните присъединителни соли, в разтворител, като например, етанол, с цел да се получи съединение с обща формула /Iб/, в която R₃ означава хидроксииминоалкилиденил или алкоксииминоалкилиденил, и когато R₃ означава хидроксииминометилиденил или алкоксииминометилиденил, водата или алкохола незадължително се отстраняват съгласно метод P₁/б/, за да се получи съединение с обща формула /Iб/, в която R₃ означава циано група;

б/ взаимодействува, когато R₃ означава формил съгласно метод P₃/а, б, в, г/, при което се получава съединение с обща формула /Iб/, в която R₃ означава метил или халогеналкил или халогеналкилкарбонил или халогеналкилтиокарбонилна група; или

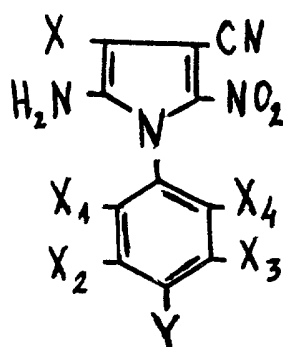
в/ взаимодействува, когато R_3 означава формил, с реагент на Гринярд, подбран от: алкил халогенид или алкиллитий, при което се получава карбинол, последвано от етап на обезводняване, при което се получава съединение, в което R_3 означава алкенил, след което полученото съединение се редуцира, за да се получи съединение с обща формула /16/, в която R_3 означава алкил, последвано незадължително от етап на отстраняване на защитата.

P₆. Метод за получаване на съединения с обща формула



XXXIV

полезни като междинни съединения, в които X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в метод едно, а R_3 означава амино, алкиламино, диалкиламино, арилалкиламино, аминок арбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, алкоксикарбониламино, халогеналкоксикарбониламино, алкилиденимино, бензилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, алкилтиоалкилиденимино или азидо, където съединение с обща формула



XXX

в която аминогрупата е защитена по подходящ начин, се редуцира, за да

се получат съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава амино, като споменатите съединения взаимодействуват

а/ с подходящи алкилиращи вещества в органични разтворители, като моно- или двузаместените аминогрупи се получават в зависимост от стехиометричното отношение, или реакционните условия, или като се превърне аминогрупата в алкоксиалкилиденимино, последвано от редукция, с цел да се получат съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкиламино, диалкиламино или арилалкиламино;

б/ с фосген, последвано от амоняк, при което се получават съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава аминокарбониламино;

в/ с кисели алкил хлориди или кисели халогеналкил хлориди или кисели арил хлориди или техни анхидриди, незадължително в присъствие на разтворител и/или органични киселини като акцептори, при което се получава съединение с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино или арилкарбониламино;

г/ с алкил или халогеналкилсулфонил халогениди или техни анхидриди при подходящи условия, за да се получат съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкилсулфониламино или халогеналкилсулфониламино;

д/ с алкил или арил изоцианати съгласно известните методи, за да се получат съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава /алкиламино или ариламино/карбониламино;

е/ с алкилхлорформиат или халогеналкилхлорформиат съгласно познатите методи, при което се получават съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкоксикарбониламино или халогеналкоксикарбониламино;

ж/ с алкил или арил алдехид съгласно познатите методи, за да се получат съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава ал-

килиденимино или бензилиденимино;

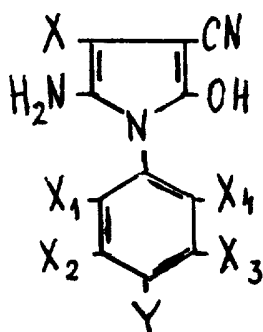
з/ с алкилортоестер, при което се получава съединение с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкоксиалкилиденимино;

и/ с **N,N**-диалкилформамид или диалкилацеталното му производно, при което се получават съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава диалкиламиноалкилиденимино;

к/ с три/алкилтио/метан в органичен разтворител, при което се получават съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкилтиоалкилиденимино; или

л/ с *p*-толуолсулфонил азид съгласно познатите методи или чрез превръщане в diaзониева сол, последвано от редукция до хидразинова група, последвано от обработване с азотна киселина, при което се получава съединение с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава азидо-група, след което, ако това е необходимо, се отстранява защитата.

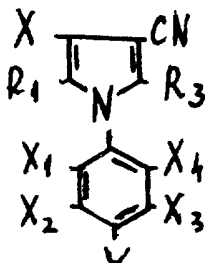
P₇. Метод за получаване на съединение с обща формула /Iб/, в която X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в метод едно, а R_3 означава цианато, алкокси или халогеналкокси, където съединение с обща формула



XXXI

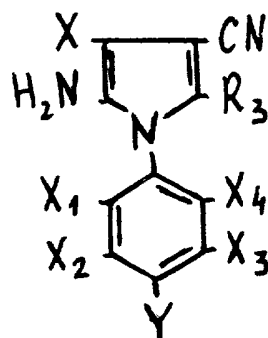
в която групите amino, циано и X са незадължително защитени по подходящ начин, взаимодействува съгласно метод **P₂**/а/, /б/ и /в/, при което се получава съединение с обща формула /Iб/, в която R_3 означава цианато, алкокси или халогеналкокси.

P₈. Метод за получаване на съединения с обща формула



Iв

в която X , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени в метод едно, а R_1 означава водород, халоген, тиоцианато, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио, хетероарилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил, хетероарилсулфонил, незадължително заместен фенил или хетероарил, алкилкарбонил, алкиламино, диалкиламино, арилалкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфонил-амино, халогеналкилсулфонил-амино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, алкоксикарбониламино, халогеналкоксикарбониламино, алкилиденимино, бензилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, алкилтиоалкилиденимино, азидо, бис/алкилтио или арилтио/метил, формил, халогеналкилкарбонил, халогеналкилтиокарбонил, халогеналкил или алкил, където съединение с обща формула Ib/ или XXXIV.



Ib/ или XXXIV,

се получава съгласно методите P_4 до P_7 , в които ^{на}амино групата се ^{отстранява} ~~за~~ защита след, защитата на групите X , R_3 или циано, ако е необходимо.

а/ взаимодействува с диазотиращо вещество, за предпочитане с алкил нитрит, в инертен разтворител, при което се получава съединение с обща формула /Ib/, в която R_1 означава водород,

б/ взаимодействува с диазотиращо вещество, за предпочитане с алкил нитрит, в присъствие на халоген като донор, при което се получава съединение с обща формула /Ib/, в която R_1 означава халоген, след което незадължително споменатото съединение взаимодействува с реа-

агент на Гринярд или литиево производно, последвано от взаимодействие с алифатен киселинен хлорид или негов анхидрид, с цел превръщане в съединение с обща формула /Iв/, в която R_1 означава алкилкарбонил или взаимодействие на споменатото съединение съгласно метод P_4 /а/, при което се получават съединения с обща формула /Iв/, в която R_1 означава фенил или хетероарил;

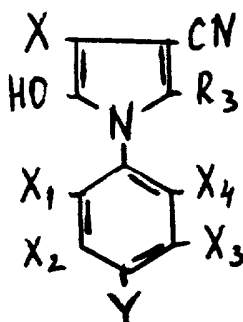
в/ взаимодействува с диазотиращо вещество, за предпочитане с алкил нитрит, в присъствие на $/SCN/_2$ или дисулфид в разтворител, такъв като, хлороформ, при което се получават съединения с обща формула /Iв/, в която R_1 означава тиоцианато, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетероарилтио, след което незадължително, полученото съединение се окислява съгласно метод P_1 /г/, при което се получава съединение с обща формула /Iв/, в която R_1 означава алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил или хетероарилсулфонил;

г/ взаимодействува съгласно метод P_6 /а до ж/, при което се получават съединения с обща формула /Iв/, в която R_1 означава алкиламино, диалкиламино, арилалкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, алкоксикарбониламино, халогеналкоксикарбониламино, алкилиденимино, бензилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, алкилтиоалкилиденимино или азидо, или

д/ взаимодействува с натриев нитрит и формалдоксим, меден сулфат и HCl съгласно познатите методи, при което се получават съединения с обща формула /Iв/, в която R_1 означава формил, след това незадължително /1/ взаимодействува с алкил Гринярдов реагент и последователно окисляване до превръщане на полученото съединение в съединение с обща формула /Iв/, в която R_1 означава алкилкарбонил, /2/ взаимодействие

съгласно метод P₅, така, че да се получи съединение с обща формула /Iв/, в която R₁ означава хидроксииминоалкилиденил, алкоксииминоалкилиденил или циано или /3/ взаимодействува съгласно метод P₃ /а-г/, при което се получава съединение с обща формула /Iв/, в която R₁ означава халогеналкилкарбонил, халогеналкилтиокарбонил, халогеналкил или алкил, последвано, ако е необходимо, от отстраняване на защитата, или гореспоменатото съединение, в което R₁ означава формил, се превръща съгласно стандартните методи в съединение с обща формула /Iв/, в която R₁ означава бис/алкилтио или арилтио/метил.

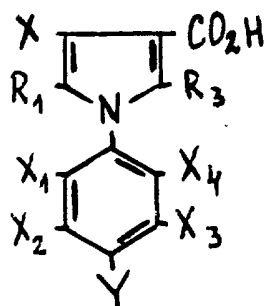
P₉. Метод за получаване на съединения с обща формула /Iв/, в която X, R₃, X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат същите значения, дадени в метод едно, а R₁ означава цианато, алкокси или халогеналкокси, където съединение с обща формула



XXXII

в която X, циано или R₃ незадължително са защитени по познатите начини, взаимодействува съгласно метод P₂/а, б, в/, при което се получава съединение с обща формула /Iв/, в която R₁ означава цианато, алкокси или халогеналкокси, последвано незадължително от етап на отстраняване на защитата.

P₁₀. Метод за получаване на съединения с обща формула /Iг/, в която X, R₁, R₃, X₁, X₂, X₃, X₄, и Y имат значенията, дадени в метод едно, а R₂ означава CHO, където съединение с обща формула /Iв/ се обработва с редуктор, за предпочитане с диизобутилалуминиев хидрид, в разтворител, при което се получава съединение, в което R₂ означава CHO, като споменатото съединение незадължително се окислява съгласно познатите методи, при което се получава съответното съединение с обща формула



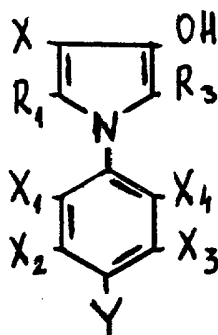
XXXV

P₁₁• Метод за получаване на съединения с обща формула /I/, в която R₁, X, R₃, X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат същите значения, както в метод едно, а R₂ означава хидроксииминоалкилиденил, алкоксииминоалкилиденил, халогеналкилкарбонил, халогеналкилтиокарбонил, алкил, халогеналкил, бис/алкилтио или арилтио/метил или циано, където съединение с обща формула /I/, в която R₂ означава CHO, след като незадължително бъде защитена X, R₁ или R₃, ако това е необходимо, съгласно известните за целта методи, взаимодействува съгласно метод P₃ /а, б, в, г/, P₅ /а, б/ или P₈ /д/, последвано, ако е необходимо, от етап на отстраняване на защитата.

P₁₂• Метод за получаване на съединения с обща формула /I/, в която X, R₁, R₃, X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат същите значения, както в метод едно, а R₂ означава амино, алкиламино, диалкиламино, аралкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, алкоксикарбониламино, халогеналкоксикарбониламино, алкилиденимино, бензилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, алкилтиоалкилиденимино, азидо, водород, халоген, тиоцианато, алкилтио, халогеналкилтио, алкенитио, халогеналкенилтио, фенилтио, хетероарилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил, хетероарилсулфонил, незадължително заместен фенил или хетероарил или трифлуорметил, където съединение с обща формула /XXXV/, след извършване на незадължителна защита на X, R₁ или R₃ съгласно познатите методи,

ако е необходимо, взаимодействува при условията на реакцията на пре-
группиране съгласно Курциус, например, чрез превръщане в киселинен хло-
рид, последвано от реакция с азид на алкален метал, или с дифенилфос-
форил азид в присъствие на органична база, като например, триетиламин
в алкохол като разтворител, при което се получава карбамат, който след
това може да се хидролизира, за да се получи съответното съединение,
в което R_2 означава amino и което след това незадължително взаимодей-
ствува съгласно метод $P_6/a-l/$ или $P_8/a-v/$, след това когато R_2 оз-
начава халоген, незадължително полученото съединение може да реагира
съгласно метод $P_4/a/$, последвано от етап на отстраняване на защитата,
ако това е необходимо.

P_{13} . Метод за получаване на съединения с обща формула /I/, в която
 X , R_1 , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат значенията, дадени в метод едно,
а R_2 означава цианато, алкокси или халогеналкокси, където съединение
с обща формула

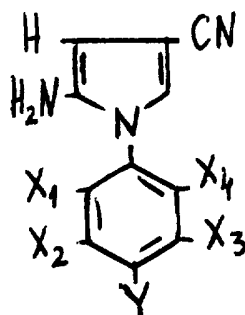


XXXVI

след незадължителна защита на X , R_1 , или R_3 , ако това е необходимо,
взаимодействува съгласно метод P_7 , последвано от етап на отстранява-
не на защитата при необходимост.

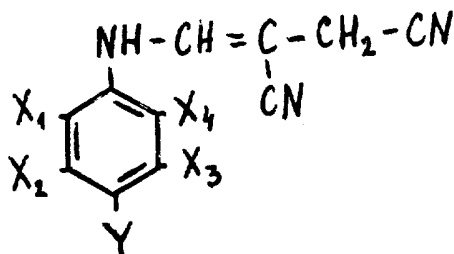
P_{14} . Метод за получаване на съединения с общи формули /XXVIII/,
/XXXI/, /XXXVI/ и /XXXVII/ съгласно методите P_2 , P_7 , P_{10} или P_{13} ,
където съответното халогенирано съединение съгласно методите $P_1/a/$,
 $P_4/a/$, $P_8/b/$ или P_{12} , след защита на аминогрупата, ако фигурира във
формулата, се превръща в реагент на Гринярд или литиево производно,
последвано от взаимодействие с триалкил борат и окисление по позна-
тите методи, последвано при необходимост от отстраняване на защитата.

P₁₅. Метод за получаване на съединение с обща формула



III

в която X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, дадени във формула /I/, където производно съединение на дицианопропилен с обща формула



IV

взаимодейства с вещество с основен характер.

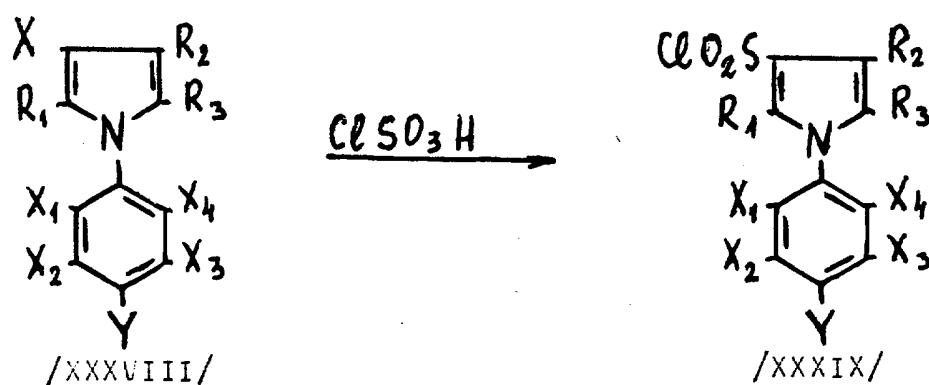
P₁₆. Изобретението се отнася и до съединения с общи формули /III/ и /XXVIII/ до /XXXVII/, в които заместителите имат същите значения, както в предишните методи, и са особено полезни като междинни съединения за получаване на съединения с обща формула /I/, съгласно методите P₁ до P₁₅.

ДРУГИ МЕТОДИ

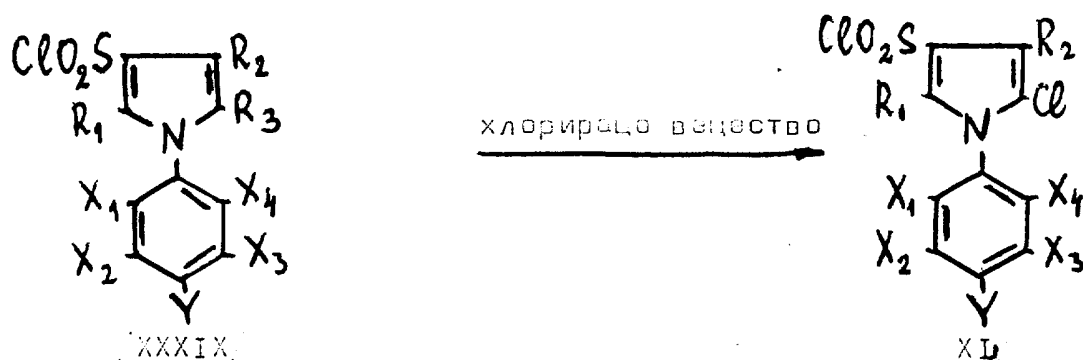
Съединения с обща формула /I/, в която X означава перхалогеналкилтио се получават допълнително съгласно следните методи на хлорсулфониране, редукция до дисулфид и накрая редукция, водеща до образуването на свободни радикали. Методът се провежда както следва:

A/ Съединения с обща формула /XXXIX/ /виж по-долу/, в която R_1 , R_2 , R_3 , Y , X_1 , X_2 , X_3 , и X_4 имат значенията, дадени в обща формула /I/, могат да се получат от съединения с обща формула /XXXVIII/ /виж по-долу/, в която X означава водород, чрез третиране с хлорсулфоновна киселина или в чист вид или в присъствие на органичен разтворител, като например, хлороформ, дихлорметан, тетрахлорметан или диметил-

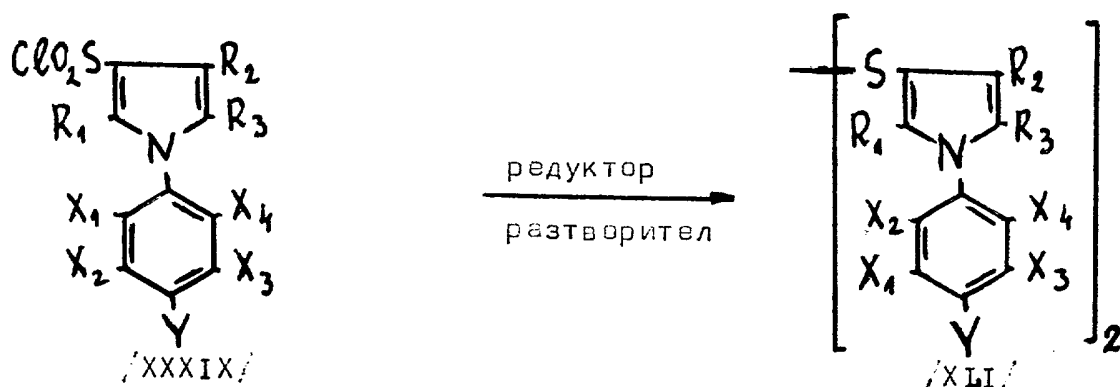
- формамид при температура на реакционната смес от 0°C до 150°C .
Един специфичен пример представлява получаването на съединение с обща формула /XXXIX/ /виж по-долу/, в която R_1 означава amino, алкилкарбониламино или халогеналкилкарбониламино, R_2 означава циано, и R_3 означава водород, от съединения с обща формула /XXXVIII/, в която R_1 означава amino, алкилкарбониламино или халогеналкилкарбониламино, R_2 означава циано, R_3 означава водород и X означава водород, чрез обработване с хлорсулфонова киселина. Една типична реакция на хлорсулфониране на ароматно съединение се описва в /32/.



Съединения с обща формула /XI/ /виж по-долу/, в която R_1 , R_2 , Y, X_1 , X_2 , X_3 , и X_4 имат същите значения, дадени във формула /I/, се получават от съединения с обща формула /XXXIX/, в която R_3 означава водород, чрез третиране с хлориращо вещество, като например с хлор, N-хлорсукцинамид или сулфурил хлорид, в органичен разтворител, като например, диетилов етер, ацетонитрил или дихлорметан при температура на реакционната среда от -70°C до 25°C . Един по-специфичен пример е получаването на съединение с обща формула /XI/, в която R_1 означава amino, алкиламида или халогеналкиламида и R_2 означава циано, чрез третиране на съединение с обща формула /XXXIX/, в която R_1 означава amino, алкилкарбониламино, или халогеналкилкарбониламино и R_2 означава циано, а R_3 означава водород, със сулфурил хлорид в диетилов етер при температура -40°C .



Б/ Съединения с обща формула /XLI/ /виж по-долу/, в която R_1 , R_2 , Y , X_1 , X_2 , X_3 и X_4 имат значенията, дадени във формула /I/, се получават от съединения с обща формула /XXXIX/ чрез обработване с редутор, като например, трифенилфосфин, в присъствие на органичен разтворител, като например, тетраhydroфуран, толуол или дихлорметан, при температура на реакционната среда от 0°C до 110°C . Един по-специфичен пример е получаване на съединение с обща формула /XLI/, в която R_1 означава водород, amino, алкилкарбониламино или халогеналкилкарбониламино, R_2 означава циано и R_3 означава водород или хлор, от съединение с обща формула /XXXIX/, в която R_1 означава водород, amino, алкилкарбониламино или халогеналкилкарбониламино, R_2 означава циано, R_3 означава водород или хлор, чрез третиране с трифенилфосфин в тетраhydroфуран при 25°C . Пример за редукция на толуол до р-толилдисулфид е описан в /33/.



В/ Съединения с обща формула /I/, в която R_1 , R_2 , Y , X_1 , X_2 , X_3 и X_4 имат същите значения, дадени във формула /I/, а X означава перхалогеналкилтио група, R_6S , в която R_6 означава CFR_7R_8 , а R_7 означава флуор, хлор или бром и R_8 означава флуор, хлор бром или перфлуорал-

килна група, се получават чрез взаимодействие на съединение с обща формула /XLI/ с перхалогеналкан с обща формула /XLII/, $ZCFR_7R_8$, в която **Z** означава хлор, бром или йод, R_7 означава флуор, хлор или бром и R_8 означава флуор, хлор, бром или групата перфлуоралкил и с редуктор, който съдействува за образуване на свободния радикал CFR_7R_8 от радикала $ZCFR_7R_8$, за предпочитане избран от групата метали, включваща: цинк, кадмий, алуминий, магнезий, или съединение с окис на сярата, например, дитионити или хидроксиметилсулфинати. Металният дитионит, например, дитионит на алкален или алкалоземен метал съответствува на общата формула /XLIII/, M_n/S_2O_4 , в която n е 1 или 2, в зависимост от валентността на метала, означен с M . Когато се използва дитионит с обща формула /XLIII/ или хидроксиметилсулфинат, тогава трябва да се прибави база, например избрана от групата, състояща се от: алкален хидроокис, алкалоземен хидроокис, амоняк, триетилбензиламин, или соли на слаби киселини, като например, двунатриев фосфат, натриев метаби сулфит, натриев хидрогенсулфит или натриев борат. Реакцията обикновено се извършва в среда от разтворител /който разтвъря дитионита или хидроксиметилсулфината и съединението с обща формула /XLII/, $ZCFR_7R_8$ /, като например, ацетонитрил, формамид, диметилформамид, диметилацетамид, хексаметилфосфорамид, **N**-метилпиролидон, диметилсулфоокис или сулфолан, при температура на реакцията от 20°C до 85°C. Алкалният дитионит може да се прибави към реакционната смес като наситен разтвор във вода или формамид. Възможно е също дитионитът да се прибави като твърдо вещество. Когато се работи с газ, който е само много слабо разтворим в реакционния разтворител, налягането над реакционната смес може да се увеличи, например, от 1 до 50 атмосфери. Един по-специален пример представлява получаването на съединение с обща формула /I/, в която R_1 означава водород, аминок, алкилкарбониламино или халогеналкилкарбониламино, R_2 означава циано, R_3 означава водород или хлор и X означава перхалогеналкилтио група, R_6S , в която R_6 означава CFR_7R_8 , а R_7 означава

ТАБЛИЦА 1
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
 ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА I, В КОЯТО R_2 ОЗНАЧАВА CN
 /ПНС/

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ПНС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
1.	H	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
2.	H	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
3.	H	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
4.	H	SCF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
5.	H	SO ₂ CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
6.	H	SO ₂ CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
7.	H	SCF ₃	I	Cl	H	CF ₃	H	Cl
8.	H	SO ₂ CF ₃	I	Cl	H	CF ₃	H	Cl
9.	H	SO ₂ CF ₃	Y	Cl	H	CF ₃	H	Cl
10.	H	SCF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
11.	H	SO ₂ CF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
12.	H	SO ₂ CF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
13.	H	SCF ₃	CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
14.	H	SO ₂ CF ₃	CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN R²=CN

ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПОРОДНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R² ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS

ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ННО-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
15.	H	SO ₂ CF ₃	CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
16.	H	SCF ₃	OCH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
17.	H	SOCF ₃	OCH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
18.	H	SO ₂ CF ₃	OCH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
19.	H	SCF ₃	OCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
20.	H	SOCF ₃	OCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
21.	H	SO ₂ CF ₃	OCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
22.	H	SCF ₃	OCF ₂ Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
23.	H	SOCF ₃	OCF ₂ Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
24.	H	SO ₂ CF ₃	OCF ₂ Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
25.	H	SCF ₃	OCF ₂ H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
26.	H	SOCF ₃	OCF ₂ H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
27.	H	SO ₂ CF ₃	OCF ₂ H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
28.	H	SCF ₃	CHO	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
 ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R_2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS
 ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
29.	H	SO ₂ CF ₃	CHO	Cl	H	CF ₃	H	Cl
30.	H	SO ₂ CF ₃	CHO	Cl	H	CF ₃	H	Cl
31.	H	SCF ₃	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
32.	H	SO ₂ CF ₃	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
33.	H	SO ₂ CF ₃	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
34.	H	SO ₂ CF ₃	SCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
35.	H	SO ₂ CF ₃	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
36.	H	SCF ₃	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
37.	H	SO ₂ CF ₃	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
38.	H	SCF ₃	COCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
39.	H	SO ₂ CF ₃	COCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
40.	H	SO ₂ CF ₃	COCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
41.	H	SO ₂ CF ₃	N(CH ₃) ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
42.	H	SO ₂ CF ₃	N(CH ₃) ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(D), WHEREIN $R^2=CN$

ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R_2 ОЗНАЧАВА CN /ПНС/

SUBSTITUENT GROUPS

ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No ПНС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
43.	H	SCF ₃	C≡CH	Cl	H	CF ₃	H	Cl
44.	H	SOCF ₃	CH ₂ C≡CH	Cl	H	CF ₃	H	Cl
45.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
46.	NH ₂	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
47.	NH ₂	SOCF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
48.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
49.	CH ₃ CONH	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
50.	CH ₃ CONH	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
51.	CH ₃ CONH	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
52.	Cl	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
53.	Cl	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
54.	Cl	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
55.	F	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
56.	F	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R_2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
57.	F	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
58.	I	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
59.	I	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
60.	I	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
61.	CF ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
62.	CF ₃	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
63.	CF ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
64.	CH ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
65.	CH ₃	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
66.	CH ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
67.	OCH ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
68.	OCH ₃	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
69.	OCH ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
70.	OCF ₂ Cl	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
 ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R^2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
71.	OCF ₂ Cl	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
72.	OCF ₂ Cl	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
73.	OCF ₂ H	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
74.	OCF ₂ H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
75.	OCF ₂ H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
76.	CN	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
77.	CN	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
78.	CN	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
79.	N ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
80.	N ₃	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
81.	N ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
82.	phenyl	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
83.	phenyl	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
84.	phenyl	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN R²=CN
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R₂ ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
85.	1-pyrrolyl	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
86.	1-pyrrolyl	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
87.	1-pyrrolyl	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
88.	SCH ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
89.	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl	
90.	SCH ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
91.	SO ₂ CF ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
92.	SO ₂ CF ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
93.	C≡CH	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
94.	C≡CH	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
95.	C≡CH	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
96.	SCF ₃	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
97.	SCF ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
98.	SCF ₃	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R^2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТНИТЕЛИ

RPC-No. ПРС - №	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
99.	H	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
100.	H	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
101.	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
102.	NH ₂	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
103.	NH ₂	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
104.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
105.	Cl	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
106.	Cl	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
107.	Cl	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
108.	F	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
109.	F	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
110.	F	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
111.	Br	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
112.	Br	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN R²=CNПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R₂ ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
113. 	Br	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
114.	CF ₃	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
115.	CF ₃	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
116.	CF ₃	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
117.	CN	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
118.	CN	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
119.	CN	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
120.	Br	SCF ₃	SCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
121.	NH ₂	SCF ₃	SCF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
122.	Cl	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
123.	Cl	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
124.	Cl	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
125.	Br	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
126.	Br	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN R²=CN
 ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R₂ ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS

ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
127.	Br	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
128.	CF ₃	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
129.	CF ₃	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
130.	CF ₃	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
131.	CN	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
132.	CN	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
133.	CN	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
134.	NH ₂	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
135.	NH ₂	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
136.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
137.	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
138.	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
139.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
140.	H	SCF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
 ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНАТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R^2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS
 ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
141.	H	SOCF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
142.	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
143.	NH ₂	SCF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
144.	NH ₂	SOCF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
145.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
146.	NH ₂	SCF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
147.	NH ₂	SOCF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
148.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
149.	H	SCF ₃	F	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
150.	H	SOCF ₃	F	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
151.	H	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
152.	H	SCF ₃	CN	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
153.	H	SOCF ₃	CN	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
154.	H	SO ₂ CF ₃	CN	Cl	H	OCF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN R²=CN

ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R₂ ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
155.	Cl	SCF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
156.	Cl	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
157.	Cl	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
158.	Cl	SCF ₃	F	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
159.	Cl	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	OCF ₃	H	Cl
160.	Cl	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	OCF ₃	H	H
161.	NH ₂	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
162.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
163.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
164.	NH ₂	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
165.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
166.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
167.	NH ₂	SCF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	H
168.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	H

ТАБЛИЦА 1
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R_2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
169.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	H
170.	H	SCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
171.	H	SOCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
172.	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H
173.	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
174.	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
175.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	H
176.	H	SCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	H
177.	H	SOCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	H
178.	H	SO ₂ CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	H
179.	NH ₂	SCF ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
180.	NH ₂	SOCF ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
181.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
182.	NH ₂	SCF ₃	SCF ₃	H	H	CF ₃	H	H

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$

ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R_2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
183.	NH ₂	SCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
184.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
185.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
186.	NH ₂	SCF ₃	Br	H	H	CF ₃	H	H
187.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Br	H	H	CF ₃	H	H
188.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Br	H	H	CF ₃	H	H
189.	H	SCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
190.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
191.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
192.	H	SCF ₃	F	H	H	CF ₃	H	H
193.	H	SO ₂ CF ₃	F	H	H	CF ₃	H	H
194.	H	SO ₂ CF ₃	F	H	H	CF ₃	H	H
195.	H	SCF ₃	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H
196.	H	SO ₂ CF ₃	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
 ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R_2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS
 ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
197.	H	SO ₂ CF ₃	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H
198.	Cl	SCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
199.	Cl	SOCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
200.	Cl	SO ₂ CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H
201.	Br	SCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	Cl
202.	Br	SOCF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	Cl
203.	Br	SO ₂ CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	Cl
204.	NH ₂	SCF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
205.	NH ₂	SOCF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
206.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
207.	H	SCF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
208.	H	SOCF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
209.	H	SO ₂ CF ₃	H	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
210.	H	SCF ₃	Cl	CH ₃	H	Br	H	CH ₃

ТАБЛИЦА 1
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN R²=CN

ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R₂ ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
211.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
212.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	CH ₃	H	Br	H	CH ₃
213.	NH ₂	SCF ₃	H	Cl	H	Cl	H	Cl
214.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	Cl	H	Cl
215.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	Cl	H	Cl
216.	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	Cl
217.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	Cl
218.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	Cl
219.	NH ₂	SCF ₃	H	Cl	H	Cl	H	H
220.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	Cl	H	H
221.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	H	Cl	H	Cl	H	H
222.	NH ₂	SCF ₃	SCF ₃	Cl	H	Cl	H	H
223.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H
224.	NH ₂	SCF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H

ТАБЛИЦА 1
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$

ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R_2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
225.	NH ₂	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H
226.	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H
227.	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H
228.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	Cl	H	H
229.	NH ₂	SCF ₃	H	H	H	Cl	H	H
230.	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Br
231.	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Br
232.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Br
233.	H	SCF ₃	Cl	F	H	CF ₃	H	F
234.	H	SOCF ₃	Cl	F	H	CF ₃	H	F
235.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	F	H	CF ₃	H	F
236.	H	SCF ₃	Cl	F	F	CF ₃	F	F
237.	H	SOCF ₃	Cl	F	F	CF ₃	F	F
238.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	F	F	CF ₃	F	F

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$

ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R_2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS

ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
239.	H	SCF ₃	Br	F	F	CF ₃	F	F
240.	H	SOCF ₃	Br	F	F	CF ₃	F	F
241.	H	SO ₂ CF ₃	Br	F	F	CF ₃	F	F
242.	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	SCF ₃	H	Cl
243.	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	SCF ₃	H	Cl
244.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	SCF ₃	H	Cl
245.	H	SCF ₃	Cl	Cl	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl
246.	H	SOCF ₃	Cl	Cl	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl
247.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl	H	SO ₂ CF ₃	H	Cl
248.	NH ₂	SCCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
249.	NH ₂	SOCCL ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
250.	NH ₂	SO ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
251.	NH ₂	SCCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
252.	NH ₂	SOCCL ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$

ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R_2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	ЗАМЕСТИТЕЛИ			
				X ¹	X ²	Y	X ³ X ⁴
253.	NH ₂	SO ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H Cl
254.	NH ₂	SCCl ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H Cl
255.	NH ₂	SOCCL ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H Cl
256.	NH ₂	SO ₂ CCl ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H Cl
257.	H	SCCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H Cl
258.	H	SOCCL ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H Cl
259.	H	SO ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H Cl
260.	H	SCCl ₂ F	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H Cl
261.	H	SOCCL ₂ F	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H Cl
262.	H	SO ₂ CCl ₂ F	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H Cl
263.	H	SCCl ₂ F	CN	Cl	H	CF ₃	H Cl
264.	H	SOCCL ₂ F	CN	Cl	H	CF ₃	H Cl
265.	H	SO ₂ CCl ₂ F	CN	Cl	H	CF ₃	H Cl
266.	CN	SCCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H Cl

ТАБЛИЦА 1

TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
 ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R_2 ОЗНАЧАВА CN

SUBSTITUENT GROUPS
 ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
267.	CN	SOCCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
268.	CN	SO ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
269.	NH ₂	SCClF ₂	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
270.	NH ₂	SOCClF ₂	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
271.	NH ₂	SO ₂ CClF ₂	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
272.	NH ₂	SCClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
273.	NH ₂	SOCClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
274.	NH ₂	SO ₂ CClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
275.	H	SCClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
276.	H	SOCClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
277.	H	SO ₂ CClF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
278.	H	SCClF ₂	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
279.	H	SOCClF ₂	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
280.	H	SO ₂ CClF ₂	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА I
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN R²=CN
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО R₂ = CN

SUBSTITUENT GROUPS

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	ЗАМЕСТИТЕЛИ X ²	Y	X ³	X ⁴
281.	F	SCClF ₂	F	Cl	CF ₃	H	Cl
282.	F	SOCClF ₂	F	Cl	CF ₃	H	Cl
283.	F	SO ₂ CClF ₂	F	Cl	CF ₃	H	Cl
284.	Br	SCClF ₂	SO ₂ CH ₃	Cl	CF ₃	H	Cl
285.	Br	SOCClF ₂	SO ₂ CH ₃	Cl	CF ₃	H	Cl
286.	Br	SO ₂ CClF ₂	SO ₂ CH ₃	Cl	CF ₃	H	Cl
287.	NH ₂	SCN	H	Cl	CF ₃	H	Cl
288	NH ₂	SCH ₃	H	Cl	CF ₃	H	Cl
289.	NH ₂	SOCH ₃	H	Cl	CF ₃	H	Cl
290.	NH ₂	SO ₂ CH ₃	H	Cl	CF ₃	H	Cl
291.	NH ₂	SCH ₃	Cl	Cl	CF ₃	H	Cl
292.	NH ₂	SOCH ₃	Cl	Cl	CF ₃	H	Cl
293.	NH ₂	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	CF ₃	H	Cl
294.	NH ₂	SCH ₃	F	Cl	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА I
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R_2=CN$
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО $R_2=CN$

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
295.	NH ₂	SOCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
296.	NH ₂	SO ₂ CH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
297.	NH ₂	SCH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
298.	NH ₂	SOCH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
299.	NH ₂	SO ₂ CH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
300.	H	SCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
301.	H	SOCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
302.	H	SO ₂ CH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
303.	H	SCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
304.	H	SOCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
305.	H	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
306.	H	SCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
307.	H	SOCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
308.	H	SO ₂ CH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА I
TABLE I

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(D), WHEREIN $R^2=CN$
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО $R_2=CN$

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
309.	Cl	SCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
310.	Cl	SOCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
311.	Cl	SO ₂ CH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
312.	Cl	SCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
313.	Cl	SOCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
314.	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
315.	Cl	SCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
316.	Cl	SOCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
317.	Cl	SO ₂ CH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
318.	Cl	SCH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
319.	Cl	SOCH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
320.	Cl	SO ₂ CH ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
321.	F	SCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
322.	F	SOCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА I
TABLE I

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО $R_2=CN$

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
323.	F	SO ₂ CH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
324.	F	SCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
325.	F	SOCH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
326.	F	SO ₂ CH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
327.	F	SCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
328.	F	SOCH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
329.	F	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
330.	NH ₂	SCF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
331.	NH ₂	SOCF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
332.	NH ₂	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
333.	NH ₂	SCF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
334.	NH ₂	SOCF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
335.	NH ₂	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
336.	NH ₂	SCF ₂ CCl ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА I
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО $R_2=CN$

SUBSTITUENT GROUPS

RPC-No. ПРС-№	R ¹	X	R ³	ЗАМЕСТИТЕЛИ			
				X ¹	X ²	Y	X ³ X ⁴
337.	NH ₂	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H Cl
338.	NH ₂	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	F	Cl	H	CF ₃	H Cl
339.	H	SCF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H Cl
340.	H	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H Cl
341.	H	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H Cl
342.	H	SCF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H Cl
343.	H	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H Cl
344.	H	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H Cl
345.	F	SCF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H Cl
346.	F	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H Cl
347.	F	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	H	Cl	H	CF ₃	H Cl
348.	F	SCF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H Cl
349.	F	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H Cl
350.	F	SO ₂ CF ₂ CCl ₂ F	Cl	Cl	H	CF ₃	H Cl

ТАБЛИЦА I
TABLE I

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ПРС/, С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО $R_2=CN$

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No ПРС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
351.	H	SCF ₂ CHF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
352.	H	SOCF ₂ CHF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
353.	H	SO ₂ CF ₂ CHF ₂	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
354.	H	SC ₆ F ₅	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
355.	H	SOC ₆ F ₅	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
356.	H	SO ₂ C ₆ F ₅	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
357.	H	OCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
358.	H	OCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
359.	F	OCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
360.	F	OCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
361.	F	OCF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
362.	Cl	OCF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
363.	Cl	OCF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
364.	Cl	OCF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА I
TABLE 1

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО $R_2=CN$

SUBSTITUENT GROUPS

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
365.	H	OCF ₂ H	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
366.	H	OCF ₂ H	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
367.	NH ₂	C(-O)CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
368.	NH ₂	C(-S)CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
369.	NH ₂	C(-O)CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
370.	NH ₂	C(-S)CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
371.	NH ₂	C(-O)CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
372.	NH ₂	C(-S)CF ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	Cl
373.	H	C(-O)CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
374.	H	C(-S)CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
375.	H	C(-O)CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
376.	H	C(-S)CF ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	Cl
377.	H	C(-O)CF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
378.	H	C(-S)CF ₃	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl

ТАБЛИЦА I
TABLE I

REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF FORMULA(I), WHEREIN $R^2=CN$
ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО $R_2=CN$

RPC-No. ППС-№	SUBSTITUENT GROUPS ЗАМЕСТИТЕЛИ							
	R ¹	X	R ³	X ¹	X ²	Y	X ³	X ⁴
379.	H	CF ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
380.	H	CF ₃	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
381.	H	SCCL ₂ F	H	Cl	H	Cl	H	OCH ₃
382.	H	SOCCL ₂ F	H	Cl	H	Cl	H	OCH ₃
383.	H	SCF ₃	H	H	H	Cl	H	OCH ₂ CH ₃
384.	H	SCF ₂ Cl	H	Cl	H	Cl	H	Br
385.	H	SOCF ₂ Cl	H	Cl	H	Cl	H	Br
386.	H	SCF ₃	H	H	H	Cl	H	Br
387.	H	SCF ₂ Cl	H	Cl	H	Cl	H	SCH ₃
388.	H	SCCL ₂ F	H	Cl	H	Cl	H	SCH ₃
389.	H	SCF ₃	H	Cl	H	Cl	H	SCH ₂ CH ₃

ТАБЛИЦА II

TABLE 2

OTHER REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF

FORMULA(I): WHEREIN, X^2 & $X^3=H$; X^1 & $X^4=Cl$; AND $Y=CF_3$

ДРУГИ ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА

ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО X_2 И $X_3=H$; X_1 И $X_4=Cl$; И $Y=CF_3$

SUBSTITUENT GROUPS

ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	R ²
390.	H	SCF ₃	Cl	H
391.	H	SOCF ₃	Cl	H
392.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	H
393.	H	SCF ₃	F	H
394.	H	SOCF ₃	F	H
395.	H	SO ₂ CF ₃	F	H
396.	H	SCF ₃	CN	H
397.	H	SOCF ₃	CN	H
398.	H	SO ₂ CF ₃	CN	H
399.	H	SCF ₃	CF ₃	H
400.	H	SOCF ₃	CF ₃	H
401.	H	SO ₂ CF ₃	CF ₃	H
402.	H	SCF ₃	SO ₂ CF ₃	H
403.	H	SOCF ₃	SO ₂ CF ₃	H
404.	H	SO ₂ CF ₃	SO ₂ CF ₃	H
405.	Cl	SCF ₃	Cl	H
406.	Cl	SOCF ₃	Cl	H
407.	Cl	SO ₂ CF ₃	Cl	H
408.	Cl	SCF ₃	F	H
409.	Cl	SOCF ₃	F	H

ТАБЛИЦА II

TABLE 2

OTHER REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF

FORMULA(I): WHEREIN, X^2 & $X^3=H$; X^1 & $X^4=Cl$; AND $Y=CF_3$

ДРУГИ ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/,
В КОЯТО X_2 И $X_3=H$, X_1 И $X_4=Cl$; И $Y=CF_3$

SUBSTITUENT GROUPS

RPC-No. ППС-№	R ¹	ЗАМЕСТИТЕЛИ		
		X	R ³	R ²
410.	Cl	SCF ₃	CN	H
411.	Cl	SOCF ₃	CN	H
412.	Cl	SO ₂ CF ₃	CN	H
413.	CN	SCF ₃	Cl	H
414.	CN	SOCF ₃	Cl	H
415.	CN	SO ₂ CF ₃	Cl	H
416.	CN	SCF ₃	F	H
417.	CN	SOCF ₃	F	H
418.	CN	SO ₂ CF ₃	F	H
419.	CN	SCF ₃	CF ₃	H
420.	CN	SOCF ₃	CF ₃	H
421.	CN	SO ₂ CF ₃	CF ₃	H
422.	F	SCF ₃	Cl	H
423.	F	SOCF ₃	Cl	H
424.	F	SO ₂ CF ₃	Cl	H
425.	H	SCF ₃	Cl	Cl
426.	H	SOCF ₃	Cl	Cl
427.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl
428.	H	SCF ₃	F	Cl
429.	H	SOCF ₃	F	Cl

ТАБЛИЦА II
TABLE 2

OTHER REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF

FORMULA(I): WHEREIN, X^2 & $X^3=H$; X^1 & $X^4=Cl$; AND $Y=CF_3$

ДРУГИ ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/ /ППС/,

В КОЯТО X_2 И $X_3=H$; X_1 И $X_4=Cl$; И $Y=CF_3$

SUBSTITUENT GROUPS

RPC-No. ППС-№	R ¹	ЗАМЕСТИТЕЛИ		
		X	R ³	R ²
430.	H	SO ₂ CF ₃	F	Cl
431.	H	SCF ₃	CN	Cl
432.	H	SOCF ₃	CN	Cl
433.	H	SO ₂ CF ₃	CN	Cl
434.	H	SCF ₃	CF ₃	Cl
435.	H	SOCF ₃	CF ₃	Cl
436.	H	SO ₂ CF ₃	CF ₃	Cl
437.	Cl	SCF ₃	Cl	Cl
438.	Cl	SOCF ₃	Cl	Cl
439.	Cl	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl
440.	Cl	SCF ₃	F	Cl
441.	Cl	SOCF ₃	F	Cl
442.	Cl	SO ₂ CF ₃	F	Cl
443.	Cl	SCF ₃	CN	Cl
444.	Cl	SOCF ₃	CN	Cl
445.	Cl	SO ₂ CF ₃	CN	Cl
446.	Cl	SCF ₃	CF ₃	Cl
447.	Cl	SOCF ₃	CF ₃	Cl
448.	Cl	SO ₂ CF ₃	CF ₃	Cl
449.	CN	SCF ₃	Cl	Cl

ТАБЛИЦА II
TABLE 2

OTHER REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF
FORMULA(I): WHEREIN, X^2 & $X^3=H$; X^1 & $X^4=Cl$; AND $Y=CF_3$
ДРУГИ ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/,
В КОЯТО X_2 И $X_3=H$; X_1 И $X_4=Cl$; И $Y=CF_3$

SUBSTITUENT GROUPS

RPC-No. ППС-№	ЗАМЕСТИТЕЛИ			
	R ¹	X	R ³	R ²
450.	CN	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl
451.	CN	SO ₂ CF ₃	Cl	Cl
452.	CN	SCF ₃	F	Cl
453.	CN	SO ₂ CF ₃	F	Cl
454.	CN	SO ₂ CF ₃	F	Cl
455.	CN	SCF ₃	CN	Cl
456.	CN	SO ₂ CF ₃	CN	Cl
457.	CN	SO ₂ CF ₃	CN	Cl
458.	CN	SCF ₃	CF ₃	Cl
459.	Cl	SO ₂ CF ₃	F	H
460.	CN	SO ₂ CF ₃	CF ₃	Cl
461.	CN	SO ₂ CF ₃	CF ₃	Cl
462.	H	SCF ₃	Cl	CF ₃
463.	H	SCF ₃	F	CF ₃
464.	H	SO ₂ CF ₃	F	CF ₃
465.	H	SO ₂ CF ₃	F	CF ₃
466.	H	SCF ₃	CN	CF ₃
467.	H	SO ₂ CF ₃	CN	CF ₃
468.	H	SO ₂ CF ₃	CN	CF ₃
469.	H	SCF ₃	Cl	CF ₃

ТАБЛИЦА II
TABLE 2

OTHER REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF
FORMULA(I): WHEREIN, X^2 & $X^3=H$; X^1 & $X^4=Cl$; AND $Y=CF_3$
ДРУГА ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/,
В КОЯТО X_2 И $X_3=H$; X_1 И $X_4=Cl$; И $Y=CF_3$

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	R ²
470.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	CF ₃
471.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	CF ₃
472.	H	SCF ₃	Cl	CH ₃
473.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	CH ₃
474.	H	SO ₂ CF ₃	Cl	CH ₃
475.	H	SCF ₃	F	CH ₃
476.	H	SO ₂ CF ₃	F	CH ₃
477.	H	SO ₂ CF ₃	F	CH ₃
478.	H	SCHF ₂	Cl	CN
479.	H	SOCHF ₂	Cl	CN
480.	H	SO ₂ CHF ₂	Cl	CN
481.	H	SCHF ₂	H	CN
482.	H	SOCHF ₂	H	CN
483.	H	SO ₂ CHF ₂	H	CN
484.	H	SO ₂ CHCl ₂	Cl	CN
485.	H	SOCHCl ₂	Cl	CN
486.	H	SOCHClF	Cl	CN
487.	H	SO ₂ CHClF	Cl	CN
488.	H	SCHF ₂	Cl	Cl
489.	H	SO ₂ CHF ₂	Cl	Cl

ТАБЛИЦА II

TABLE 2

OTHER REPRESENTATIVE PYRROLE COMPOUNDS(RPC) OF

FORMULA(I): WHEREIN, X^2 & $X^3=H$; X^1 & $X^4=Cl$; AND $Y=CF_3$

ДРУГИ ПРЕДСТАВИТЕЛИ НА ПИРОЛНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ /ППС/ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/,
В КОЯТО X_2 И $X_3=H$; X_1 И $X_4=Cl$; И $Y=CF_3$

⁴SUBSTITUENT GROUPS

ЗАМЕСТИТЕЛИ

RPC-No. ППС-№	R ¹	X	R ³	R ²
490.	H	SOCHF ₂	Br	CH ₃
491.	Cl	SO ₂ CHF ₂	Cl	CF ₃

Изобретението се илюстрира по-добре със следните примерни изпълнения.

Примерите от 1 до 22 илюстрират методите за синтез и физичните свойства на съединенията с инсектицидно действие /както и техните междинни съединения/, съгласно изобретението.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 1.

Разтвор на 910 мг /2,07 ммол/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметилтиопирол /получен съгласно примерно изпълнение 4/ и 492 мг 80% мета-хлорпероксибензоена киселина /394 мг, 2,28 ммол/ в 25 мл хлороформ се бъркат при температурата на околната среда в продължение на 1,5 часа и след това се нагреват с обратен хладник през цялата нощ. Прибавят се допълнително 45 мг /0,21 ммол/ м-хлорпероксибензоена киселина и се кипи с обратен хладник още 1 час. След това нагреването спира и реакционната смес се разрежда с дихлорметан и промива с ^{воден} разтвор на натриев бикарбонат. Органичният слой се суши над безводен магнезиев сулфат и концентрира при понижено налягане, при което се получава безцветен твърд остатък. Процедурата се повтаря с цел да се събере общо 950 мг продукт, който се хроматографира върху силикагел, елуира с 2:1 обем/обем дихлорметан-хексан. Първите фракции съдържат 310 мг /24%/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметилсулфонил-пирол /примерно изпълнение 1/ под формата на безцветно твърдо вещество. При прекристализация от хексан-етилацетат се получават 240 мг сулфон във вид на безцветни иглести кристали с т.топ. 198°C.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 2.

Хроматографията в края на примерно изпълнение 1 се продължава. Вторите фракции от тази хроматография дават 600 мг /48%/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметилсулфинилпирол /примерно изпълнение 2/ във вид на безцветно твърдо вещество. При прекристализация от толуол-хексан се получават 390 мг сулфоокис

като безцветен прах, т.топ. 152-154,5⁰С.

ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ ЗА И ЗБ.

Повтарят се примерни изпълнения 1 и 2 с 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметилтио-5-бромпирол като изходно съединение съгласно метода от примерно изпълнение 5. Съединението от примерно изпълнение 3А е 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметилсулфинил-5-бромпирол. Това съединение, получено съгласно метод, подобен на този от примерно изпълнение 2, има т.топ. около 123⁰С. Съединението от примерно изпълнение 3Б е 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметилсулфонил-5-бромпирол. Това съединение, получено по метод, подобен на този в примерно изпълнение 1, има т.топ. около 113⁰С.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 4.

Разтвор от 3 г /6,6 ммол/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол /получен съгласно метода, описан в примерно изпълнение 8/ в 50 мл сух тетраhydroфуран се бърка в азотна атмосфера и се прибавят 3,9 мл /3,4 г, 33 ммол/ трет.-бутил нитрит. След 30 минути реакционната смес се нагрява 1 час с обратен хладник. След това същата се концентрира при понижено налягане, при което се получават 3,69 г твърд остатък. Тази процедура се повтаря толкова пъти, докато се получат общо 4,07 г твърд остатък, който се хроматографира върху силикагел с 1:1 обем/обем дихлорметан-хексан като елюент, при което се получават 2,9 г /91%/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметилтиопирол /примерно изпълнение 4/ във вид на безцветно твърдо вещество. При прекристализация от хексан-етилацетат се получават 1,87 г от продукта във вид на безцветен прах, т.топ. около 137⁰С.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 5.

Към хетерогенна смес от 2,4 г /5,28 ммол/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол

/получен съгласно метода от примерно изпълнение 8/ в 40 мл бромформ в инертна атмосфера се прибавят 0,94 мл /820 мг, 7,92 ммол/ трет.-бутил нитрит. След 15-минутно разбъркване при температурата на околната среда, реакционната смес се концентрира при понижено налягане, при което се получават 3,9 г остатък. Последният се събира с продукта от предишната реакция, който представлява 300 мг от същото изходно пиролно съединение. Суровият продукт се пречиства чрез хроматография върху силикагел и елюира с 4:1 обем/обем хексан-дихлорметан. Получават се 1,72 г /56%/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол /примерно изпълнение 5/, който се прекристализира от хексан, за да се получат 780 мг безцветен твърд продукт с т.топене около 92°C.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 6.

Разтвор на 1,91 г /4,21 ммол/ от 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол /получен съгласно метода, описан в примерно изпълнение 8/, 77 мг /0,65 ммол/ 4-диметиламинопиридин и 20 мл пиридин в инертна атмосфера се охлажда при 0°C и се прибавят 1,01 мл /1,50 г, 7,14 ммол/ трифлуороцетен анхидрид. Сместа се разбърква при 0°C за 1 час и при 20°C за 4 часа, след което допълнително се прибавят 0,30 мл /2,1 ммол/ трифлуороцетен анхидрид. След 24-часово общо реакционно време, реакционната смес се разрежда с дихлорметан и се концентрира. Остатъкът се промива с воден разтвор на HCl, след това - с вода и се прекристализира от хексан-етил-ацетат, при което се получават 860 мг /37%/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-//трифлуорметил/карбониламино/-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол /примерно изпълнение 6/ под формата на твърд продукт с много бледо-зелен цвят и т.топ. около 190°C.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 7.

Смес от 1,50 г /3,3 ммол/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол /получен съгласно метода, описан в примерно изпълнение 8/, 0,10 г 4-диметиламинопиридин,

0,33 мл /0,32 г, 4,1 ммол/ пиридин, 0,31 мл /0,34 г, 4,3 ммол/ ацетил хлорид и 10 мл ацетонитрил се разбърква в продължение на 4 дни при 20°C и 1 ден при нагряване с обратен хладник. След това допълнително се прибавят 0,03 мл ацетилхлорид и нагряването с обратен хладник продължава още 1 ден, след което реакционната смес се охлажда, разрежда с дихлорметан и се разпределя последователно между 1N HCl и наситен воден разтвор на натриев бикарбонат. Органичният слой се суши над безводен магнезиев сулфат и изпарява, при което се получават 1,42 г твърд продукт с бежов цвят. След хроматография върху силикагел и елуиране с 4:1 обем/обем хексан-етил ацетат, прекристализация от етанол-вода, се получават 480 мг /29%/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-метилкарбониламино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол /примерно изпълнение 7/ като безцветни иглести кристали, т. топ. около 216°C.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 8.

Разтвор на 1,50 г /3,57 ммол/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-аминс-3-трифлуорметилтио-4-цианопирол /получен съгласно метода, описан в примерно изпълнение 13/ в 15 мл етилов етер се охлажда при разбъркване до -20°C в инертна среда и се прибавя на капки разтвор от 0,29 мл /0,48 г, 3,6 ммол/ сулфурил хлорид в 15 мл безводен етилов етер. Реакционната смес се оставя да се затопли до 20°C и се разбърква в продължение на 2,5 дни, след което допълнително се прибавят 0,03 мл /0,4 ммол/ сулфурил хлорид и разбъркването продължава още един ден. Още една порция от 0,03 мл сулфурил хлорид се прибавя и след още един ден към реакционната смес се прибавят 28 мл 10%-ен воден разтвор на калиев карбонат. Отделните фази се разделят и водният слой се екстрахира с етер. Етерните слоеве се събират, промиват с вода, сушат над безводен магнезиев сулфат и концентрират, за да се получат 1,56 г твърд продукт с червеникаво-кафяв цвят. Суровият продукт се хроматографира върху силикагел с 2:1 обем/обем дихлорметан-хексан като елюент, при което се получават 1,30 г /80% 1-/2,6-дихлор-4-трифлуор

метилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол /примерно изпълнение 8/ във вид на твърдо вещество с много слабо розов цвят. При прекристализация от циклохексан се получават 810 мг от продукта във вид на почти бели иглести кристали с т.топ. около 176°C.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 9.

Използува се метод, подобен на този в примерно изпълнение 8, с изключение на това, че като реагент се използва 1-/2-хлор-4-трифлуорметил-фенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-цианопирол /т.топ. 169°C/, който се получава по метода, описан в примерно изпълнение 13. Крайният продукт е: 1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол /примерно изпълнение 9/, т.топ. около 148°C.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 10.

Използува се метод, подобен на този, описан в примерно изпълнение 8, с изключение на това, че като реагент се използва 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-дихлорфлуорметилтио-4-цианопирол /т.топ. 202°C/, който се получава съгласно примерно изпълнение 13. Крайният продукт е: 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-дихлорфлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол /примерно изпълнение 10/, т.топ. около 207°C.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 11.

Съединението 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2,4-бис/трифлуорметилтио/-3-циано-5-амино пирол /примерно изпълнение 11/ има т.топене 161°C и се получава по метода, описан в примерно изпълнение 13 /първото съединение/, като се използва излишък от трифлуорметансулфенил хлорид.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 12.

Към изстуден /0°C/ разтвор на 1,53 г /3,60 ммол/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-цианопирол /получен по метода, описан в примерно изпълнение 13, т.топ. около 182°C в 15 мл пиридин в инертна атмосфера се прибавя: 1,46 г /3,6 ммол/

разтвор на 80% пиридин бромид пербромид в 15 мл пиридин. След 30 минути реакционната смес се излива в изстуден /0°C/ етилов етер и образувалата се утайка се отстранява чрез филтруване. Филтратът се промива с воден разтвор на HCl, воден разтвор на натриева основа и вода. Органичният слой се суши над безводен магнезиев сулфат и изпарява, като се получава: 1,34 г твърд кафяво оцветен продукт. Последният се събира заедно с 230 мг от продукта, получен предварително при взаимодействието на 300 мг /0,7 ммол/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-цианопирол с 0,29 г от 80% пиридин бромид пербромид. Смесените продукти се хроматографират върху силикагел и елуират с 4:1 обем/обем хексан-етил ацетат, при което се получава: 1,31 г /73%/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-бромпирол /примерно изпълнение 12/ във вид на твърд бяло оцветен продукт. При прекристализация от хексан/етил ацетат се получават 910 мг от този продукт във вид на безцветни иглести кристали с т.т.п. около 160°C.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 13.

Разтвор на 2,00 г /6,25 ммол/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-аминс-4-цианопирол в 60 мл дихлорметан, получен така, както е описано по-долу, се охлажда при разбъркване с ледена баня и на бавна струя се прибавя: 10 мл изстуден /-78°C/ разтвор на дихлорметан, съдържащ 0,55 мл /0,85 г, 6,2 ммол/ трифлуорметансулфенил хлорид. След 2-часово бъркане при 0°C през реакционната смес се пропуска струя азот в продължение на 1 час. Разделянето с наситен воден разтвор на натриев бикарбонат и вода, сушенето над безводен магнезиев сулфат и концентрирането във вакуум, води до получаването на 3,14 г твърд продукт, оцветен в светло-кафяв цвят. Този продукт се хроматографира върху силикагел с 3:2 обем/обем дихлорметан-хексан като елуент, при което се получават два безцветни твърди продукта с тегла съответно 900 и 950 мг. Същите се прекристализират от хлороформ, като се получават

съответно 380 и 630 мг 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-цианопирол /примерно изпълнение 13/, т.топ. около 182⁰С.

Реагентът, използван в този метод, се получава съгласно следния процес. Разтвор от 4,64 г /14,5 ммол/ 1-//2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/амино/-2,3-дицианопропилен и 2,02 мл /1,47 г, 14,5 ммол/ триетиламин в 30 мл бензол се нагрява с обратен хладник през цялата нощ и след това се концентрира във вакуум. Остатъкът се разпределя между етилов етер и вода и етерният слой се суши над безводен магнезиев сулфат и се концентрира, при което се получават 3,79 г твърд продукт със светло кафяв цвят. При прекристализация от етанол-вода се получават 2,79 г /60%/ 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-4-цианопирол, т.топ. около 176⁰С.

Исходният 1-ариламино-2,3-дициано пропилен се получава съгласно следния процес: 20,5 г /0,140 мол/ калиева сол на формилсукцинонитрил се разтворят в приблизително 30 мл вода и се подкислява с с концентрирана солна киселина. Полученият продукт се екстрахира с етилов етер. Етерният екстракт се суши над безводен магнезиев сулфат и изпарява, като дава 3,87 г кафява течност. Последната се прибавя към разтвор, който съдържа 5,04 г /22 ммол/ 2,6-дихлор-4-трифлуорметиланилин и 40 мг р-толуол сулфонова киселина монохидрат в 50 мл бензол. Хетерогенната реакционна смес се нагрява с обратен хладник през цялата нощ със сепаратор за водата. След това реакционната смес се охлажда и концентрира, като се получава 7,66 г жълто оцветена течност. След стриване с хексан се утаяват 6,68 г /95%/ 1-//2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/амино/-2,3-дицианопропилен като твърд продукт с жълт цвят. След прекристализиране с етанол/вода се получава продукт с т.топене около 101⁰С.

ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ 14А И 14Б.

Към суспензия на 1,17 г /3,30 ммол/ 1-/4-трифлуорметилфенил/.

2-амино-3-трифлуорметилтио-4-цианопирол и 0,46 мл /0,34 г, 3,3 ммол/ триетиламин в 20 мл хлороформ, охладена до -20°C , се прибавя разтвор на 0,19 мл /0,59 г, 3,7 ммол/ бром в 5 мл хлороформ. Реакционната смес се бърка при -20°C в продължение на 1 час, след което се оставя да се затопли до 0°C . Прибавя се допълнително 0,04 мл /0,13 г, 0,8 ммол/ бром и след 15-минутно разбъркване реакционната смес се разрежда с дихлорметан и разпределя между вода и наситен воден разтвор на натриев бикарбонат. Органичният слой се суши над безводен магнезиев сулфат и след концентриране дава 1,11 г кафяво твърдо вещество. Този материал се смесва с 1,00 г /2,8 ммол/ 1-/4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-цианопирол и 0,15 мл бром. След хроматография върху силикагел и елюиране с 3:1 обем/обем дихлорметан-хексан се получават 1,40 г /52%/ 1-/4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-бромпирол /примерно изпълнение 14A/ във вид на твърд продукт с жълт цвят. След прекристализация от хексан-етил ацетат продуктът се получава във вид на светло жълти пластинки с т.топ. около 175° .

Съединението 1-/4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-цианопирол /примерно изпълнение 14B/ с т.топене около 152°C , се получава от 1-//4-трифлуорметилфенил/амино/-2,3-дициано-пропилен, съгласно метод, подобен на този, описан в примерно изпълнение 13.

ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ 15A И 15B.

Съединението 1-//2-хлор-4-трифлуорметилфенил/амино/-2,3-дицианопропилен се получава по метод, подобен на този, който е описан в примерно изпълнение 13. Този дициано-пропилен се използва като изходно съединение за получаване на 1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-цианопирол /примерно изпълнение 15A/ с т.топене около 169°C , като се съблюдава методът, описан в примерно изпълнение 13. Този пирол се използва за получаването на 1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-бромпирол /примерно изпълнение 15B/ с т.топене около 157°C , съгласно метода от

примерно изпълнение 14.

ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ 16А И 16Б.

Съединението 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-4-цианопирол, получен съгласно примерно изпълнение 13, се обработва с $\text{CF}_3\text{I}_2\text{-SCI}$ съгласно метода от примерно изпълнение 13 /в който се използва $\text{CF}_3\text{SCI}/$, при което се получава 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-дихлорфлуорметилтио-4-цианопирол, /примерно изпълнение 16А/, т.топене около 202°C .

Това съединение се третира с трет.-бутилнитрит съгласно метода от примерно изпълнение 4, като се получава 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол /примерно изпълнение 16Б/, т.топене около 158°C .

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 17.

Крайното съединение от примерно изпълнение 16 взаимодейства съгласно метод, подобен на този от примерни изпълнения 1 и 2, като се използва водороден прекис в трифлуорметилпероцетна киселина /вместо м-хлор пероксibenзоена киселина/, за да се получи 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфонил/пирол /примерно изпълнение 17/ с т.топ. около 119°C .

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 18.

Съгласно метода от примерно изпълнение 17, като се използва удвоено количество водороден прекис, последното съединение от примерно изпълнение 16, се преобразува в 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфонил/пирол /примерно изпълнение 18/, т.топене около 179°C .

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 19.

Първото съединение от примерно изпълнение 16 се обработва с трет.-бутилнитрит съгласно метода от примерно изпълнение 4, при което се получава 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол /примерно изпълнение 19/, т.топ. около 120°C .

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 20.

Съединението от примерно изпълнение 19 се окислява съгласно метода от примерно изпълнение 17, за да се получи 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфинил/пирол /примерно изпълнение 20/, т.топене 150-152°C.

ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ 21А, 21Б И 21В.

Съединението 1-//2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/амино/-2,3-дицианопропилен се получава съгласно метода, описан в примерно изпълнение 13 - последното съединение, като се замести съединението 2,6-дихлор-4-трифлуорметоксианилин със съединението 2,6-дихлор-4-трифлуорметиланилин.

Това съединение се превръща в 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-амино-4-цианопирол, съгласно метода от примерно изпълнение 13 - второто съединение.

Това съединение се превръща в 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-цианопирол, съгласно метода от примерно изпълнение 13 - първото съединение.

Това съединение се превръща в 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-амино-3-/трифлуорметилтио/-4-циано-5-хлорпирол /примерно изпълнение 21А/ с т.топене 196-197°C, съгласно метода от примерно изпълнение .

Това съединение се превръща в 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметилтиопирол /примерно изпълнение 21Б/, т.топене 172°C съгласно метода от примерно изпълнение 4. Това съединение се превръща в 1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметилсулфонилпирол /примерно изпълнение 21В/, т.топене 187°C, съгласно метода от примерно изпълнение 18.

ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ 22А, 22Б И 22В.

Смес от 2-хлор-4-хлорсулфенил-3-циано-1-/2',6'-дихлор-4'-трифлуорметил-фенил/-пирол и 2-хлор-3-циано-4-дихлорфлуорметилсулфенил/-

1-/2',6'-дихлор-4'-трифлуорметилфенил/-пирол в количество 47,77 г, 0,101 мол, 1,0 еквивалента, се разтваря в трифлуороцетна киселина /190 мл/ при 0°C и след това се прибавя на капки 30% H_2O_2 /10,8 мл, 0,106 мол, 1,05 еквивалента/. Реакционната смес се бърка при 0°C в продължение на 7 часа и 15 минути, след това се поставя в хладилен апарат /10°C/ за цяла нощ. На следващата сутрин се прибавя още 30% H_2O_2 /10,8 мл, 0,106 мол, 1,05 еквивалента/ при температура 0°C. Реакционната смес се бърка при 0°C в продължение на 9 часа, след което се държи в хладилния апарат през нощта. На следващата сутрин се прибавя още 30% H_2O_2 /10,8 мл, 0,106 мол, 1,05 еквивалента/ при 0°C. След 3,5 часа реакционната смес се излива в 2 л смес вода-лед, интензивно се разбърква и след това се филтрува.

По подобен начин, смес от 2-хлор-4-хлорсулфенил-3-циано-1-/2',6'-дихлор-4'-трифлуорметилфенил/пирол и 2-хлор-3-циано-4-дихлор-флуорметилсулфенил-1-/2',6'-дихлор-4'-трифлуорметилфенил/-пирол /40,77 г, 0,0848 мол, 1,0 еkv./ се разтваря в трифлуороцетна киселина /188 мл/ при 0°C. Прибавя се 30% H_2O_2 /17,7 мл, 0,173 мол, 2,05 еkv./ на капки. Реакционната смес се разбърква при 0°C в продължение на 2 часа и 45 минути, след което се поставя в хладилен апарат /10°C/ през нощта. След 8-часово бъркане при 0°C, реакционната смес отново се поставя в хладилния апарат през нощта. След това сместа се оставя да се затопли до стайната температура, след което се бърка през цялата нощ. На другата сутрин се прибавя още 30% H_2O_2 /9,05 мл, 0,0866 мол, 1,05 еkv./ при 0°C и реакционната смес се държи при 0°C в продължение на 6 часа и 40 минути, след което се оставя да се затопли до стайната температура и се бърка през почивните дни. След това сместа се излива в 2 л смес лед-вода, разбърква се интензивно и се филтрува.

Утайките от двете реакции се смесват и се разтварят в 500 мл дихлорметан, промиват се с 500 мл вода, 500 мл 10% воден разтвор на $NaHSO_3$ и 500 мл наситен разтвор на натриев хлорид. Органичната фаза

се суши над Na_2SO_4 , филтрува и разтворителят се изпарява като се получава: 74,96 г /добив 79,9%/ твърд продукт. Същият се прекристализира от 690 мл хексан-метан /2:1, и се добавят 20 мл дихлорметан, при което се получава: 6,98 г твърд продукт, който представлява 2-хлор-4-хлорсулфонил-3-циано-1-/2',6'-дихлор-4'-трифлуорметилфенил/-пирол /примерно изпълнение 22A/. Последното се прекристализира от 103 мл изопропанол и се получава: 3,97 г, т.топене 187-188,5°C.

Съединението 2-хлор-4-хлорсулфонил-3-циано-1-/2',6'-дихлор-4'-трифлуорметилфенил/-пирол /3,97 г, 9,06 ммол, 1,0 екв./ се разтваря в тетраhydroфуран /15,8 мл/ при 0°C. Прибавя се трифенилфосфин /2,41 г, 1,0 екв./ под формата на твърдо вещество. Разтворът става жълт. След 2,5 часа, ледената баня се отстранява и сместа се оставя да се разбърква през цялата нощ при стайна температура. Прибавя се още трифенилфосфин /2,55 г, 9,72 ммол, 1,06 екв./ и сместа се бърка при стайна температура през цялата нощ. Към получената утайка се прибавят 3 мл тетраhydroфуран и сместа се промива двукратно с наситен разтвор на натриев хлорид и отново се екстрахира. Органичната фаза се суши над магнезиев сулфат, филтрува и разтворителят се изпарява във вакуум, при което се получава: 9,44 г восъкоподобно твърдо вещество. Същото се хроматографира върху силикагел, при което се получава: 3,39 г восъкоподобен продукт. След това той се прекристализира от 140 мл изопропанол, при което се получава: 2,54 г /74,9%/ бис-/2-хлор-1-/2',6'-дихлор-4'-трифлуорметилфенил/-пирол-4-ил/-дисулфид /примерно изпълнение 22Б/, т.топене 218,8-220,3°C.

Съединението бис-/2-хлор-3-циано-1-/2',6'-дихлор-4'-трифлуорметилфенил/-пирол-4-ил/-дисулфид /0,80 г, 1,06 ммол, 1,0 екв./ се разтваря в диметилформамид /10 мл/ и се охлажда до 0°C. Отделно в 5 мл вода се разтваря Na_2HPO_4 /0,46 г, 3,24 ммол, 3,0 екв./ и се прибавя към диметилформамидния разтвор. Към получената утайка се прибавят 15 мл диметилформамид и 10 мл вода. Прибавя се твърд $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ /0,564 г,

3,24 ммол, 3,0 екв./ .Реакционната смес се оцветява в бледо жълт цвят
В претеглен и изстуден флакон се налива дибромдифлуорметан /0,65 г
3,1 ммол, 2,87 екв./, след което се излива в реакционната смес. Послед-
ната става безцветна и се отделя бяла утайка. След 1 час и 50 минути
се прибавят 10 мл диметилформамид, последвано от прибавяне на 0,93 г
 CBr_2F_2 и реакционният съд се херметизира, след което се бърка при
стайна температура през цялата нощ. След охлаждане до 0°C , реакционна-
та смес се изсипва в 200 мл вода и екстрахира четирикратно с 150 мл
етилов етер. Органичната фаза се промива два пъти с 100 мл 5% воден
разтвор на HCl , два пъти с 100 мл наситен разтвор на NaHCO_3 и с 100
мл наситен разтвор на натриев хлорид. Органичната фаза се суши над
магнезиев сулфат, филтрува и разтворителят се изпарява във вакуум, ка-
то се получава 80,7 мг твърд бял продукт. След това първоначално по-
лучената водна фаза се филтрува и се събира бяло оцветен твърд про-
дукт, който се утаява през цялата нощ. След това се разтваря в дихлор-
метан, разтворителят се изпарява във вакуум и суши, като дава 0,348 г
бяло оцветено твърдо вещество /общ добив 0,429 г, 40%/. Последното се
смесва с твърдия бял продукт /80,7 мг/, получен по-горе, и се хромато-
графира върху силикагел, за да се получи твърд бял продукт в коли-
чество 0,362 г, който представлява 4-бромдифлуорметилсулфенил-2-хлор-
3-циано-1-/2',6'-дихлор-4'-трифлуорметилфенил/-пирол /примерно изпъл-
нение 22В/, т.топене $128,3-133,7^\circ\text{C}$.

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ ЗА СИНТЕЗ.

Като се следват методите, описани детайлно по-горе за синтез
на съединенията от примерните изпълнения 1 до 22 или другите методи,
описани най-общо в тях, се получават голям брой допълнителни примери
за синтез /ДПС/ на пиролни съединения с обща формула /I/. Структурата
на тези съединения и точките им на топене са дадени в Таблица III
/ДПС-№ 1-91: съединения с обща формула /I/, в която X_2 и X_3 са водород
а останалите заместители са посочени в таблицата и Таблица IV

/ДПС-1.42 92-195: съединения с обща формула /I/, в която X_2 и X_3 означават водород, X_1 и X_4 означават хлор, Y означава трифлуорметил, а останалите заместители са посочени в таблицата/.

ТАБЛИЦА III

TABLE 3

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE COMPOUNDS

OF FORMULA I: WHEREIN, X₂ & X₃=HДОПОЛНИТЕЛЬНИ ПРИМЕРИ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/,
В КОЯТО X₂ И X₃=H

SUBSTITUENT GROUPS

ASE No. ДПС	ЗАМЕСТИТЕЛИ					M.P. (° C) Т. Топ.
	R1	X	R2	R3	X1 Y X4	
1.	NH ₂	CF ₃ S	CN	Cl	CH ₃ Br CH ₃	215-215.5
2.	H	CF ₃ S	CN	Cl	CH ₃ Br CH ₃	120.5-122
3.	H	CF ₃ SO	CN	H	CH ₃ Br CH ₃	102-103.5
4.	H	CF ₃ SO ₂	CN	H	CH ₃ Br CH ₃	144.5-145
5.	H	CF ₃ SO	CN	Cl	CH ₃ Br CH ₃	152-153
6.	H	CF ₃ SO ₂	CN	Cl	CH ₃ Br CH ₃	164-165.5
7.	H	CF ₃ S	CN	H	Cl Br Cl	207-208.5
8.	H	CF ₃ S	CN	Cl	Cl Br Cl	174-176
9.	H	CF ₂ ClS	CN	H	Cl Br Cl	113
10.	H	CF ₃ SO	CN	Cl	Cl Br Cl	140.5-141
11.	NH ₂	CF ₂ ClS	CN	H	Cl Cl Cl	169.5-170
12.	H	CF ₃ SO ₂	CN	Cl	Cl Br Cl	174
13.	NH ₂	CFC1 ₂ S	CN	H	Cl Br Cl	192-194
14.	NH ₂	CFC1 ₂ S	CN	Cl	Cl Br Cl	239-240.5

ТАБЛИЦА III
TABLE 3

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE COMPOUNDS

OF FORMULA I: WHEREIN, X² & X³=H

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛЛИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/,
В КОТОРО X₂ И X₃=H

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

ASE No.	R1	X	R2	R3	X1	Y	X4	M.P. (° C) Т.ТОП.
15.	H	CFCl ₂ S	CN	Cl	Cl	Br	Cl	212.5-214
16.	NH ₂	CF ₂ ClS	CN	CF ₂ ClS	Cl	Cl	Cl	206-207
17.	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	CFCl ₂ S	Cl	Br	Cl	214.5-218
18.	H	CF ₂ ClSO	CN	H	Cl	Br	Cl	124.5-125.5
19.	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	H	Cl	Cl	Cl	177-178
20.	H	CF ₃ S	CN	H	Cl	Br	Cl	111-112
21.	H	CFCl ₂ SO	CN	Cl	Cl	Br	Cl	174.5-175.5
22.	H	CFCl ₂ S	CN	CFCl ₂ S	Cl	Br	Cl	143
23.	H	CFCl ₂ S	CN	Cl	Cl	Cl	Cl	190-191
24.	H	CFCl ₂ SO	CN	Cl	Cl	Cl	Cl	151-152
25.	H	CF ₃ SO ₂	CN	Cl	CH ₃ S	CF ₃	Cl	175.5-178
26.	H	CF ₂ ClSO	CN	Cl	Cl	Cl	Cl	143
27.	H	CF ₂ ClS	CN	Cl	Cl	Cl	Cl	174
28.	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	H	Cl	OCF ₃	Cl	126-126.5

ТАБЛИЦА III
TABLE 3

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE COMPOUNDS

OF FORMULA I: WHEREIN, X² & X³=H

ДОПОЛНИТЕЛЬНИ ПРИМЕРИ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/,
В КОЯТО X₂ И X₃=H

SUBSTITUENT GROUPS

ЗАМЕСТИТЕЛИ

ASE No.	R1	X	R2	R3	X1	Y	X4	M.P. (° C)
ДПС								Т.Топ.
29.	NH ₂	CFC1 ₂ S	CN	Cl	Cl	OCF ₃	Cl	187-189
30.	H	CF ₃ S	CH=O	H	Cl	CF ₃	Cl	73-74
31.	H	CFC1 ₂ SO ₂	CN	Cl	Cl	Br	Cl	195-196
32.	H	CF ₃ S	CN	Cl	CH ₃ S	CF ₃	Cl	117-118
33.	H	CFC1 ₂ SO ₂	CN	Cl	Cl	Cl	Cl	189-190
34.	H	CFC1 ₂ S	CN	H	Cl	OCF ₃	Cl	66-67
35.	H	CFC1 ₂ S	CN	Cl	Cl	OCF ₃	Cl	137-139
36.	H	CF ₃ S	CN	H	Cl	Br	Cl	127-128.5
37.	H	CFC1 ₂ S	CN	Cl	CH ₃ SO	CF ₃	Cl	184-202
38.	H	CFC1 ₂ SO ₂	CN	H	Cl	OCF ₃	Cl	144-145
39.	H	CFC1 ₂ SO	CN	H	Cl	OCF ₃	Cl	134-136
40.	H	CF ₂ ClS	CN	Cl	Cl	Br	Cl	189.5-190.5
41.	H	CF ₂ ClS	CN	H	Cl	Cl	Cl	95-96
42.	H	CFC1 ₂ SO	CN	Cl	Cl	OCF ₃	Cl	118.1-120.2

ТАБЛИЦА III
TABLE 3

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE COMPOUNDS

OF FORMULA I: WHEREIN, X^2 & $X^3=H$

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/,
В КОТОРО X_2 И $X_3=H$

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

ASE No.	R1	X	R2	R3	X1	Y	X4	M.P. (° C) Т.ТОП.
ДПС №								
43.	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	Cl	CH ₃	CO ₂ CH ₃	Cl	220
44.	H	CFCl ₂ SO ₂	CN	Cl	Cl	OCF ₃	Cl	143.6-152.9
45.	H	CF ₂ ClSO	CN	Cl	Cl	Br	Cl	154
46.	H	CF ₂ ClSO	CN	H	Cl	Cl	Cl	133-133.5
47.	H	CFCl ₂ S	CN	Cl	CH ₃ S	CF ₃	Cl	126.8-129.1
48.	H	CFHClSO ₂	CN	Cl	CH ₃ S	CF ₃	Cl	51.5-65
49.	H	CFCl ₂ S	CN	Cl	CH ₃	CO ₂ CH ₃	Cl	130-136
50.	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	H	H	CF ₃	Cl	181-182
51.	H	CF ₂ ClSO ₂	CN	H	Cl	Br	Cl	199
52.	H	CFCl ₂ S	CN	H	Cl	Cl	Cl	123
53.	H	CFCl ₂ SO	CN	H	Cl	Cl	Cl	146.5-147
54.	H	CF ₂ ClSO ₂	CN	Cl	Cl	Br	Cl	188-188.5
55.	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	190-191
56.	NH ₂	CFCl ₂ S	CN	Br	H	CF ₃	Cl	182-184

ТАБЛИЦА III
TABLE 3

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE COMPOUNDS

OF FORMULA I: WHEREIN, X² & X³=H

ДОПОЛНИТЕЛЬНИ ПРИМЕРИ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/,
В КОЯТО X₂ И X₃=H

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

ASE No. ДПС	R1	X	R2	R3	X1	Y	X4	M.P. (° C) Т.ТОП.
57.	H	CFC1 ₂ S	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	84-85
58.	H	CFC1 ₂ SO ₂	CN	H	Cl	Cl	Cl	189.5-190
59.	H	CFC1 ₂ S	CN	H	Cl	Br	Cl	140.5-141
60.	H	CFC1 ₂ SO ₂	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	137-144
61.	H	CFC1 ₂ S	CN	Br	H	CF ₃	Cl	102-107
62.	H	CFC1 ₂ SO	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	116-118
63.	H	CFC1 ₂ SO	CN	H	Cl	Br	Cl	156-157
64.	H	CFC1 ₂ SO ₂	CN	Br	H	CF ₃	Cl	150-151
65.	H	CFC1 ₂ SO	CN	Br	H	CF ₃	Cl	153-155
66.	H	CF ₃ S	CN	Br	H	CF ₃	Cl	105-106
67.	H	CF ₂ ClS	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	99-100
68.	H	CF ₃ SO ₂	CN	Br	H	CF ₃	Cl	138-139
69.	H	CF ₃ SO	CN	Br	H	CF ₃	Cl	wax
70.	H	CFC1 ₂ SO ₂	CN	H	Cl	Br	Cl	212-213

ТАБЛИЦА III
TABLE 3

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE COMPOUNDS

OF FORMULA I: WHEREIN, X² & X³=H

ДОПОЛНИТЕЛЬНИ ПРИМЕРИ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/,
В КОЯТО X₂ И X₃=H

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

ASE NO. ДПС	R1	X	R2	R3	X1	Y	X4	M _P ^B (° C) Т.ТОП.
71.	H	CF ₂ ClSO ₂	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	129-132
72.	H	CF ₂ ClSO	CN	Cl	H	CF ₃	Cl	92-95
73.	H	CF ₃ SO ₂	CN	H	Cl	Br	Cl	183.5-184
74.	H	CF ₃ S	CN	H	Cl	Cl	Cl	80.5-81
75.	H	CH ₃ S	CN	H	Cl	Br	Cl	114-116
76.	H	CFC1 ₂ S	CN	H	F	Br	F	106.5-107
77.	H	CF ₃ SO	CN	H	Cl	Cl	Cl	130
78.	H	CF ₃ SO ₂	CN	H	Cl	Cl	Cl	165
79.	H	CCl ₃ S	CN	H	Cl	Cl	Cl	147
80.	H	CFC1 ₂ S	CN	H	H	Cl	Cl	96
81.	H	Cl	CN	H	Cl	Cl	Cl	146-147
82.	H	CFC1 ₂ S	CN	H	H	Cl	H	121-121.5
83.	H	CF ₂ ClSO ₂	CN	H	Cl	Cl	Cl	183.5-184.5
84.	H	CFC1 ₂ SO	CN	Br	H	CF ₃	Cl	115-118

ТАБЛИЦА III
TABLE 3

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE COMPOUNDS

OF FORMULA I: WHEREIN, X² & X³=H

ДОПОЛНИТЕЛЬНИ ПРИМЕРИ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/,
В КОЯТО X² И X³=H

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

ASE No.	R1	X	R2	R3	X1	Y	X4	T _m ^p (° C) Т.Топ.
85.	H	CF ₃ SO ₂	CN	CF ₃ S	H	CF ₃	Cl	50-52
86.	H	CFCl ₂ S	CN	Br	Cl	CF ₃ O	Cl	138-140
87.	H	CFCl ₂ SO ₂	CN	Br	Cl	CF ₃ O	Cl	128-130
88.	NH ₂	CF ₂ ClS	CN	Br	H	CF ₃	Cl	150-153
89.	H	CF ₂ ClS	CN	Br	H	CF ₃	Cl	60-63
90.	H	CFCl ₂ S	CN	H	Cl	H	Cl	131-132.5
91.	NH ₂	CF ₃ CCl ₂ S	CN	H	Cl	Cl	Cl	162.8-188.1

ТАБЛИЦА IV
TABLE 4

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE

COMPOUNDS OF FORMULA(I):

WHEREIN, X^2 & $X^3=H$; X^1 & $X^4=Cl$; AND $Y=CF_3$

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ПРИМЕРИ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО X_2 И $X_3=H$; SUBSTITUENT GROUPS X_1 И $X_4=Cl$; $Y=CF_3$

ASE NO. ДПС	R ¹	X	R ²	R ³	M.P. (° C) Т.ТОП.
92.	NH ₂	CF ₂ ClS	CN	H	160.5-175
93.	H	CF ₃ SO ₂	CN	H	199.5-201
94.	H	CF ₂ ClS	CN	H	104.9-106.8
95.	H	CF ₂ ClS	CN	CF ₂ ClS	114.5-117
96.	NH ₂	CF ₂ ClS	CN	Cl	178-181
97.	H	CF ₂ ClSO ₂	CN	H	199.8-202
98.	H	CF ₂ ClSO ₂	CN	Cl	193.1-195.8
99.	H	CF ₂ ClSO	CN	Cl	145.2-147.5
100.	H	CF ₂ ClS	CN	Cl	139.0-143.1
101.	H	CF ₃ S	CN	Br	137-138
102.	H	CF ₃ SO	CN	Br	164-165.5
103.	H	CF ₃ SO ₂	CN	Br	197-198
104.	H	CF ₂ ClSO	CN	H	126.8-129.6
105.	H	CF ₃ S	CN	H	152-153
106.	NH ₂	CFC1 ₂ CF ₂ S	CN	H	183-190
107.	NH ₂	CCl ₃ S	CN	H	189-193
108.	H	CFC1 ₂ CF ₂ S	CN	H	118.8-123.8
109.	H	CFC1 ₂ CF ₂ SO ₂	CN	H	157.5-161.9
110.	H	CFC1 ₂ CF ₂ SO	CN	H	182.5-183.9
111.	NH ₂	CFC1 ₂ CF ₂ S	CN	Cl	186.5-188

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE

COMPOUNDS OF FORMULA(I):

WHEREIN, X^2 & $X^3 = H$; X^1 & $X^4 = Cl$; AND $Y = CF_3$ ДОПЪЛНИТЕЛНИ ПРИМЕРИ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/
В КОЯТО X_2 И $X_3 = H$; X_1 И $X_4 = Cl$; И $Y = CF_3$

SUBSTITUENT GROUPS

ЗАМЕСТИТЕЛИ

ASE NO. ДПС	R ¹	X	R ²	R ³	M.P. (° C) Т. Топ.
112.	H	CFC1 ₂ CF ₂ SO	CN	Cl	149.5-151
113.	Br	CF ₃ S	CN	H	163-164
114.	H	CFC1 ₂ CF ₂ S	CN	Cl	113.5-116.5
115.	H	CCl ₃ S	CN	Cl	177-182
116.	H	CFC1 ₂ CF ₂ SO ₂	CN	Cl	147-150.5
117.	H	CCl ₃ SO ₂	CN	Cl	200-202
118.	H	CCl ₃ SO	CN	Cl	152.2-153.5
119.	Cl	CF ₃ SO	CN	H	161.5-162.5
120.	NH ₂	CH ₃ S	CN	H	150-151
121.	H	CFC1 ₂ S	CN	Br	117-142
122.	NH ₂	CFC1 ₂ S	CN	Br	195.5-197
123.	Br	CF ₃ SO	CN	H	170-172
124.	H	CFC1 ₂ SO ₂	CN	Br	176-178.5
125.	H	CFC1 ₂ SO	CN	Br	116.5-135.5
126.	H	SCN	CN	H	173-173.5
127.	Br	CF ₃ SO ₂	CN	H	179-180.5
128.	H	CH ₃ S	CN	H	107-108.5
129.	NH ₂	CF ₂ ClS	CN	Br	174.5-178
130.	Br	CF ₂ ClS	CN	Cl	129.5-133.5
131.	H	CF ₂ ClS	CN	Br	133.5-137.1

- 118 -
ТАБЛИЦА IV
TABLE 4

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE

COMPOUNDS OF FORMULA(I):

WHEREIN, X^2 & $X^3=H$; X^1 & $X^4=Cl$; AND $Y=CF_3$

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ПРИМЕРИ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /I/, В КОЯТО X_2 И $X_3=H$; SUBSTITUENT GROUPS X_1 И $X_4=Cl$; И $Y=CF_3$

ASE NO. ДПС	R ¹	X	ЗАМЕСТИТЕЛИ R ²	R ³	М.Р. (° C) Т. ТОН.
132.	NH ₂	Cl	CN	H	159.5-160
133.	NH ₂	CF ₃ S	CN	SCN	169-171
134.	H	CF ₃ S	CN	SCN	105-106.5
135.	Br	CF ₂ ClSO	CN	Cl	157.5-159
136.	H	Cl	CN	H	105.5-106.5
137.	H	CH ₃ SO	CN	H	144.5-145.5
138.	H	CH ₃ SO ₂	CN	H	173-173.5
139.	NH ₂	CF ₃ S	CN	SCH ₃	146-148
140.	H	CF ₃ S	CN	SOCH ₃	143-145
141.	H	CF ₂ ClSO	CN	Br	143-146.5
142.	Br	CFC1 ₂ SO ₂	CN	Cl	117.8-122.5
143.	CF ₃ CONH	CF ₃ S	CN	H	187-188.5
144.	H	CF ₂ ClSO ₂	CN	Br	182-185
145.	H	CF ₃ S	CN	CH ₃ S	89-91
146.	H	CF ₃ S	CN	CH ₃ SO ₂	136-138
147.	H	CF ₃ SO	CN	CH ₃ SO ₂	161-163
148.	NH ₂	CF ₃ CCl ₂ S	CN	H	200-220
149.	NH ₂	CF ₃ CCl ₂ S	CN	Cl	223.5-232.5
150.	H	CF ₃ CCl ₂ S	CN	Cl	170-172.5
151.	H	CF ₃ CCl ₂ SO ₂	CN	Cl	195.6-197.2

ТАБЛИЦА IV
TABLE 4

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE

COMPOUNDS OF FORMULA(I):

WHEREIN, X^2 & $X^3=H$; X^1 & $X^4=Cl$; AND $Y=CF_3$

ДОПЪЛНИТЕЛНИ ПРИМЕРИ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА /
В КОЯТО X_2 И $X_3=H$; X_1 И $X_4=Cl$; И $Y=CF_3$

SUBSTITUENT GROUPS
ЗАМЕСТИТЕЛИ

ASE NO. ДПС №	R ¹	X	R ²	R ³	M.P. (° C) Т. Топ.
152.	H	CF ₃ CCl ₂ SO	CN	Cl	161-161.5
153.	H	CF ₃ S	CN	CF ₃ S	95-96
154.	NH ₂	CH ₃ SO	CN	H	130-132
155.	NH ₂	CH ₃ SO ₂	CN	H	248-248.5
156.	H	CF ₃ SO	CN	CF ₃ S	145-148
157.	H	CH ₃ S	CN	Cl	128-129
158.	NH ₂	CF ₃ S	CN	SOCH ₃	139-141
159.	CH ₃ S	CF ₃ S	CN	Cl	73-74
160.	NH ₂	CFC1 ₂ SO	CN	H	156.4-195
161.	H	CF ₃ SO ₂	CN	CF ₃ S	156-157
162.	H	CH ₃ SO	CN	Cl	130-131
163.	NH ₂	CF ₃ S	CN	F	164-164.5
164.	H	Cl	CN	Cl	129-129.5
165.	CH ₃ SO	CF ₃ S	CN	Cl	133-135
166.	CH ₃ S	CFC1 ₂ S	CN	Cl	112.2-124.8
167.	NH ₂	CFC1 ₂ SO	CN	Cl	163-169.5
168.	CF ₃ CONH	CF ₃ SO	CN	H	195-197.5
169.	H	CF ₃ S	CN	F	116-117
170.	CH ₃ SO ₂	CFC1 ₂ S	CN	Cl	164.5-170.5
171.	CH ₃ SO	CFC1 ₂ S	CN	Cl	193-195.7

- 120 -
ТАБЛИЦА IV
TABLE 4

ADDITIONAL SYNTHESIZED EXAMPLES(ASE) OF PYRROLE
COMPOUNDS OF FORMULA(I):

WHEREIN, X^2 & $X^3=H$; X^1 & $X^4=Cl$; AND $Y=CF_3$
ДОПЪЛНИТЕЛНИ ПРИМЕРИ ЗА СИНТЕЗ /ДПС/ НА ПИРОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ С ОБЩА ФОРМУЛА
/I/, В КОЯТО X_2 И $X_3=H$; X_1 И $X_4=Cl$; И $Y=CF_3$
SUBSTITUENT GROUPS

ASE NO.	R ¹	X	R ²	R ³	M.P. T. TOP. (° C)
ДПСЪ					
172.	NH ₂	CF ₃ SO	CN	H	dec. above 175
173.	H	CF ₃ S	CF ₂ H	H	54-56
174.	H	CH ₃ SO ₂	CN	Cl	165-166
175.	H	Br	CN	Br	127.5-128
176.	H	Br	CN	H	120-121
177.	NH ₂	CFC ₁₂ SO ₂	CN	Cl	203-214.5
178.	H	CF ₃ SO	CN	F	129-130
179.	Br	Cl	CN	H	121-123
180.	NH ₂	CF ₃ SO ₂	CN	H	258-260
181.	CH ₃ SO	CF ₃ SO	CN	Cl	238-239
182.	H	CF ₂ BrS	CN	Cl	128.3-133.7
183.	H	CF ₂ BrSO	CN	Cl	117-119
184.	H	CF ₂ BrSO ₂	CN	Cl	172-181
185.	H	CF ₃ S	CH ₃	H	oil
186.	H	CF ₃ SO	CH ₃	Br	106-107
187.	H	CF ₃ SO ₂	CH ₃	Br	76-77
188.	NH ₂	CF ₃ S	CN	CH(SCH ₃) ₂	159-161
189.	CH ₃ SCH=N	CF ₃ S	CN	CH(SCH ₃) ₂	124.5-125.5
190.	H	CF ₃ S	(CH ₃) ₃ COCONH	Br	113-114
191.	H	CF ₃ S	Br	Br	oil

Таблица IV

Допълнителни примери за синтез /ДПС/ на пиролни съединения с
обща формула /I/, в която X_2 и $X_3=H$; заместители X_1 и $X_4=Cl$ и $Y=CF_3$

ASE NO. ДПС№	R ¹	X	R ²	R ³	М.Р. (° C) Т. Топ.
192.	H	CF ₃ SO	CH ₃	OH*	149-151
*May exist as the keto tautomer					
193.	Br	CF ₃ S	CH ₃	Br	oil
194.	Br	Br	H	CF ₃ S	oil
195.	H	CF ₃ S	CN	I	107-109

Методи за борба с пестициди и състави за тази цел.

Съществен признак на изобретението е методът за борба с членестоноги, по-специално с инсекти и арахниди, нематоди по растенията и хелминти или протозойни вредители на самото място, който метод включва третиране на мястото /например, чрез прилагане или приемане/ с ефективно количество от съединението с обща формула I, в която различните заместители имат значенията, които вече са обяснени по-горе. В частност съединенията с обща формула I могат да намерят приложение в областта на ветеринарната медицина и животновъдството, както и за общественото здравеопазване в борбата срещу членестоноги, хелминти или протозои, които паразитират вътрешно или външно върху гръбначните, в частност топлокръвните гръбначни, например човека и домашните животни, т.е. едър рогат добитък, овце, кози, коне, свине, домашни птици, кучета и котки, например *Acarina*, включително кърлежи (e.g. *Ixodes* spp., *Boophilus* spp. e.g. *Boophilus microplus*, *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp. e.g. *Rhipicephalus appendiculatus*, *Haemaphysalis* spp., *Dermacentor* spp., *Ornithodoros* spp. (e.g. *Ornithodoros moubata* и червеи (e.g. *Damalinia* spp., *Dermahyssus gallinae*, *Sarcoptes* spp, e.g. *Sarcoptes scabiei*, *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp.; *Demodex* spp., *Eutrombicula* spp.); *Diptera* (e.g. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Musca* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Simulium* spp.); *Hemiptera* (e.g. *Triatoma* spp.); *Phthirapter* (e.g. *Damalinia* spp., *Linognathus* spp.); *Siphonaptera* (e.g. *Ctenocephalides* spp.); *Dictyoptera* (e.g. *Periplaneta* spp., *Blatella* spp.); *Hymenoptera* (e.g. *Monomorium pharaonis*), например срещу инфекции на стомашно-чревния тракт, причинени от паразитни личинки на нематоди, например членовете на фамилията *Trichostrongylidae*, *Nippostrongylus brasiliensis*, *Trichinella spiralis*, *Haemonchus contortus*, *Trichostrongylus colubriformis*, *Nematodirus battus*, *Ostertagia circumcincta*, *Trichostrongylus axei*, *Cooperia* spp. and *Hymenolepis nana* за борба и лечение на болести,

причинени от протозои например *Eimeria* spp. e.g. *Eimeria tenella*, *Eimeria acervulina*, *Eimeria brunetti*, *Eimeria maxima* and *Eimeria necatrix*, *Trypanosoma cruzi*, *Leishmania* spp., *Plasmodium* spp., *Babesia* spp., *Trichomonadidae* spp., *Histomonas* spp., *Giardia* spp., *Toxoplasma* spp., *Entamoeba histolytica* and *Theileria* spp., за защита на складирани продукти, например, житни култури, включително зърно и брашно, фъстъци, животински храни, дървен материал и домакински стоки, например, килими и текстил срещу нападане от членестоноги, по-специално бръмбари, включително, житояди, молци и червеи *Ephestia* spp. (flour moths), *Anthrenus* spp. (carpet beetles), *Tribolium* spp. (flour beetles), *Sitophilus* spp. (grain weevils) and *Acarus* spp. (mites) за борба с хлебарки, мравки и термити и подобни членестоноги вредители в нападнатите домашни и промишлени помещения и за борба с ларвите на комара във водните пътища, кладенци и резервоари или други течащи или стоящи води; за третиране на основи, здания и почва с цел предпазването им от нападението на термити, например *Reticulitermes* spp., *Heterotermes* spp., *Coptotermes* spp. в селското стопанство срещу възрастните, ларвите и яйцата на *Lepidoptera* (butterflies and moths) e.g. *Heliothis* spp., като *Heliothis virescens* (tobacco budworm), *Heliothis armigera* и *Heliothis zea*, *Spodoptera* spp. като *S. exempta*, *S. littoralis* (Egyptian cotton worm), *S. eridania* (southern army worm), *Mamestra configurata* (bertha army worm); *Earias* spp. e.g. *E. insulana* (Egyptian bollworm), *Pectinophora* spp. e.g. *Pectinophora gossypiella* (pink bollworm), *Ostrinia* spp., например *O. nubilalis* (European cornborer), *Trichoplusia* (cabbage looper), *Pieris* spp. (cabbage worms), *Laphygma* spp. (army worms), *Agrotis* and *Amathes* spp. (cutworms), *Wiseana* spp. (porina moth), *Chilo* spp. (rice stem borer) *Tryporyza* spp. and *Diatraea* spp. (sugar cane borers and rice borers), *Sparganothis pilleriana* (grape berry moth), *Cydia pomonella* (codling moth), *Archips* spp. (fruit tree tortrix moth), *Plutella xylostella* (diamond back moth) срещу възрастните и ларвите на *Coleoptera* (beetles)

e.g. *Hyrothenemus hampei* (coffee berry borer), *Hylesinus* spp. (bark beetles), *Anthonomus grandis* (cotton boll weevil), *Acalymma* spp. (cucumber beetles), *Lema* spp., *Psylliodes* spp., *Leptinotarsa decemlineata* (Colorado potato beetle), *Diabrotica* spp. (corn rootworms), *Gonocephalum* spp. (false wire worms), *Agriotes* spp. (wireworms), *Dermolepida* and *Heteronychus* spp. (white grubs), *Phaedon cochleariae* (mustard beetle), *Lissorhoptrus oryzophilus* (rice water weevil), *Meligethes* spp. (pollen beetles), *Ceutorhynchus* spp., *Rhynchophorus* u *Cosmopolites* spp. (root weevils); срещу Hemiptera e.g. *Psylla* spp., *Bemisia* spp., *Trialeurodes* spp., *Aphis* spp., *Myzus* spp., *Megoura viciae*, *Phylloxera* spp., *Adelges* spp., *Phorodon humuli* (hop damson aphid), *Aeneolamia* spp., *Nephotettix* spp. (rice leaf hoppers), *Empoasca* spp., *Nilaparvata* spp., *Perkinsiella* spp., *Pyrilla* spp., *Aonidiella* spp. (red scales), *Coccus* spp., *Pseudococcus* spp., *Helopeltis* spp. (mosquito bugs), *Lygus* spp., *Dysdercus* spp., *Oxycarenus* spp., *Nezara* spp. Hymenoptera e.g. *Athalia* spp. and *Cephus* spp. (saw flies), *Atta* spp. (leaf cutting ants); Diptera e.g. *Hylemyia* spp. (root flies), *Atherigona* spp. u *Chlorops* spp. (shoot flies), *Phytomyza* spp. (leaf miners), *Ceratitis* spp. (fruit flies); Thysanoptera, например *Thrips tabaci*; Orthoptera, например *Locusta* u *Schistocerca* spp. (locusts) u crickets e.g. *Gryllus* spp., u *Acheta* spp.; Collembola e.g. *Sminthurus* spp. u *Onychiurus* spp. (springtails), Isoptera e.g. *Odontotermes* spp. (termites), Dermaptera e.g. *Forficula* spp. както и други членестоноги, които са от значение за селското стопанство, например Acari (mites) e.g. *Tetranychus* spp.; *Panonychus* spp. u *Bryobia* spp. (spider mites), *Eriophyes* spp. (gall mites), *Polyphagotarsonemus* spp.; *Blaniulus* spp. (millipedes), *Scutigera* spp. (symphylids), *Oniscus* spp. (woodlice) u *Triops* spp.; нематоди, които атакуват растения и дървета, които са от съществено значение за стопанството, гори и зеленчукови градини, или директно или чрез разпространение на бактериални, вирусни, микоплазмени или гъбични болести по растенията, нематоди от вида *Meloidogyne javanica* като

Meloidogyne spp.(e.g. *M.incognita*); Цистови нематоди, като *Globodera* spp.(e.g. *G.rostochiensis*); *Heterodera* spp.(e.g. *H. avenae*); *Radopholus* spp.(e.g. *R.similis*) увреждащи нематоди, например *Pratylenchus* spp.(e.g.*P.pratensis*); *Belonolaimus* spp.(e.g. *B.gracilis*); *Tylenchulus* spp.(e.g. *T.semipenetrans*); *Rotylenchulus* spp.(e.g. *R.reniformis*); *Rotylenchus* spp.(e.g. *R.robustus*); *Helicotylenchus* spp.(e.g. *H.multicinctus*); *Hemicycliophora* spp.(e.g. *H.gracilis*); *Criconemoides* spp.(e.g. *C.similis*); *Trichodorus* spp.(e.g. *T.primitivus*) пробождащи нематоди, например *Xiphinema* spp.(e.g. *X.diversicaudatum*), *Longidorus* spp.(e.g. *L.elongatus*); *Hoplolaimus* spp.(e.g. *H.coronatus*); *Aphelenchoides* spp.(e.g. *A.ritzema-bosi*, *A.bessevi*) нематоди по стеблата и луковиците, например *Ditylenchus* spp.(e.g. *D.dipsaci*)=

Други вредители, които могат да се атакуват със съединенията от изобретението, са от подкласа на *Isopoda* например *Oniseus asellus*, *Armadillidium vulgare* и *Porcellio scaber*, от подкласа на *Diplopoda*, например *Blaniulus guttulatus*, от подкласа на *Chilopoda*, например *Geophilus carphophagus* и *Scutigera* spex, от подкласа на *Symphyla*, например *Scutigera* *immaculata*, от подкласа на *Thysanura*, например *Lepisma saccharian*, от подкласа на *Collembola*, например *Onychiurus armatus*, от подкласа на *Orthoptera*, например *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blatella germanica*, *Acheta domesticus* , *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis* и *Schistocerca gregaria*, от подкласа на *Dermaptera*, например *Forficula auricularia*, от подкласа на *Isoptera*, например *Reticulitermes* spp., от подкласа на *Anoplura*, например *Phylloxera bastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp. и *Linognathus* spp., от подкласа на *Mallophaga*, например *Trichodectes* spp. и *Damalinea* s., от подкласа на *Thysanoptera*, например *Hercinothrips femoralis* и *Thrips tabaci*, от подкласа на *Heteroptera*, например *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* and *Triatoma* spp, от подкласа на *Coleoptera*,

например *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae* spp., *Diabvotica* spp., *Psylliodes chrysocephala* *Epilachna varivestis* *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmoplites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Huperia postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Maligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucrus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis* и *Costelytra zealandica*, от подкласа на *Hymenoptera*, например *Diprion* spp., *Hopllocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis* и *Vespa* spp., от подкласа на *Diptera*, например *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyani*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae* и *Tipula paludosa*, от подкласа на *Siphonaptera*, например *Xenopsylla cheopis* и *Ceratophyllus* spp., от подкласа на *Arachnida*, например *Scorpio maurus* and *Latrodectus mactans*, от подкласа на *Homoptera*, например *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., и *Psylla* spp., от подкласа на *Lepidoptera*, например *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis*

chrysorrhoea, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistia citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Matestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Srodoptera* spp., *Trichoplusiani*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima* и *Tortix viridana*.

Изобретението се отнася и до метод за борба с членестоноги или нематодни вредители по растенията, който включва прилагане към растенията или към тяхното жизнено пространство на ефективно количество от съединението с обща формула I.

При борба с членестоноги и нематоди активното съединение обикновено се прилага на мястото на нападение от членестоногите или нематодите в количество от около 0,005 kg до около 15 kg от активното съединение на 1 ха от третираната площ, за предпочитане от 0,02 kg/ха до 2 kg/ха. При идеални условия, в зависимост от вредителите, срещу които се води борбата, по-ниската норма на приложение може да предложи същата защита. От друга страна неблагоприятните атмосферни условия устойчивостта на вредителя и други фактори могат да доведат до прилагане на активното вещество в по-високи дози. За листно третиране нормата е от 0,01 kg до 1 kg/ха. Оптималната доза зависи обикновено от вида на вредителя, срещу който се води борбата, както и от вида и стадия на развитието на нападнатото растение, ширината на междуредието и също от метода на прилагане.

Когато вредителят е роден в почвата, съставът, съдържащ активното съединение, се разхвърля равномерно върху площта, която трябва да

бъде обработена по всякакъв удобен начин. По желание прилагането може да стане най-общо, върху полето или върху площта, върху която растат културите, или непосредствено върху семената, които трябва да бъдат предпазени от нападение. Активното вещество може да бъде отмито върху почвата чрез разпръскване с вода над площта или пък да се остави на естественото действие на вълелите. По време на или след приложението формулировката може, при желание, да бъде разпръскана по механичен начин в почвата, например при обработката с плуг или дисково устройство. Прилагането може да се осъществи преди засаждане, при самото засаждане, след засаждането, но преди поникване или след поникване.

Съединенията с обща формула /I/ могат да се прилагат в твърди или течни състави към почвата, по принцип, за борба с тези нематоди, които обитават почвата, също и към листната повърхност, по принцип, за борба с тези нематоди, които атакуват надземните части на растенията /например, *Aphelenchoides* spp. и *Ditylenchus* spp. - изброени по-горе/.

Съединенията с обща формула /I/ могат да бъдат ценни и за борба с пестициди, които се хранят с онези части на растението, които са отдалечени от мястото на прилагането, например, инсекти, хранещи се с листата, се убиват чрез прилагане на съединенията от изобретението към корените на растението. В допълнение на казаното, споменатите съединения могат да намалят атаката върху растенията чрез антихранителен или отблъскващ ефект.

Съединенията с обща формула I. са от особено значение за защита на полето, фуража, плантации, оранжерии, овощни градини и лозя, декоративни растения и дървета в плантации и гори, например, житни растения като например, царевица, пшеница, ориз, сорго, памук, тютюн, зеленчуци и салати, като например, боб, зелеви култури, къркърбит, маруля, лук, домати и пипер, полски култури като например, картофи, захарно

цвекло, арахис, соя, маслодайна рапица, захарна тръстика, пасища и фураж като например, царевица, сорго, люцерна, плантации като например от чай, кафе, какао, банан, маслодайна палма, кокосова палма, каучук, специя, овощни градини и горички като например, костилкови и едносеменни плодове, цитрусови плодове, киви, авокадо, манго, маслини и орехи, лозя, декоративни растения, цветя и зеленчуци и храсти в оранжерии и в градини и паркове, горски дървета и от двата вида – широколистни и вечнозелени в гори, плантации и разсадници.

Те също така са ценни и за защита на дървен материал изправен, повален, преработен, складиран или строителен, от нападение на лист на оса /например, *Urocerus* / или бръмбари /например, *scolytids, platypodids, lyctids, bostrychids, cerambycids, anobiids* / или термити, например, *Reticulitermes spp., Heterotermes spp., Coptotermes spp.*

Те имат приложение за защита на складирани продукти, като например, зърнени храни, плодове, орехови плодове, специя и тютюн, било то цели, смляни или преработени в продукти, от нападение на молци, бръмбари, червеи и зърнен житояд /*Sitophilus granarius* /. Могат да се защитят също и складирани животински продукти, като например, кожи, косми и вълна в естествен или преработен вид, например като килими или текстил, от нападение на молци и бръмбари; също складирано месо и риба от нападение на бръмбари, червеи и мухи.

Съединенията с обща формула 'I' могат да бъдат особено ценни за борба с членестоноги, хелминти или протозои, които увреждат или разпостраняват или действуват като преносители на болести при човека и домашните животни, например тези, които са споменати по-горе, и по-специално за борба с кърлежи, червеи, въшки, бълхи, малки двукрили насекоми и мухи. Съединенията с обща формула /I/ са особено ценни за борба с членестоноги, хелминти или протозои, които съществуват вътре в домашните животни, явяващи се като гостоприемници, или които се хранят в или върху кожата или пият кръвта на животните, за която цел съединени-

ята могат да се приемат орално, парентерално, през кожата или локално. Коксидиозата, болест, причинена чрез инфекция от протозойни паразити от рода *Eimeria*, е една важна потенциална причина за икономически загуби при отглеждането на домашни животни и птици, особено на тези, които се отглеждат или държат при интензивни условия. Например, едър рогат добитък, овце, свине и зайци, могат да бъдат поразени, но болестта е от особено значение при домашните птици, в частност пилатата.

Болестта при домашните птици се разпространява главно от птичките, които кълват инфекциозните организми в екскрементите, намиращи се върху заразената постилка или земя, или чрез храната, или при пиене на вода. Симптомите на заболяването са кръвотечение, натрупване на кръв в слепото черво, кръвотечение в екскрементите, слабост и храносмилателни смущения. Болестта често завършва със смърт на животното, но тези птици, които преживяват жестоката инфекция, имат своята пазарна стойност, макар и съществено понижена в резултат на инфекцията.

Приемането на малко количество от съединението с обща формула *I'*, за предпочитане в комбинация с храната на птиците, оказва ефект за предпазване или значително намаление на поражението от коксидиозата. Съединенията са ефективни и срещу двете форми - на слепото черво /причинена от *E. tenella*/ и на червата /по принцип причинена от *E. acervulina*, *E. brunetti*, *E. maxima* и *E. necatrix*.

Съединенията с обща формула *I'* проявяват също и инхибиращ ефект върху овоцитите, като намаляват силно броя и/или спорообразуването на тези, които вече са произведени в организма.

Съставите, описани по-долу, за локално приложение при човека и животните и за защита на складирани продукти, домакински стоки, стопанства и области от околната среда, най-общо, могат алтернативно да бъдат използвани за приложение към растящи култури и тяхната жизнена среда и като обвивка на семената. Подходящите средства за прилагане на съединенията с обща формула *I'* са:

за хора или животни,нападнати или изложени на инфекция от членестоноги,хелминти или протозои,чрез парентерално,орално или локално приложение на състави,в които активното вещество проявява незабавно и/или продължително действие за определен период от време срещу членестоноги,хелминти или протозои,например,чрез влагане в храната или под формата на подходящи фармацевтични формулировки за орален прием,ядивни примамки,соли за близане,диетични добавки,формулировки с еднократна течна доза,спрейове,бани,дезинфекционни разтвори,душове,струи,прахове,газове,шампоани,мазилни продукти на основата на парафин,и системи за самобечение в животновъдството; най-общо към околната среда или към определени места,където се крият вредителите,включително складирани продукти,дървен материал,домашински стоки и домашни и промишлени помещения,под формата на спрейове,мъгли,прахове,пушеци,мазилни продукти на основата на парафин,лакове,гранули и примамки,и като захранване във вид на тънка струя във водни пътища,кладенци,резервоари и други течащи или стоящи води; към домашните животни в храната им за борба с ларвите на мухите,хранещи се във фекалиите; към растящи култури под формата на спрейове,прахове,гранули,мъгли и пяни; също като суспензии на фино диспергирани и капсуловани съединения с обща формула /I/ за третиране на почвата и корените с течни дози от състава,прахове,гранули,пушеци и пяни; и като обвивка на семената с течни гъсти суспензии и прахове.

Съединенията с обща формула /I/ могат да се прилагат за борба с членестоноги,хелминти или протозои в състави от всякакъв вид,който е известен и който е подходящ за вътрешно или външно приемане от гризачни или да се прилагат за борба с членестоноги във всякакви помещения или вътрешни или външни места,състави,съдържащи като активно

вещество най-малко едно съединение с обща формула /I/, заедно с един или повече съвместими разредители или добавки, които са подходящи за целта. Всички тези състави могат да се получат съгласно общоприетите в тази област методики.

Съставите, които са подходящи за приемане от гръбначните животни или от човека, включват формулировки, подходящи за орално, парентерално, презкожно, например, еднократни течни дози, или локално приемане.

Съставите за орално приемане включват едно или повече съединения с обща формула /I/, заедно с фармацевтично приемливи носители или обвивки и включват, например, таблетки, дражета, капсули, пасти, гелове, за оросяване, медикаментозни храни, медикаментозни води за пиене, медикаментозни диетични добавки, болуси за бавно освобождаване на дозата или други устройства за бавно освобождаване на дозата, предназначени да се задържат в стомашно-чревния тракт. Всеки от тези състави може да включва активното вещество, поставено в микрокапсули или покрито с киселинно или алкално-неустойчиви или други фармацевтично допустими за чревния тракт покрития. Могат също да се използват и хранителни смеси и концентрати, съдържащи съединения от настоящото изобретение за употреба във формулировки, предназначени за медицински диети, питейни води или други подобни за консумиране от животни.

Съставите за парентерално приемане включват разтвори, емулсии или суспензии, поставени във всякакъв подходящ фармацевтично-приемлив носител и твърди или полутвърди тръбички, поставени подкожно или таблетки, предназначени да освобождават активното вещество за продължителен период и могат да се направят стерилни по всякакъв начин, който е известен в тази област.

Съставите за презкожно и локално приемане включват спрейове, прахове, бани, дезинфекционни разтвори, душове, струи, греси, шампоани, кремове, мазилни продукти на база парафини или формулировки във вид на течни еднократни дози и устройства /например, обеци за ушите/, при-

крепени външно към животното по такъв начин, че да упражняват локален или системен контрол върху членестоногите.

Течните или твърди примамки, подходящи за борба с членестоноги, съдържат едно или повече от съединенията с обща формула /I/ и носител или разредител, които могат да съдържат хранителна субстанция или други вещества, които да възбудят към консумиране от страна на членестоногите. На практика, в селското стопанство рядко се използват съединенията от изобретението самостоятелно. По често тези съединения се включват в състави. Тези състави, които се използват като инсектициди, съдържат съединение, съгласно изобретението така, както е описано по-горе, като активна съставка заедно с приемливи за земеделието твърди или течни носители и повърхностно-активни вещества - също приемливи за земеделието. В частност може да се използват обичайните носители и повърхностно-активни вещества. Тези състави също се включват в обхвата на изобретението.

Тези състави могат също да съдържат всякакъв вид други ingredienti, като например, защитни колоиди, адхезиви, сгъстители, тиксотропни вещества, проникващи вещества, инсектицидни масла /по-специално за борба с акарите/, стабилизатори, консервиращи вещества /по-специално такива, които са устойчиви на плесени/, свързващи вещества или други подобни, както и други познати активни вещества с пестицидни свойства /особено инсектициди или фунгициди/ или със свойства, регулиращи растежа на растенията. По-общо казано, съединенията използвани в изобретението, могат да се комбинират с всички твърди или течни добавки, съответстващи на обичайната техника за формулиране.

Нормата за употреба на съединенията от изобретението варира в широки граници, като същата зависи особено от природата на вредителя, който трябва да се унищожи, и от степента на заразяване на растенията с тези вредители.

В общност, съставите, съгласно изобретението, обикновено съдър-

жат приблизително от 0,05 до 95 тегловни % едно или повече активни вещества, съгласно изобретението; приблизително от 1 до 95 % един или повече твърди или течни носители и незадължително, приблизително от 0,1 до 50% едно или повече повърхностно-активни вещества.

В съответствие с вече казаното, съединенията, използвани в изобретението, най-общо се комбинират с носители и незадължително - с повърхностно-активни вещества.

В настоящето описание терминът "носител" включва органично или неорганично вещество, естествено или синтетично, с което активното вещество се комбинира, за да се улесни неговото приложение към растенията, семената или почвата. Следователно този носител, най-общо, е инертен и трябва да бъде приемлив за селското стопанство, особено за третираното растение. Носителят може да бъде твърд /глина, естествени или синтетични силикати, силиций, смоли, парафини, твърди торове, например, амониев ^{смляни} соли и естествени минерали, като например, каолини, глини, талк, варовик, кварц, атапулгит, монтморилонит, бентонит или инфузорна пръст и синтетични смляни материали, като например, силиций, двуалуминиев триоксид, силикати, особено, алуминиев или магнезиев. Подходящи твърди носители за формулиране на гранули са: натрошени и разделени на фракции натурални скали, като например, калцит, мрамор, пемза, сепиолит и доломит, както и синтетични гранули от неорганични и органични брашна, и гранули от органичен материал, като например, трици, черупки от кокосов орех, царевични кочани, тютюневи стебла; кизелгур, листна маса от царевица, трикалциев фосфат, корк на прах, сажди като абсорбент и водоразтворими полимери, смоли, парафини, твърди торове и такива състави при желание могат да съдържат едно или повече съвместими умокрящи, диспергиращи, емулгиращи или оцветителни вещества, които ако са в твърд вид могат да служат и като разредител. Носителят може също да бъде и течен: алкохоли, особено бутанол или гликол, както и тяхните етери или естери, особено метилгликол ацетат; кетони, по-специално

ацетон, циклохексанон, метилетил кетон, метилизобутил кетон и изофорон; нефтени фракции; парафинови или ароматни въглеводороди, по-специално, ксилоли или алкилнафталини, нефтени фракции, минерални и зеленчукови масла; алифатни хлорирани въглеводороди, по-специално, трихлоретан или метилен хлорид, или ароматни хлорирани въглеводороди, по-специално, хлорбензоли; водоразтворими или силно полярни разтворители, като например, диметилформамид, диметил сулфоокис или **N**-метилпиролидон, както и вода; втечнени газове и други подобни и смеси от тези вещества.

Повърхностно-активното вещество може да бъде емулгиращо, диспергиращо или умокрящо от йонен или нейонен тип или пък смес от повърхностно-активни вещества. Същите могат да бъдат, например, соли на полиакрилови киселини, соли на лигносулфонови киселини, соли на фенолсулфонови или нафталинсулфонови киселини, полокондензати на етиленов окис с мастни алкохоли, мастни киселини или мастни естери или мастни амини, заместени феноли /по-специално алкилфеноли или арилфеноли/, естери на сулфоянтарната киселина, производни на таурин /по-специално алкилтаурати/, фосфорни естери на алкохоли или на поликондензати на етиленов окис с феноли, естери на мастни киселини с полиоли, и сулфатните, сулфонатните и фосфатните производни на споменатите съединения. Присъствието на поне едно повърхностно-активно вещество е от първостепенно значение, когато активното вещество и/или инертният носител са само много слабо разтворими във вода или изобщо неразтворими, а носителът във формулацията е вода.

Съставите от изобретението по-нататък могат да съдържат различни добавки, като например, адхезиви и оцветители. Като адхезиви във формулировките могат да се използват карбоксиметилцелулоза и натурални и синтетични полимери във вид на прахове, гранули или латекс, като например, гума арабика, поливинилов алкохол и поливинилов ацетат, както и натурални фосфолипиди, като например, кефалин и лецитин, и синтетични фосфолипиди. Други добавки могат да бъдат минерални и

растителни масла. Възможно е да се използват оцветители, като например неорганични пигменти, например, желязен окис, титанов окис и берлинско синьо, и органични багрила, като например, ализариново багрило, азо багрила и метални цтелоцианинови багрила, както и незначителни количества подхранващи елементи, като например, соли на желязото, манган, бор, кобалт, молибден и цинк.

Съставите, съдържащи съединения с обща формула /I/, които се прилагат за борба с членестоноги, нематоди по растенията, хелминти или протозойни вредители, могат също да съдържат и синергитици /например, пиперонил бутилат или сесамекс/, стабилизатори, други инсектициди, акарициди, нематоциди за растения, антихелминти или антикоксидиоциди, фунгициди /земеделски или ветеринарни, например, беномил, ипродион/, бактерициди, привличащи или отблъскващи за членестоногите или гръбначните животни вещества или феромони, ~~де~~одеодоранти, ароматизиращи вещества, бои, и спомагателни терапевтични вещества, например, микроелементи. Те могат да бъдат предназначени да увеличават силата, устойчивостта, безопасността, поглъщането, ако е необходимо, гамата от вредители, срещу които се води борба, или да придадат на състава други полезни свойства при един и същ обект на обработване или лечение.

Примери за други пестицидно-активни съединения, които могат да се включат в, или да бъдат използвани заедно със съставите от настоящото изобретение са: ацефат, хлорпирифос, диметон-S-метил, дисулфотон, етопрофос, фенитротрион, малатион, монохлорофос, ператион, фозалон, пиримифос-метил, триазофос, цифлутрин, циперметрин, делтаметрин, фенпропатрин, фенвалерат, перметрин, алдикарб, карбосулфан, метомил, оксамил, пиримикарб, бендиокарб, тифлубензурон, диклофол, ендосулфан, линдан, бензоксимат, картап, цихексатин, тетрадифон, авермектини, ивермектин, милбемицини, тиофанат, трихлорфон, дихлорвос, диаверидин и диметридазол.

За приложението си в селското стопанство съединенията с обща формула I следователно най-общо са под формата на състави, които

могат да имат различни твърди или течни форми. Течните състави могат да се използват за обработване на субстрати или моста, нападнати или изложени на нападение от членестоноги, включително помещения, външни или закрити складове или работни помещения, контейнери или съоръжения и стоящи или течащи води.

Твърдите хомогенни или хетерогенни състави, съдържащи едно или повече съединения с обща формула /I/, например, гранули, таблетки, брикети или капсули, могат да се използват за обработване на води /стоящи или течащи/ за определен период от време. Подобен ефект може да се постигне, като се използват изтичащи във вид на струйка или периодично подавани храни, състоящи се от вододиспергируеми концентрати, описани по-горе.

Могат също да бъдат използвани и състави под формата на аерозоли и водни и неводни разтвори или дисперсии, които са подходящи за разпръскване, за образуване на мъгла и малко- и сверхмалкообемно разпръскване.

Твърдите форми на съставите, които могат да се споменат, са прахове за посипване /със съдържание на съединение с обща формула I с възможност за вариране до 80%/ или умокряеми прахове или гранули, особено тези, които са получени чрез екструзия, пресоване, импрегниране на носителя под форма на гранули, или гранулиране, започващо от прахообразен материал /съдържанието на съединението с обща формула I в тези умокряеми прахове или гранули е в границите от 0,5 до 80%/.

Разтвори, в частност емулгируеми концентрати, емулсии, свободно изтичащи, аерозоли, умокряеми прахове /или прахове за разпръскване/ свободно изтичащи сухи състави и пасты, могат да се посочат като форми на състави, които са течни или са предназначени да образуват течни състави при прилагането им.

Най-често емулгируемите или разтворимите концентрати съдържат и от 5 до 80% активно вещество, докато готовите за приложение

емулсии или разтвори съдържат от 0,01 до 20 % активно вещество. Освен разтворителя, емулгируемите концентрати съдържат, при необходимост, от 2 до 30% подходящи добавки, като например, стабилизатори, повърхностно-активни вещества, проникващи вещества, инхибитори на корозията, оцветители или адхезиви.

Чрез разреждане с вода на концентратите могат да се получават всякакви подходящи за приложение върху растенията концентрации.

Концентрираните суспензии, които могат да се прилагат чрез разпръскване, се приготвят по такъв начин, че да представляват един стабилен течен продукт, който не се утаява /фино смлян/ и обикновено съдържат от 10 до 75% активно вещество, от 0,5 до 30% повърхностно-активно вещество, от 0,1 до 10% тиксотропно вещество, от 0 до 30% подходящи добавки, като например, антипенители, инхибитори на корозията, стабилизатори, проникващи вещества, адхезиви и като носител — вода или органична течност, в която активното вещество е почти неразтворимо или неразтворимо, някои органични твърди вещества или неорганични соли могат да бъдат разтворени в носителя с цел предотвратяване на утаяването или като антифриз за водата.

Умокряемите прахове /или праховете за разпръскване/ обикновено се приготвят така, че да съдържат от 10 до 60% активно вещество и в добавка обикновено съдържат от 0 до 5% умокрящо вещество към твърдия носител, от 3 до 10% диспергатор и ако е необходимо, от 0 до 30% един или повече стабилизатора и/или други добавки, като например, проникващи вещества, адхезиви или противотвърдителни, оцветители или други подобни.

За да се получат тези умокряеми прахове, активното вещество или вещества се смесва /ват/ много добре в подходящи смесители с допълнителните субстанции, които могат да бъдат импрегнирани върху поръсен пълнител и е /са/ смляно в мелница или друго подходящо дробилно устройство. По този начин се получават умокряеми прахове, умокря-

щата способност и суспендиращите свойства на които са полезни; същите могат да бъдат суспендирани във вода, за да се получат всякакви желани концентрации и тези суспензии могат да се използват много изгодно, в частност за приложение върху листната маса на растенията.

"Водо-диспергируемите гранули /ВДГ/" /гранули, които лесно се диспергират във вода/ имат много близък състав до този на умокряемите прахове. Те могат да се получат чрез гранулиране на формулировките, описани по-горе, за умокряемите прахове, или чрез мокър способ /включващ фино раздробяване на активното вещество с инертния пълнител и малко количество вода, например, от 1 до 20%, или с воден разтвор на диспергиращото вещество или свързващото вещество, след което се суши и пресява/ или чрез сух способ /пресоване, а след това смилане и пресяване/.

Както вече беше казано, водните дисперсии и емулсии, например, състави, получени чрез разреждане с вода, умокряем прах или емулгируем концентрат съгласно изобретението, са включени в основния обхват на изобретението. Емулсиите могат да бъдат от типа вода в масло или масло във вода, както и да имат гъста консистенция.

Всички тези водни дисперсии или емулсии или смеси за разпръскване могат да се прилагат към културите по всякакъв подходящ начин с всякакви подходящи средства, предимно чрез разпръскване, и при норми, които най-общо са от порядъка на от 100 до 1200 л смес за разпръскване/ха.

Продуктите и съставите, съгласно изобретението, удобно се прилагат към растителността и в частност към корените или листата, които са нападнати от вредители.

Друг метод за приложение на съединенията или съставите от изобретението е чрез химизация, което означава прибавяне на формулката, съдържаща активното вещество към водата за напояване. Това напояване може да бъде напояване с дъждовална машина за листните вре-

дители. Дозата за прилагане на активното вещество е обикновено в границите между 0,1 и 10 кг/ха, за предпочитане между 0,5 и 4 кг/ха. По-специално, нормите и концентрациите могат да варират в съответствие с прилагания метод и природата на използваните състави.

Общо казано съставите, които се използват за борба с членестоноги, нематоди по растенията, хелминти или протозойни вредители, обикновено съдържат от 0,00001% до 95%, по-специално от 0,0005% до 50% /тегловни/ едно или повече съединения с обща формула /I/ или всички активни съставки /т.е. съединенията /ето/ с обща формула /I/, заедно с останалите субстанции, които са токсични по отношение на членестоногите и нематодите по растенията, антихелминтите, антикоксиданти, синергитични вещества микроелементи или стабилизатори/. На практика, съставите, които се използват, и техните норми на приложение ще се подбират с цел да се постигне желания /ните/ ефект /и/ от работещите в селското стопанство, животновъдите, ветеринарният или хуманен лекар, отговарящ за борбата с вредителите или някой друг, запознат с този въпрос. Твърдите и течни състави за ^{локално} прилагане при животни, дървен материал, складирани продукти и домакински стоки обикновено съдържат от 0,00005 тегловни % до 90 тегловни %, по-специално от 0,001 до 10 тегловни % едно или повече съединения с обща формула /I/. За орално ^{парентерално} или ^и приемане от животните, включително презкожно, твърдите и течни състави обикновено съдържат от 0,1 до 90 тегловни % едно или повече съединения с обща формула I. Медикаментозните хранителни продукти нормално съдържат от 0,001 до 3 тегловни % едно или повече съединения с обща формула I. Концентратите и добавките, предназначени за смесване с хранителните продукти, обикновено съдържат от 5 до 90 тегловни %, за предпочитане от 5 до 50 тегловни % едно или повече съединения с обща формула /I/. Минералните соли за близане нормално съдържат от 0,1 до 10 тегловни % едно или повече съединения с обща формула I.

Праховите и течните състави за прилагане върху животните, човека, стоки, помещения или външни площи, могат да съдържат от 0,0001 до 15 тегловни % и по-специално от 0,005 до 2,0 тегловни % едно или повече съединения с обща формула /I/. Подходящите концентрации за обработване на води са между 0,0001 ppm и 20 ppm, и по-специално от 0,001 ppm до 5,0 ppm, от едно или повече от съединенията с обща формула /I/, същите могат да се използват терапевтично в рибните стопанства с подходящо време за излагане на въздействие. Ядивните примамки съдържат от 0,01 до 5 тегловни %, по-специално от 0,01 до 1,0 тегловни %, едно или повече съединения с обща формула /I/.

Когато се дават парентерално, орално, презкожно или по друг начин на гръбначни, дозата за съединенията с обща формула /I/ ще зависи от вида, възрастта и здравословното състояние на гръбначните, както и от естеството и степента на действителното им заразяване с членестоноги, хелминти или протозойни вредители. За орално или парентерално приемане, най-общо са подходящи: единична доза от 0,1 до 100 мг, за предпочитане от 2,0 до 20,0 мг за 1 кг живо тегло на животното или дози от 0,01 до 20,0 мг, за предпочитане от 0,1 до 5,0 мг за 1 кг живо тегло на животното, за да може да се поддържа лечението. Чрез използване на формулировки с контролирано освобождаване на дозата или устройства със същата цел, необходимите дневни дози за период от месеци могат да се обединят и дадат на животното в една единична доза.

Следните конкретни примерни изпълнения илюстрират агрохимичните състави, съдържащи съединенията от изобретението и по-нататък - инсектицидните и акарицидните приложения и свойства на някои съединения.

ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ ЗА СЪСТАВИ /ФОРМУЛИРОВКИ/

Следните примерни изпълнения за състави №23 до 28 илюстрират състави, които се използват срещу членестоноги, по-специално инсекти и арахниди, нематоди по растенията и хелминти или протозойни вредители, които съдържат като активно вещество съединения с обща формула /I/, по-специално тези съединения, които са описани в примерните изпълнения за получаване № 1 до 22 и в таблици 3 и 4.

Съставите, описани в примерните изпълнения за състави № 23 до 28, могат да се разтварят във вода, за да се получат състави, които могат да се разпръскват с концентрация, която е подходяща за тази цел. Общото химично описание на ingredientите /които са дадени само в тегловни %/, използвано в примерните изпълнения за състави № 23 до 28, дадено по-долу, е както следва:

Етилан ВСР	кондензат на нонилфенилетиленов окис
Сопрофор ВSV	кондензат на тритирилфенил и етиленов окис
Арилан СА	70% тегло/обем разтвор на калциев додецилбензолсулфонат
Солвесо 150	лек. C ₁₀ -ароматен разтворител
Арилан S	натриев додецилбензолсулфонат
Дарван	натриев лигносулфонат
Селит РБ	синтетичен магнезиев силикат – като носител
Сопропон Т36	натриева сол на поликарбоксилна киселина
Родигел 23	полизахарид на ксантанова смола
Бентон 38	органично производно съединение на магнезиев монтморилонит
Аерозил	силициев двуокис с микроразмер на частиците

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 23.

Водоразтворим концентрат се получава от:

Активно вещество	7%
Етилан ВСР	10%
N-метилпиролидон	83%

чрез разтваряне на Етилан ВСР в порция от **N**-метилпиролидон, след което се прибавя активното вещество, като сместа се бърка и нагрява, докато стане пълно разтваряне. Полученият разтвор се допълва до 100%, като се изсипва останалата част от разтворителя.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 24.

Емулгируем концентрат се получава от:

Активно вещество	7%
Сопрофор BSU	4%
Арилан CA	4%
N -метилпиролидон	50%
Солвесо 150	35%

чрез разтваряне на Сопрофор **BSU**, Арилан **CA** и активното вещество в **N**-метилпиролидон и след това прибавяне на Солвесо 150 до запълване на обема.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 25.

Умокрям прах се получава от:

Активно вещество	40%
Арилан S	2%
Дарван №2	5%
Целит PF	53%

чрез смесване на инградиентите и смилање на сместа в чукова мелница до размер на частиците, по-малък от 50 микрона.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 26.

Боден разтвор на свободно изтичаща формулировка се получава от:

Активно вещество	40,00%
Етилан ВСР	1,00%
Сопропон Т36	0,20%
Етилен гликол	5,00%
Родигел 23	0,15%
Вода	53,65%

чрез интимно смесване на ингредиентите и смилането им в сачмена мелница, докато средният размер на частиците стане по-малък от 3 микрона.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 27.

Емулгируем суспензионен концентрат се получава от:

Активно вещество	30,0%
Етилан БСР	10,0%
Бентон 38	0,5%
Солвесо 150	59,5%

чрез интимно смесване на ингредиентите и смилането им в сачмена мелница, докато средният размер на частиците стане по-малък от 3 микрона.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 28.

Вододиспергируеми гранули се получават от:

Активно вещество	30%
Дарван 2	15%
Арилан S	8%
Целит РР	47%

чрез смесване на активните съставни части, микронизирането им в мелница, използваваща енергията на флуиди, и след това гранулиране в ротационен гранулятор чрез разпръскване чрез разпръскването на сместа върху вода в достатъчно количество вода /до 10% тегло/обем/. Получените гранули се сушат в сушилня с кипящ слой с цел да се отстрани излишното количество вода.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 29.

Прах за посипване може да бъде получен чрез интимното смесване на:

Активно вещество	1. до 10%
Талк — суперфино смлян	99 до 90%

Този прах може да се прилага към мястото на нападение от членестоноги, например, сметища, складирани продукти или домакински стоки или инфектирани или нападнати животни от вредителите, или при съществуващ риск от напад от членестоноги, за борба с членестоноги чрез орален

прием. Подходящи средства за разхвърляне на праха за посипване върху мястото на нападение от членестоноги са механичните вентилатори, ръчни сита и устройства за самолечение в животновъдството.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 30.

Ядивна примамка може да се получи чрез интимно смесване на:

Активно вещество	0,1 до 1,0%
Пшенично брашно	80%
Меласа	19,9 до 19,0%

Тази ядивна примамка може да се разхвърли върху мястото, например, в домашни и промишлени помещения, т.е. кухни, болници или складове, или външни площи, нападнати от членестоноги, например, мравки, скакалци, хлебарки и мухи, чрез орално приемане за борба с членестоноги.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 31.

Разтвор може да се получи от:

Активно вещество	15%
Диметилсулфоокис	85%

чрез разтваряне на пиролното производно съединение в порция от диметилсулфоокиса и след това добавяне на още от диметилсулфоокиса до получаване на желания обем. Този разтвор може да се приложи на домашни животни, нападнати от членестоноги, презкожно във вид на еднократна течна доза - като приложение, или след стерилизация чрез филтруване през политетрафлуоретиленова мембрана /0,22 мкм големина на порите/, чрез парентерално инжектиране, при норма на приложение от 1,2 до 12 мл разтвор за 100 кг живо тегло на животното.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 32.

Умокрям прах може да се приготви от:

Активно вещество	50%
Етилан ВСР /9 мол окис за 1 мол фенол/	5%
Аерозил	5%
Целит РБ	40%

чрез абсорбиране на Етилен БСР върху Аерозила, като се смесват с останалите ингредиенты и смилат в чукова мелница, при което се получава умокряем прах, който може да се разтваря във вода до получаване на концентрация от 0,001% до 2% тегло/обем на активното съединение и се прилага на мястото на нападения от членестоноги, например, от ларви на двукрили насекоми или нематоди по растенията чрез разпръскване, или за нападения домашни животни от, или при риск от нападение на членестоноги, хелминти или протозойни вредители чрез разпръскване или дезинфекциране, или чрез орален прием във водата за пиене за борба с членестоноги, хелминти или протозои.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 33.

Болуси с бавно освобождаване на активния компонент могат да се получат от гранули, съдържащи съгъстител, свързващо вещество, бавно-освобождаващо вещество и активното вещество, съгласно примерно изпълнение 27 при вавиране с % на съставите. Чрез пресоване на сместа се получава болус със специфично тегло 2 и повече и може да се приема орално от преживни домашни животни за задържане в ретикуло-рюмена на стомаха, за да се получи продължително бавно освобождаване на паролното съединение за удължен период от време с цел да борба с членестоноги, хелминти или протозои, нападнали преживните домашни животни.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 34.

Състав с бавно освобождаване на дозата може да се получи от:

Активно вещество	0,5 до 25%
Поливинилхлоридна база	75 до 99,5%

чрез свързване на поливинилхлоридната база с активното съединение в подходящ пластификатор, например, диоктилфталат, и пресоване със стап не или стапяне на хомогенния състав в подходящи форми, например, гранули, таблетки, брикети или ивици, подходящи например, за добавяне към стоящи води или когато са под формата на ивици/ленти/, изготвянето и като яки или обеци за ушите за прикрепяне към домашните животни с цел борба срещу инсектите чрез бавно освобождаване на активното ве-

щество.

Подобни състави могат да се получат чрез заместване на активното вещество в примерните изпълнения за състави с подходящо количество друго съединение с обща формула /I/.

ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ ЗА СЪСТАВИ, КОИТО СЕ ИЗПОЛЗУВАТ ЗА БОРБА С ПЕСТИЦИДИ.

В следващите примерни изпълнения 35 до 47, съединенията съгласно изобретението се прилагат с различни концентрации. Употребата на 1 ppm /концентрацията на съединението в части за милион от прилагания изпитван разтвор/ разтвор, суспензия или емулсия за листно приложение съответствува приблизително на приложение на 1 г/ха активен ингредиент, на основата на приблизителния обем за разпръскване от 1000 л/ха /достатъчно за изтичане/. Така в следните спрейове за листно приложение концентрацията от около 6,25 до 500 ppm отговаря на около 6 - 500 г/ха. При третиране на почви, 1 ppm концентрация /на база около 7,5 см дълбочина на почвата, съответствува приблизително на 1000 г/ха, приложение чрез разпръскване по полето.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 35.

Активност срещу Aphid:

Приготвя се смес от:

- 0,01 г активно вещество

- 0,16 г диметилформамид

- 0,638 г ацетон

- 0,002 г повърхностно-активна смес, съдържаща и двата - алкиларил-полиетерен алкохол и алкиларил полиетерен алкохол със сулфонова група при арилната част.

- 98,99 г вода

Тази разтворена във вода смес се разпръсква върху нискорастущи растения от вида *tropaeolum*, засадени в саксии, върху които се развиват възрастни и личинки в стадий на непълно превръщане на *Aphis nasturtii*. Броят на последните за 1 саксия са 100 - 150.

Обемът на водната смес, която се разпръсква е достатъчен да омокри растенията до изтичаненето ѝ от съда. След разпръскването саксиите се държат при 20°C в продължение на 1 ден, след което се преброяват останалите живи *Aphis nasturtii*. Процентът за смъртността е 100 за съединенията от примерни изпълнения 1, 2, 3A, 4, 5, 16B, 17, 18, 19, 20 и за ДПС № 12, 24, 33, 34, 38, 39, 42, 44, 45, 54, 57, 60, 62, 98-100, 102-104, 125, 128, 130, 131, 135, 137, 141, 142, 144, 157, 158, 162, 165, 166 и 174 при концентрация 100 ppm.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 36.

Активност срещу червеи:

Използва се същата процедура за формулиране, както в примерно изпълнение 35. Но в този случай се развъждат 150-200 двупетнисти червеи *Tetranychus urticae* върху зелен фасул. След разпръскването, растенията се държат в продължение на 5 дни при 30°C. Регистрира се 100% смъртност за съединенията от примерни изпълнения 2, 3A, 16B, 17 и 18 и ДПС № 9, 20, 25, 41, 44, 46, 52, 53, 58, 59, 63, 64, 70, 74, 77-81, 83, 90, 98, 99, 102, 124 и 141 при концентрация 100 ppm.

ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ 37-39.

Активност срещу *Spodoptera eridania*.

37: Използва се формулировката от примерно изпълнение 35. В този случай, ларви във втори възрастов стадий се развъждат върху *Phaseolus lunatus* с височина 15 см. След пет дни се установява следния % смъртност: 100% смъртност се получава от прилагането на съединенията от примерни изпълнения № 3A, 3B, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 15B, 16B, 17, 18, 20, 21B, 21B, и ДПС № 42, 44, 60, 62, 64, 98-100, 102, 103, 121, 124, 125, 131, 141, 142, 144, 162, 166 и 174 при концентрация 100 ppm; 80% смъртност се получава от прилагането на съединението от примерно изпълнение 13 при концентрация 500 ppm.

38: Използва се същата процедура за формулиране, както в примерно изпълнение 35, но в този случай съдържанието на формулировката е следното:

- 2,5 мг активно вещество

- 0,05 г диметилформамид

- 9,9228 г ацетон

- 0,0247 г повърхностно активно вещество /както в примерно изпълнение 35/

- 90 г вода

Съединението от примерно изпълнение 4 предизвиква 100 % смъртност върху *Spodoptera eridania* при концентрация 25 ppm.

39. Използва се същата процедура за формулиране, както в примерно изпълнение 38, с изключение на това, че съставът е следният.

- 0,625 мг активно вещество

- 12,5 мг диметилформамид

- 9,9621 г ацетон

- 0,0247 г повърхностно активно вещество /както в примерно изпълнение 35/

- 90 г вода

Съединенията от примерни изпълнения 1 и 2 предизвикват 100% смъртност върху *Spodoptera eridania* при концентрация 6,25 ppm.

ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ 40-43.

Активност върху *Epilachna varivestis, muls.*

Развъждат се ларви от *Epilachna varivestis, muls* във втори възрастов стадий върху *Phaseolus lunatus* с приблизителна височина 15 см. След пет дни се получава 100% смъртност от съединението от примерно изпълнение 13 при концентрация 125 ppm.

41. Използвайки процедурата за формулиране от примерно изпълнение 38, но като активно съединение се включва това, от примерно изпълнение 8, се получава 100% смъртност върху *Epilachna varivestis, muls* при концентрация 25 ppm.

42. Използвайки процедурата за формулиране от примерно изпълнение 35, но като активно вещество се включва съединението от примерно изпълнение 15A /на което е премахнат брома/, се получава

100% смъртност на *Epilachna varivestis, muls* при концентрация 100 ppm.

43: Използва се същата процедура за формулиране, както в примерно изпълнение 40, но в този случай формулировката съдържа:

- 10 мг активно вещество
- 0,2 г диметилформамид
- 9,7657 г ацетон
- 0,0243 г повърхностно-активно вещество /като в примерно изпълнение 35/
- 90 г вода

Отбелязва се следният % смъртност на *Epilachna varivestis, muls*:
80% смъртност, предизвикана от съединенията от примерни изпълнения 15A и 15B, при концентрация 100 ppm и 100% смъртност, предизвикана от съединенията от примерни изпълнения 1, 2, 9, 17, 18 и ДПС № 42, 44, 60, 62, 64, 98, 99, 124, 125, 141, 142 и 144 при концентрация 100 ppm.

ПРИМЕРНИ ИЗПЪЛНЕНИЯ 44-46.

Активност върху *Musca domestica*.

Токсичното вещество, под формата на 10 мл воден захарен разтвор, съдържащо 10% тегло/тегло захар и 100 ppm от химичния токсикант, се формулира по подобен начин на този, описан в примерно изпълнение 35. По-нататък може да се направи серия от разреждания, ако е необходима. Приготвят се следните 3 формулировки за теста:

	Примерно изпълнение		
	44	45	46
Активно вещество, мг	10	10	1,25
Диметилформамид, мг	160	200	25
Повърхностно-активно вещество, мг /като в прим. изпълнение 35/	2,15	24,3	14,25
Ацетон, г	8,42	9,766	5,73
Вода, г	88,99	81	84,38
Захар, г	10	9	9,84

Двадесет и пет мухи / *Musca domestica* / във възрастов стадий се упоаяват с CO_2 и след това пренасят в чаша с примамка, съдържаща токсичната формулировка. След престой от 1 ден при $27^{\circ}C$, се измерва % - та смъртност, както следва:

За примерно изпълнение 44: 100% смъртност от съединенията от примерни изпълнения 1, 2, 35, 4-6, 8, 9, 16B, 17-20, 21B и 21B и ДПС ~~на~~ 42 44, 60, 62, 64, 98, 99, 100, 102, 103, 121 124, 125, 131, 141, 142, 144, 162, 166 и 174 при концентрация 100 ppm.

За примерно изпълнение 45: 100% смъртност от съединението от примерно изпълнение 12 при концентрация 100 ppm.

За примерно изпълнение 46: 100% смъртност за съединенията от примерни изпълнения 1, 2 и 5 при концентрация 12,5 ppm.

ПРИМЕРНО ИЗПЪЛНЕНИЕ 47.

Активност върху листояд по царевичката.

Получава се формулировка по подобен на описания в примерно изпълнение ³⁵ начин, с изключение на това, че за получаване на първоначална концентрация от 200 ppm се използва само 48,99 г вода. След това директно се използват аликвотни части от тази формулировка, съгласно необходимата за теста концентрация, в ppm /части за милион/, като се спазва следната процедура за теста.

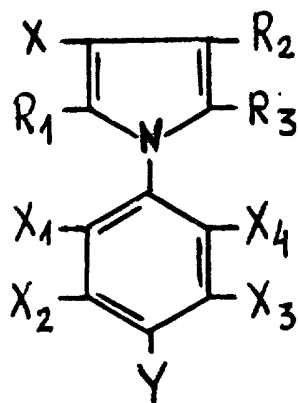
В контейнер, в който е поставена глиесто-пясъчна почва /60 се поставя аликвотна част от формулировката на тестваното съединение с концентрация 200 ppm /както е определено за крайната концентрация на тестваното съединение в почвата/, 3,2 мл вода и пет стрижки предварително поникнал царевичен разсад. Контейнерът се разклаща акуратно с цел да се получи добро размесване на тестваната формулировка, който се прави в почвата, След това, в отвора се поставят 20 яйца от листояд.

След това в отвора се прибавят вермикулит /1 мл/ и вода /1,7 мл/. По същият начин се приготвя и нетретираната контрола, като се прилага същото екивотно количество вода-ацетон-диметилформамид /емулгиращ разтвор/, което не съдържа тестваното съединение. Допълнително, като стандартна за теста проба, се използва една третирана контрола с търговски технически продукт/съединение/, формулиран по същия начин. След 7 дни се преброяват живите ларви на листояда, като се използва добре познатият метод "*Berlese*" на екстракция.

Следните съединения предизвикват 100% смъртност при концентрация в почвата 1,45, 0,72 и 0,36 ppm: Съединения от примерни изпълнения 35, 4 и 17 - 19 и ДПС № 98, 99, 101, 105, 113, 119, 121, 124, 125, 130 и 173.

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Производни на пирила с обща формула



I

в която X се подбира от групата, включваща: халоген, циано, цианато, тиоцианато, халогеналкил, алкокси, халогеналкокси, алкилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, халогеналкилтио, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкилкарбонил, алкенилтио, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкенилтио, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, халогеналкилтиокарбонил, фенилтиофенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилтио, хетероарилсулфинил и хетероарилсулфонил; като групите фенил незадължително са заместени с халоген, циано или халогеналкил, а хетероарилните групи представляват пет- или шестчленни моноцикленни пръстени, съдържащи един или два еднакви или различни хетероатоми: кислород, сяра или азот, и които хетероарилни групи незадължително са заместени с халоген, нитро, циано или халогеналкил; и където групите алкил, халогеналкил, алкенил, халогеналкенил, алкокси и халогеналкокси имат нормална или разклонена верига и по-малко от 10 въглеродни атома, и заместването с халоген във всички тези групи означава заместване с един или повече халогенни атоми, които могат да бъдат еднакви или различни, от монозаместване до пълно полизаместване;

R₁, R₂ и R₃ поотделно и независимо един от друг се подбираат от групата, състояща се от един от заместителите, които са изброени за X; водороден атом, алкилна група, и заместител, който може да бъде само един от трите радикала R₁, R₂ или R₃ и се подбира от групата, със-

тояща се от: формил, хидроксиминоалкилиденил, алкоксиминоалкилиденил, азидо, amino, алкиламино, диалкиламино, аралкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, арил-аминокарбониламино, бензилиденимино, алкилиденимино, алкоксиалкилидени-имино, диалкиламиноалкилиденимино, бис/алкилтио/метил, бис/арилтио/ме-тил, алкилтиоалкилиденимино, алкоксикарбониламино, халогеналкоксикарбо-ниламино, фенил, незадължително заместен с халоген, циано или халоген-алкил и хетероарилна група с пет-или шестчленен моноциклен пръстен, съдържащ един или два еднакви или различни хетероатома: кислород, сяра или азот, и които хетероарилни групи незадължително са заместени с халоген, нитро, циано или халогеналкил; и където групите алкил, халогеналкил, алкенил, халогеналкенил, халогеналкокси и алкокси, които са с нормална или разклонена верига имат по-малко от 10 въглеродни атома, и халогензаместването във всички тези групи означава замест-ване с един или повече халогенни атоми, които могат да бъдат еднакви или различни, от моно до пълно полизаместване;

Y се подбира от групата, състояща се от: халоген, циано, алкил, халоген-алкил, алкокси, халогеналкокси, алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкилтио, халогеналкилтио, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, алкилкар-бонил, халогеналкилкарбонил, алкенил, халогеналкенил, халогеналкинил, и алкинил; и където групите алкил, алкокси, халогеналкил, халогеналкокси, халогеналкинил и алкинил са с нормална или разклонена верига, и имат по-малко от 10 въглеродни атома, и халогензаместването във всички тези групи означава заместване с един или повече халогенни атоми, ко-ито могат да бъдат еднакви или различни, от моно- до пълно полиза-местване,

или Y е водороден атом, когато:

X означава халогенен атом или групата $R_5S/O/p$, в която p е 0, 1 или 2, а R_5 означава алкил, халогеналкил, алкенил или халогеналкенил; а алкил

и алкенил въглеродните вериги и халоген заместителите имат значения, определени по-горе,

R_1 и R_3 означават всеки поотделно водороден атом, и

R_2 означава циано група,

X_1, X_2, X_3 и X_4 поотделно и независимо се подбират от същата група заместители, която е описана за Y или означават водороден атом, като се изключи съединението, в което $X_4 = X_1 = Y = R_1 = X = R_2 = R_3 = \text{Cl}$ и в същото време $X_3 = X_2 = \text{H}$, и при условие, че поне единият от R_1, R_2 или R_3 се подбира от групата заместители, която е описана за X ; ако X_4 и X_1 означават водород, а X означава халоген или циано, тогава R_2 не е X , и ако X_4 и X_1 означават водород, а Y означава метил, тогава X не е бром.

2. Съединение с обща формула I съгласно претенция 1, характеризиращо се с това, че X се подбира между халогенен атом или групата, състояща се от циано, цианато, тиоцианато, халогеналкил, алкокси, халогеналкокси, алкилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, халогеналкилтио, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкилкарбонил, халогеналкилтиокарбонил, фенилтио, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилтио, хетероарилсулфинил, и хетероарилсулфонил; където групите фенил незадължително са заместени с халоген, циано или халогеналкил, а хетероарилните групи са пет- или шестчленни моноциклически пръстени, съдържащи един или два еднакви или различни хетероатома: кислород, сяра или азот, и хетероарилните групи незадължително са заместени с халоген, нитро, циано или халогеналкил, и където групите алкил, халогеналкил, алкокси и халогеналкокси са с нормални или разклонени вериги и имат по-малко от 10 въглеродни атома и халоген заместването във всички тези групи е моно-или най-много пълно полизаместване; R_1, R_2 и R_3 всеки поотделно и независимо се подбира от: същите заместители, които са описани за X ; водороден атом, алкилна група, и заместител най-много само на един от R_1, R_2 или R_3 , който заместител се подбира от групата, състояща се от: формил, хидроксииминоалкилиден, алкоксиимин

алкилиденил, азидо, амино, алкиламино, диалкиламино, аралкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, бензилиденимино, алкилиденимино, алкоксиалкилиденимино и диалкиламиноалкилиденимино, фенил, незадължително заместен с халоген, циано или халоген алкил и хетероарилна група с пет- или шестчленен моноциклен пръстен, съдържащ един или два еднакви или различни хетероатома кислород, сяра или азот и която хетероарилна група незадължително се замества с халоген, нитро, циано или халогеналкил, и където групите алкил, халогеналкил, халогеналкокси и алкокси са с нормална или разклонена верига и имат по-малко от 10 въглеродни атома, а халогензаместването във всички тези групи е моно или най-много пълно полизаместване;

Y се подбира между водороден атом или групата, състояща се от циано, алкил, халогеналкил, алкокси, халогеналкокси, алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкилтио, халогеналкилтио, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, алкилкарбонил, халогеналкилкарбонил, алкенил, халогеналкенил, халогеналкинил и алкинил; като групите алкил, алкокси, халогеналкил, халогеналкокси, халогеналкинил и алкинил са с нормална или разклонена верига и имат по-малко от 10 въглеродни атома, и халогензаместването на всички тези групи е моно- или до пълно полизаместване; и

X_1, X_2, X_3 и X_4 са описани в претенция 1..

3. Съединение с обща формула I, съгласно претенция 1 или 2, характеризиращо се с това, че заместителите алкил, алкенил, алкинил и алкокси, определени чрез $X, X_1, X_2, X_3, X_4, R_1, R_2, R_3$ и Y имат по-малко от 5 въглеродни атома.

4. Съединение с обща формула I', съгласно претенция 3, характеризиращо се с това, че X означава халогенен атом или групата $R_5S/O/p$, където p е 0, 1 или 2, а R_5 означава алкил, халогеналкил, алкенил или халогеналкенил,

R_1 означава водороден атом, халогенен атом или алкилтио;

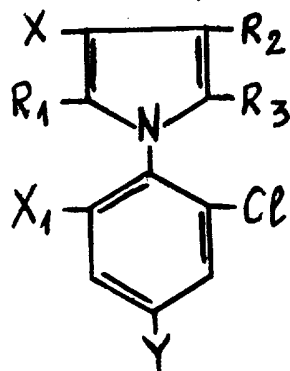
R_2 означава циано;

R_3 означава водороден атом или халогенен атом;

Y означава водороден атом, халогенен атом, халогеналкил или халогеналкокси, при условие, че Y е водороден атом така, както е определен в претенция 1, и

X_1, X_2, X_3 и X_4 поотделно и независимо се подбират от групата, състояща се от водороден атом, халогенен атом, C_{1-3} алкил, C_{1-3} алкокси и C_{1-3} алкилтио.

5. Съединение, съгласно претенция 4, с обща формула



II.

където X означава $R^5S/O/p$, където p е 0, 1 или 2, а R^5 означава CH_3 , CF_3 , CF_2Cl , $CFCl_2$, CF_2Br , CHF_2 , $CHCl_2$ или $CHClF$;

R_1 означава H, F, Cl или Br;

R_3 означава H, F, Cl или Br;

X_1 означава H или Cl; и

Y означава CF_3 или CF_3O .

6. Съединение, съгласно претенция 5, характеризизиращо се с това, че може да бъде:

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорметилтио/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорметилсулфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-

метилсульфинил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-
метилсульфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/хлордифлуор-
метилсульфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/хлордифлуор-
метилсульфинил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/хлордифлуор-
метилтио/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/трифлуорметил-
сульфинил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/трифлуорметил-
сульфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/дихлорфлуор-
метилтио/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/дихлорфлуор-
метилсульфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/дихлорфлуор-
метилсульфинил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/хлордифлуор-
метилтио/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/хлордифлуор-
метилсульфинил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-
метилсульфонил/-5-бромпирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/хлордифлуор-
метилсульфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-
метилсульфинил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-

метилсулфонил/пирол;

1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорметил-
сулфонил/пирол;

1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорметил-
сулфинил/пирол;

1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-циано-4-/дихлорфлуорметил-
сулфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-~~3~~-циано-~~4~~/дихлорфлуор-
метилтио/-5-метилтиопирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/бромдифлуор-
метилтио/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/бромдифлуор-
метилсулфинил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/бромдифлуор-
метилсулфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/метилсулфинил/-
пирол; или:

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/метилсулфонил/-
пирол..

7. Съединение с обща формула I съгласно претенция 4, характеризира-
що се с това, че X означава халогенен атом или групата $R_5S/O/\text{п}$, къде-
то п е 0, 1 или 2, а R_5 означава алкил, халогеналкил, алкенил или хало-
геналкенил; R_1 и R_3 всеки поотделно и независимо един от друг озна-
чава водороден атом; R_2 означава циано; Y означава водороден атом
или халогенен атом; и X_1 , X_2 , X_3 и X_4 всеки поотделно и независимо
един от друг се подбира от групата, състояща се от: водород, халоген,
 C_{1-3} алкил, C_{1-3} алкокси и C_{1-3} алкилтио..

8. Съединение, съгласно претенция 7, характеризиращо се с това, че оп-
ределението за R_5 алкил означава C_{1-4} алкил, а халогеналкил означава
трихалогенметил; когато Y е халоген, това означава, че Y е Cl или Br и

X_1 и X_4 всеки поотделно и независимо един от друг означава H, F, Cl, Br или CH_3 , а X_2 и X_3 са водород.

9. Съединение, съгласно претенция 7 или 8, характеризиращо се с това, че R_5 означава CF_3 , CCl_3 , CF_2Cl , $CFCl_2$ или CF_2Br .

10. Съединение, съгласно претенция 7, характеризиращо се с това, че може да бъде:

- 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилтио/пирол;
- 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилтио/пирол;
- 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилтио/пирол;
- 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилсулфинил/пирол;
- 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол;
- 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфинил/пирол;
- 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфонил/пирол;
- 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол;
- 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфинил/пирол;
- 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсулфонил/пирол;
- 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилтио/пирол;
- 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилсулфинил/пирол;
- 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилсулфонил/пирол;
- 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/трихлорметилтио/пирол;
- 1-/2,4-дихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол;
- 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-хлорпирол;
- 1-/2,4,6-трихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилсулфонил/пирол;
- 1-/2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол;
- 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилсулфинил/пирол;
- 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилсулфонил/пирол;
- 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилсулфинил/пирол;
- 1-/4-бром-2,6-дихлорфенил/-3-циано-4-/хлордифлуорметилсулфонил/пирол;
- 1-/4-бром-2,6-диметилфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилсулфинил/пирол;
- 1-/4-бром-2,6-диметилфенил/-3-циано-4-/трифлуорметилсулфонил/пирол;

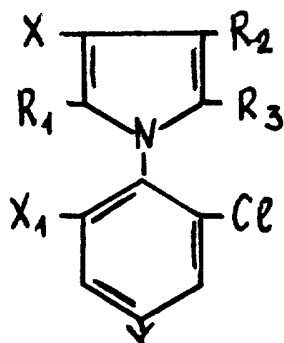
1-/4-бром-2,6-дифлуорфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/пирол.

11. Съединение с обща формула /I/, съгласно всяка от претенциите 1 до 4, 7, 8 и 9, характеризиращо се с това, че заместителите на Υ , определени като алкенил и халогеналкенил са съответно, алил и халогеналил, а където заместителите на Υ са определени като алкинил и халогеналкинил са, съответно пропаргил и халогенпропаргил.

12. Съединение с обща формула I съгласно претенции 1, 2 или 3, характеризиращо се с това, че R_1 означава водороден атом или халогенен атом; R_2 означава циано; X означава халогеналкил- $S/O/p$ група, където p е 0, 1 или 2; X_1 и X_4 не са водород; Υ означава халогеналкил или халогеналкокси група; и X_2 и X_3 са водороден атом.

13. Съединение, съгласно претенция 12, характеризиращо се с това, че R_1 , определен като халогенен атом, означава хлор или бром и X, определен като халогеналкил- $S/O/p$, означава трифлуорметилтио, трифлуорметилсулфинил или трифлуорметилсулфонил.

14. Съединение, съгласно претенция 2, с обща формула



където X означава $R_5 S/O/p$, p е 0, 1 или 2, а R_5 означава CH_3 , CF_3 , CF_2Cl или $CFCl_2$; R_2 означава циано; R_1 означава H, F, Cl, Br или NH_2 ; R_3 означава H, F, Cl, Br, CF_3 или CN; X_1 означава H или Cl и Υ означава CF_3 или CF_3O .

15. Съединение, съгласно претенция 2, характеризиращо се с това, че може да бъде:

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорметилсулфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорметил-

сулфинил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметил-
сулфинил-5-бромпирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-трифлуорметил-
сулфонил-5-бромпирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорметил-
тио/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-бром-3-трифлуорметилтио-4-циа-
но-5-хлорпирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-//трифлуорметил/карбониламино/-
3-трифлуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-/метилкарбониламино/-3-три-
флуорметилтио-4-циано-5-хлорпирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-
циано-5-хлорпирол;

1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-
5-хлорпирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-дихлорфлуорметилтио-
4-циано-5-хлорпирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2,4-бис/трифлуорметилтио/-3-
циано-5-аминопирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-
циано-5-бромпирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-
цианопирол;

1-/4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-5-
бромпирол;

1-/2-хлор-4-трифлуорметилфенил/-2-амино-3-трифлуорметилтио-4-циано-
5-бромпирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуорме-

тилтио/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-метилсулфинил/пирол;

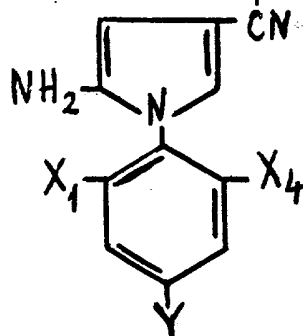
1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-2-хлор-3-циано-4-/дихлорфлуор-метилсулфонил/пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилтио/-пирол;

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметилфенил/-3-циано-4-/дихлорфлуорметилсул-сулфинил/пирол; или

1-/2,6-дихлор-4-трифлуорметоксифенил/-2-хлор-3-циано-4-/трифлуорме-тилсулфонил/пирол.

16.. Съединение съгласно претенция 1 с обща формула

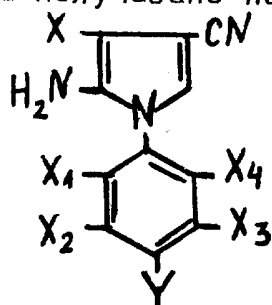


IIIa

където Y означава H, Cl, Br, CF₃ или OCF₃, а X₁ и X₄ поотделно означа-
чават H, Cl, F, CH₃ или SCH₃, при условие, че когато X₁ и X₄ са всеки от
тях водород, тогава Y не е H или Cl.

17.. Съединение, съгласно претенция 16, характеризиращо се с това, че
X₁ означава H или Cl, а Y означава CF₃ или CF₃O.

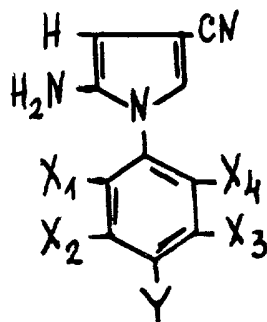
18. Метод за получаване на съединения с обща формула



Ia

където X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат същите значения, както във формула
/I/ в претенция 1, X означава халоген, трифлуорметил, циано, тиоцианат,
алкилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, халогеналкилтио, халогеналкил-

сулфинил, халогеналкилсулфонил, алкенилтио, халогеналкенилтио, халоген-
алкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилтио, фенилсулфинил, фе-
нилсулфонил, хетероарилтио, хетероарилсулфинил, или хетероарилсулфонил
характеризиращ се с това, че съединение с обща формула

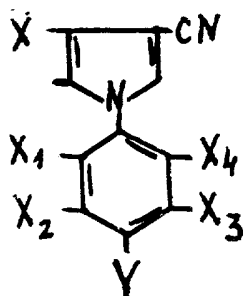


III

където заместителите имат същите значения, както в претенция 1, а
аминогрупата незадължително е защитена:

а/ взаимодействува с халогениращо вещество, незадължително
в присъствие на разтворител, при което се получава съединение с
обща формула /Ia/, в която X означава халоген, след което споменатото
съединение незадължително може да взаимодействува с трифлуорметил-
купро, съгласно общоизвестни методи, за да се получат съединение с
обща формула /Ia/, в която X е трифлуорметил;

б/ взаимодействува с три/алкилтио/метан или три/арилтио/метан в при-
съствие на киселина по Люис, след което полученото съединение с обща
формула



XI

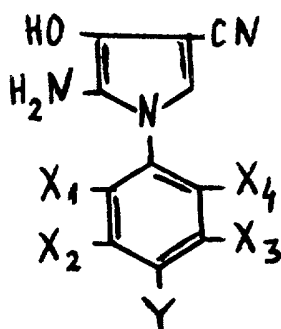
в която X е две/арилтио/метил, а другите заместители са определени в
претенция 1, незадължително взаимодействува с алкилнитрит, след това
се хидролизира, за да се получи съединение с обща формула /XI/, в коя-
то X означава формил, след това споменатото съединение се довежда в
контакт с хидроксилламин, дехидрира се съгласно известни методики и
се получава съединението с обща формула /Ia/, в която X означава циа-

но-група;

в/ взаимодействува със съединение с формула $MSCN$, в която M означава алкален метал, в присъствие на бром и разтворител, при което се получава съединението с обща формула Ia , където X означава тиоцианатна група и след това незадължително взаимодействие на споменатото съединение с алкилхалогенид или диалкил сулфат в присъствие на основа в среда от разтворител, като в полученото съединение с обща формула Ia X означава алкилтио; или

г/ взаимодействува със сулфенилхалогенид с формула $RSNaI$, в която R означава алкил, халогеналкил, фенил или хетероарил, а NaI означава халогенен атом, в органична течна реакционна среда и незадължително в присъствие на киселинен акцептор, при което се получава съединение с обща формула Ia , в която X означава алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетероарилтио, след което така полученото съединение незадължително се окислява съгласно общоприетите методики и се получава съединение с обща формула Ia , в която X означава $RS/O/p$, където p е 1 или 2.

19. Метод за получаване на съединения с обща формула Ia , изобразена в претенция 18, в която X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в претенция 1, а X означава цианат, алкокси или халогеналкокси, характеризиращ се с това, че съединение с обща формула



XXVIII.

в която всички заместители са определени в претенция 1, а amino- и

цианогрупите са защитени по подходящ начин, ако това е необходимо:

а/ взаимодействува с халогеноциан в присъствие на киселинен акцептор при което се получава съединение с обща формула Ia , в която X означава

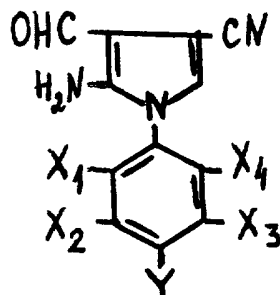
ва цианат;

б/ взаимодействува с алкилиращо вещество, незадължително в присъствие на основа, при което се получават съединения с обща формула /Ia/, в която X означава алкокси; или

в/ се халогеналкилира съгласно известни методи, при което се получават съединения с обща формула /Ia/, в която X означава халогеналкокси.

20. Метод за получаване на съединения с обща формула /Ia/, съгласно

претенция 18, в която X_1 , X_2 , X_3 ; X_4 и Y имат същите значения, както в претенция 1, а X означава халогеналкил, халогеналкилкарбонил или халогеналкилтиокарбонил, характеризиращ се с това, че съединение с обща формула



в която значенията на заместителите са дадени в претенция 1, а аминок и цианогрупите са защитени по подходящ начин, ако това е необходимо:

а/ взаимодействува с флуориращо вещество съгласно общоприетите методи, при което се получава съединението с обща формула /Ia/, в която X означава дифлуорметилна група;

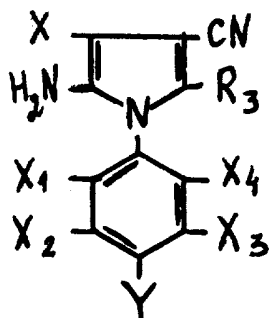
б/ взаимодействува с окислител с цел превръщане на групата -CHO в карбоксилна група, следва взаимодействие на полученото съединение с флуориращото вещество съгласно известните методи, при което се получава съединението с обща формула /Ia/, в която X означава трифлуорметил;

в/ се превръща в съединение, в което групата -CHO се измества от метилна група, след което полученото съединение се халогенира в среда от разтворител, при което се получава съединение с обща формула /Ia/, в която X означава бромметил или хлорметил; или

г/ взаимодействува последователно с метално производно съединение на халогеналкил или трифлуортриметилсилан с цел превръщане на групата

- CHO в халогеналкилкарбинол, окисляване на полученото съединение съгласно общоприетите методи, при което се получават съединения с обща формула /Ia/, в която X означава халогеналкилкарбонил, след то- незадължително /i/ ваYподлагане на споменатото съединение на действието на реагента на Lawesson, при което се получават съединения с обща формула /Ia/, в която X означава халогеналкил /тиокарбонил/ или /ii/ взаимодействие на съединението, в което X означава халогеналкилкарбинол, с халогениращо вещество, при което се получават съединения с обща формула /Ia/, в която X означава α -халогеналкил- α -халогенметил, след което се повтарят описаните по-горе етапи и при необходимост ^{на}Yзащитената група се отстранява защитата.

21. Метод за получаване на съединения с обща формула



Ib

в която X, X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат същите значения, както в претенция 1, а R₃ означава халоген, формил, бис/алкилтио или арилтио/метил, халогеналкил, алкил, незадължително заместен фенил или хетероарил, тиоцианат, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио, хетероарилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил или хетероарилсулфонил, ^{характеризираш се с това, че} Yсъединението с обща формула /Ia/, в която X означава циано и amino, при желание се защитава: а/ взаимодействува съгласно претенция 18/a/, при което се получават съединения с обща формула /Ib/, в която R₃ означава халоген, след което незадължително споменатото съединение /i/ взаимодействува с незадължително заместен хетероарил или фенил халогенид, в присъствие на мед съгласно общоприетите методи, или /ii/ взаимодействува с незадъл-

жително заместен фенил или хетероарил борна киселина в присъствие на паладий съгласно общоприетите методи, при което се получават съединения с обща формула /Iб/, в която R_3 означава незадължително заместен фенил или хетероарил, или /iii/ взаимодействува съгласно претенция 18/а/, при което се получават съединения с обща формула /Iб/, в която R_3 означава трифлуорметил;

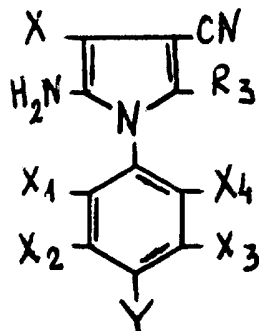
б/ взаимодействува съгласно претенция 18/б/, при което отначало се получава съединение с обща формула /Iб/, в която R_3 означава бис/алкилтио/метил или бис/арилтио/метил, а след това, незадължително, съединение с обща формула /Iб/, в която R_3 означава формил;

в/ взаимодействува с незадължително заместен фенил или хетероарил диазониева сол съгласно общоприетите методи, при което се получават съединения с обща формула /Iб/, в която R_3 означава незадължително заместен фенил или хетероарил или

г/ взаимодействува съгласно претенция 18/в, г/, при което се получават съединения с обща формула /Iб/, в която R_3 означава тиоцианат, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетероарилтио, след което незадължително се окислява; съгласно претенция 18/г/, при което се получават съединения с обща формула /Iб/, в която R_3 означава алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил, или хетероарилсулфонил при условие, че X не означава RS група, която може нежелателно да бъде подложена на окисление; и когато X означава халоген, незадължително третиране с алкиллитий съгласно общоприетите методи, след което рязко се охлажда с вода и сулфенилира съгласно претенция 18/в, г/, при което се получават съединения с обща формула /Iб/, в която X означава алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетероарилтио.

22. Метод за получаване на съединения с обща формула /Iб/, в която X,

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в претенция 1, а R_3 означава хидроксииминоалкилиденил, алкоксииминоалкилиденил, циано, халогеналкилкарбонил или халогеналкилтиокарбонил или алкил, характеризиращ се с това, че съединение с обща формула



XXIX.

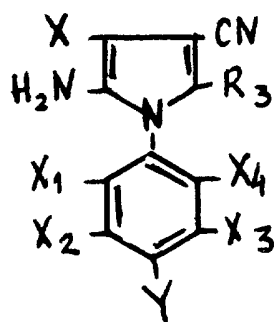
в която R_3 означава формил или алкилкарбонил, другите заместители имат същите значения, както в претенция 1, а X , циано- и amino-групите са защитени при необходимост:

а/ се кондензира с хидроксиламин или O-алкилхидроксиламин или техните присъединителни соли, в разтворител, при което се получава съединение с обща формула /Iб/, в която R_3 означава хидроксииминоалкилиденил или алкоксииминоалкилиденил, и когато R_3 означава хидроксиимометилиденил или алкоксиимометилиденил, групата R_3 се трансформира в циано, при което се получава съединение с обща формула /Iб/, в която R_3 означава цианогрупа;

б/ взаимодействува, когато R_3 означава формил, съгласно претенция 20 /а, б, в или г/, като се получава съединение с обща формула /Iб/, в която R_3 означава метил, халогеналкил, халогеналкилкарбонил или халогеналкилтиокарбонил; или

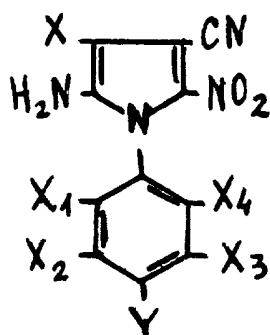
в/ взаимодействува, когато R_3 означава формил, с реактив на Гринярд, като се излиза от алкил халогенид или алкиллитий за получаване на карбинол, след което следва етап на дехидратация, при което се получава съединение, в което R_3 означава алкенил, след което се редуцира, с цел да се получи съединение с обща формула /Iб/, където R_3 е алкил, последвано незадължително от етап на премахване на защитната група.

23. Метод за получаване на съединения с обща формула



XXXIV

които се използват като междинни съединения и в която формула X, X₁, X₂, X₃, X₄ и Y имат същите значения, както в претенция 1, а R₃ означава амино, алкиламино, диалкиламино, аралкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, алкоксикарбониламино, алкилиденимино, бензилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, алкилтиоалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, алкилтиоалкилиденимино или азидо, характеризиращ се с това, че съединение с обща формула



XXX

в която значенията на заместителите са същите, както в претенция 1, а аминогрупата е защитена по подходящ начин, се редуцира, за да се получат съединения с обща формула /XXXIV/, в която R₃ означава амино, споменатите съединения взаимодействуват:

- а/ с алкилиращо средство в среда на органичен разтворител, при което се получава моно- или дизаместена аминогрупа или превръщане на аминогрупата в алкоксиалкилиденимино, която от своя страна се редуцира, при което се получават съединения с обща формула /XXXIV/, в която R₃ означава алкиламино, диалкиламино или аралкиламино;
- б/ с фосген и след това с амоняк, при което се получават съединения с обща формула /XXXIV/, в която R₃ означава аминокарбониламино;
- в/ с кисели алкилхлориди или кисели халогеналкил хлориди или анхид-

риди незадължително в присъствие на разтворител и/или органични киселини като акцептори, при което се получава съединение с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино или арилкарбониламино;

г/ с алкил или халогеналкилсулфонил халогениди или тяхните анхидриди при подходящи условия, при което се получават съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкилсулфониламино или халогеналкилсулфониламино;

д/ с алкил или арилизотиоцианати съгласно общоприетите методи, при което се получават съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава /алкиламино или ариламино/карбониламино;

е/ с алкилхлорформиат или халогеналкилхлорформиат по познатите методи, при което се получава съединение с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкоксикарбониламино или халогеналкоксикарбониламино;

ж/ с алкил или ариалалдехид съгласно известните методи, при което се получават съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкилиденимино или бензилиденимино;

з/ с алкилортоестер, като се получава съединение с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкоксиалкилиденимино;

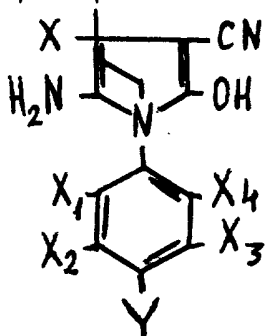
и/ с N,N -диалкилформамид или диалкилацеталното му производно, при което се получават съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава диалкиламиноалкилиденимино;

к/ с три/алкилтио/метан в среда от органичен разтворител, при което се получават съединения с обща формула /XXXIV/, в която R_3 означава алкилтиоалкилиденимино; или

л/ с p -толуолсулфонил азид съгласно известните методи или чрез превръщане в диазиниевата сол, след което следва редукция до образуване на хидразинова група, след което полученото съединение се обработва с азотна киселина и се получава съединение с обща формула /XXXIV/,

в която R_3 означава азидогрупа; след което, ако е необходимо, се премахва защитата.

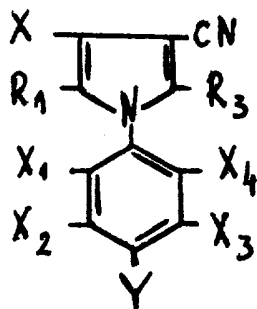
24. Метод за получаване на съединения с обща формула /Iб/, изобразена в претенция 21, в която X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в претенция 1, а R_3 означава цианато, алкокси или халогеналкокси, характеризиращ се с това, че съединение с обща формула



XXXI

в която групите amino, циано и X незадължително са защитени, взаимодейства съгласно претенция 19/а, б или в/, за да се получи съединение с обща формула /Iб/, в която R_3 означава цианато, алкокси или халогеналкокси.

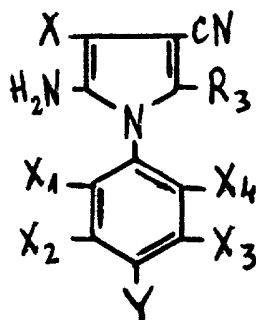
25. Метод за получаване на съединения с обща формула



Iv

в която X , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в претенция 1, а R_1 означава водород, халоген, тиоцианат, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио, хетероарилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил, хетероарилсулфонил, незадължително заместен фенил или хетероарил, алкилкарбонил, алкиламино, диалкиламино, аралкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбонил-

амино, алкоксикарбониламино, халогеналкоксикарбониламино, алкилидени-
мино, бензилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилидени-
мино, алкилтиоалкилиденимино, азидо, бис/алкилтио или арилтио/метил,
формил, халогеналкилкарбонил, халогеналкилтиокарбонил, халогеналкил или
алкил, характеризиращ се с това, че съединение с обща формула



Ib

в която е отстранена защитата на аминогрупата, след като се защитят
групите X, R₃ или циано, ако е необходимо:

а/ взаимодействува с диазотиращо вещество в среда от инертен раство-
рител, при което се получава съединение с обща формула /Ib/, в която
R₃ означава водород;

б/ взаимодействува с диазотиращо вещество в присъствие на халоген
като донор, при което се получава съединение с обща формула /Ib/, в
която R₁ означава халоген, след това, незадължително, споменатото съе-
динение взаимодействува с реактива на Гринярд или съединение на ли-
тия, последвано от взаимодействие с алифатен кисел хлорид или него-
вия анхидрид с цел да се получи съединение с обща формула /Ib/, в
която R₁ означава алкилкарбонил или обработване на споменатото съе-
динение съгласно претенция 21/д/ с цел да се получат съединения с
обща формула /Ib/, в която R₁ означава фенил или хетероарил;

в/ взаимодействува с диазотиращо вещество в присъствие на /SCN/₂
или с дисулфид в среда от разтворител, при което се получават съеди-
нения с обща формула /Ib/, в която R₁ означава тиоцианот, алкилтио,
халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио или хетеро-
арилтио, след което незадължително може да се окисли; съгласно претен-
ция 18/г/, при което се получава съединение с обща формула /Ib/, в

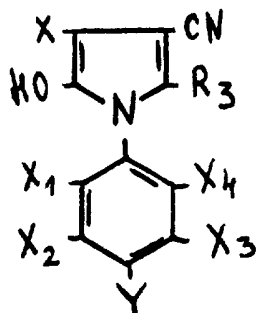
която R_1 означава алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил или хетероарилсулфонил;

г/ взаимодействува съгласно претенция 23 /а-л/, при което се получават съединения с обща формула /Iв/, в която R_1 означава алкиламино, диалкиламино, аралкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбониламино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, алкоксикарбониламино, халогеналкоксикарбониламино, алкилиденимино, бензилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, алкилтиоалкилиденимино или азидо; или

д/ взаимодействува с натриев нитрит и формалдоксим, меден сулфат и HCl съгласно известните методи, при което се получават съединения с обща формула /Iв/, в която R_1 означава формил, след което незадължително /i/ взаимодействува с алкил Гриняров реактив и след това се окислява до съединение с обща формула /Iв/, където R_1 означава алкилкарбонил, /ii/ взаимодействува съгласно претенция 22/а/, така, че да се получи съединение с обща формула /Iв/, в която R_1 означава хидроксииминоалкилиденил, алкоксииминоалкилиденил или циано или /iii/ взаимодействува съгласно претенция 20/а-г/, при което се получава съединение с обща формула /Iв/, където R_1 означава халогеналкилкарбонил, халогеналкилтиокарбонил, халогеналкил или метил, след което при необходимост се отстранява защитата; или споменатото по-горе съединение, в което R_1 означава формил се превръща съгласно известни методи в съединение с обща формула /Iв/, в която R_1 означава бис/алкилтио или арилтио/метил.

26.. Метод за получаване на съединения с обща формула /Iв/, в която $X, R_3, X_1, X_2, X_3, X_4$ и Y имат същите значения, както в претенция 1, а R_1 означава цианат, алкокси или халогеналкокси, характеризиращ се с

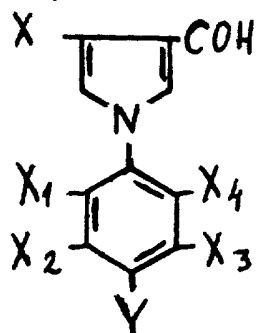
това, че съединение с обща формула



XXXII.

в която заместителите имат същите значения, както в претенция 1, а X, циано или R_3 са незадължително защитени по познатите методи, взаимодействува съгласно претенция 19/а, б и в/, при което се получава съединение с обща формула /Iв/, в която R_1 означава цианато, алкокси или халогеналкокси, след което незадължително се отстранява защитната група.

27. Метод за получаване на съединения с обща формула /I/, в която X, R_1 , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в претенция 1, а R_2 означава CHO, характеризиращ се с това, че съединение с обща формула /Iв/ се обработва с редуциращо вещество в среда от разтворител с цел превръщане на групата CN в групата CHO, при което се получава съединение, в което R_2 означава CHO, споменатото съединение незадължително се окислява съгласно общоприетите методи, като в резултат се получава съответното съединение с обща формула



XXXV

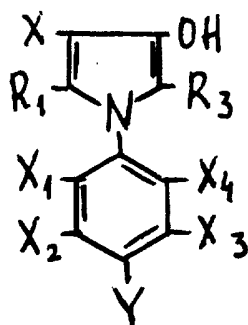
28. Метод за получаване на съединения с обща формула /I/, в която X, R_1 , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в претенция 1, а R_2 означава хидроксииминоалкилиденил, алкоксииминоалкилиденил, циано, халогеналкилкарбонил, халогеналкилтиокарбонил, алкил, халогеналкил, или бис/алкилтио или арилтио/метил, характеризиращ се с това, че съе-

динение с обща формула /I/, в която R_2 означава CHO , незадължително групите X , R_1 или R_3 се защитават по познатите начини, след което споменатото съединение взаимодействува съгласно претенция 20/а, б, в и г/ или 25/д/, последвано от етап на отстраняване на защитата, ако е необходимо.

29. Метод за получаване на съединения с обща формула /I/, в която X , R_1 , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в претенция 1, а R_2 означава амино, алкиламино, диалкиламино, аралкиламино, аминокарбониламино, алкилкарбониламино, халогеналкилкарбониламино, арилкарбонил-амино, алкилсулфониламино, халогеналкилсулфониламино, алкиламинокарбониламино, ариламинокарбониламино, алкоксикарбониламино, халогеналкокси-карбониламино, алкилиденимино, бензилиденимино, алкоксиалкилиденимино, диалкиламиноалкилиденимино, алкилтиоалкилиденимино, азидо, водород, халоген, тиоцианат, алкилтио, халогеналкилтио, алкенилтио, халогеналкенилтио, фенилтио, хетероарилтио, алкилсулфинил, алкилсулфонил, алкенилсулфинил, алкенилсулфонил, халогеналкилсулфинил, халогеналкилсулфонил, халогеналкенилсулфинил, халогеналкенилсулфонил, фенилсулфинил, фенилсулфонил, хетероарилсулфинил, хетероарилсулфонил, незадължително заместен фенил, или хетероарил или трифлуорметил, характеризиращ се с това, че съединение с обща формула /XXXV/ съгласно претенция 27, след незадължително защитаване на групите X , R_1 или R_3 , ако е необходимо ^и съгласно известните методи, се поставя при условията на реакцията на Курциус, например превръщане в киселинен хлорид, след което следва взаимодействие с азид на алкален метал или с дифенилфосфорил азид в присъствие на органична основа и в среда от алкохолен разтворител, при което се получава карбамат, който след това може да бъде хидролизиран, за да се получи съответното съединение, в което R_2 означава амино, след което незадължително взаимодействува съгласно претенция 23/а-л/ или 25/а-в/, след това, когато R_2 означава халоген, полученото съединение незадължително взаимодействува съгласно претенция 21/а/, послед-

вано при необходимост от етап на отстраняване на защитата.

30. Метод за получаване на съединения с обща формула /I/, в която X , R_1 , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в претенция 1, а R_2 означава цианато, алкокси или халогеналкокси, характеризиращ се с това, че съединение с обща формула

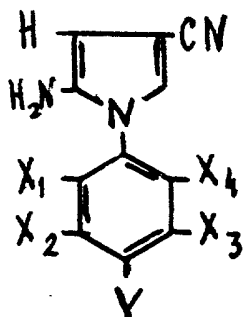


/XXXVI/

в която заместителите имат същите значения, както в претенция 1, след като групите X , R_1 или R_3 незадължително се защитят, ако това е необходимо, взаимодействува съгласно претенция 24, след което, ако е необходимо, се премахва споменатата защита.

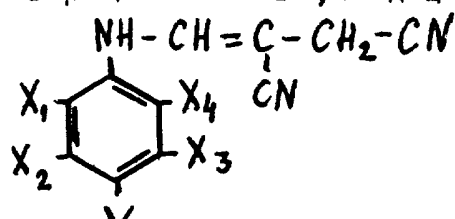
31. Метод за получаване на съединения с общи формули /XXVIII/, /XXXI/, /XXXII/ и /XXXV/, съгласно претенции 19, 24, 28 или 30, характеризиращ се с това, че съответното съединение, съгласно претенции 18/а/, 21/а/, 25/б/ или 29, след защита на аминогрупата, при необходимост, се превръща в реагент на Гринярд или литиево производно, след което взаимодействува с триалкил борат и окисление по познатите методи, и при необходимост отстраняване на защитните групи.

32. Метод за получаване на съединение с обща формула



/III/

в която X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и Y имат същите значения, както в претенция 1, характеризиращ се с това, че дицианопропилен с обща формула

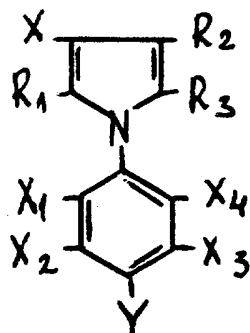


/IV/

взаимодействува с алкален агент.

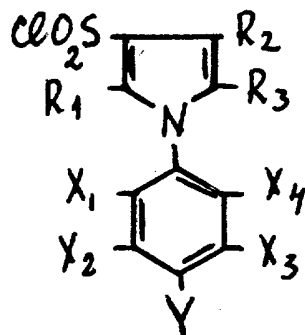
33. Метод за получаване на съединение с обща формула /I/, в която R_1 , R_2 , R_3 , Y , X_1 , X_2 , X_3 и X_4 имат същите значения, както в претенция 1, а X означава перхалогеналкилтиогрупа, характеризиращ се с това, че включва:

а/ взаимодействие на съединение с обща формула



/XXXVIII/;

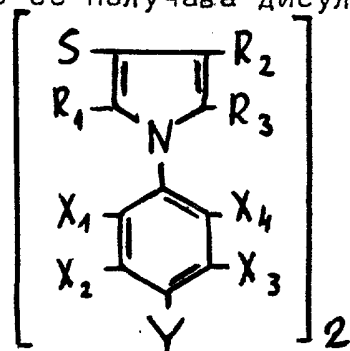
в която X означава водород, а другите заместители са същите, както в претенция 1, с хлорсулфонова киселина $/ClSO_3H/$ при температура от 0° до $150^\circ C$ и незадължително в среда от органичен разтворител, при което се получава съединение с обща формула



XXXIX,

където различните заместители са същите, както в претенция 1;

б/ взаимодействие на съединението с обща формула /XXXIX/ с редуциращо вещество при температура от 0° до $110^\circ C$ в органичен разтворител, при което се получава дисулфид с обща формула



XL,

в която заместителите са същите, както в претенция 1; и

в/ взаимодействие на дисулфида с обща формула /XLI/ с перхалогеналкан с формула /XLII/, $\sum C R_7 R_8$, в която $\sum$ означава Cl, Br или I, R_7 означава F, Cl или Br и R_8 означава F, Cl, Br или перфлуоралкилна група, а присъствие на редуктор с активиращ свободен радикал и незадължително в присъствие на основа, в органичен разтворител при температура от 20° до 85°C и незадължително под налягане, при което се получава съединение с обща формула /I/, в която X означава перхалогеналкилтио, а другите заместители са същите, както в претенция 1.

34. Метод, съгласно всяка от претенциите 18 до 32, последван от превръщане на така полученото съединение в съединение с обща формула /I/, съгласно претенция 1.

35. Метод, съгласно всяка от претенциите от 18 до 34, по същество така, както са описани по-горе.

36. Съединение с обща формула /I/, съгласно претенция 1, при условие, че е получено по метод, съгласно всяка една от претенциите 18 до 22, 24 до 30 и 32 до 34.

37. Състав, предназначен за борба с членестоноги, нематоди по растенията, паразитни червеи или протозои, характеризиращ се с това, че съдържа съединение с обща формула /I/, съгласно всяка от претенциите 1 до 17 и 36, заедно с един или повече разредители или носители.

38. Състав за употреба във ветеринарната медицина и животновъдството или за масовото здравеопазване, характеризиращ се с това, че съдържа като активно вещество най-малко едно съединение съгласно всяка от претенциите 1 до 17 и 36.

39. Инсектициден, акарициден или нематоциден състав, характеризиращ се с това, че съдържа ефективно количество от съединението с обща формула /I/, съгласно всяка от претенциите 1 до 17 и 36.

40. Състав, съгласно претенция 39, характеризиращ се с това, че съдържа от 0,05% до 95% /тегловни/ от активното вещество; от 1 до 95 тегловни % един или повече приемливи за селското стопанство носители;

и от 0,1 до 50 тегловни % от един или повече приемливи за селското стопанство повърхностно-активни вещества.

41. Състав, съгласно претенция 39 или 40, характеризиращ се с това, че съдържа един или повече съставки, избрани от групата защитни колони, адхезиви, сгъстители, тиксотропни вещества, проникващи вещества, инсектицидни масла, стабилизатори, консервиращи вещества, противоглесни, секвестриращи вещества и други активни съставки.

42. Състав, съгласно претенции 39, 40 или 41, характеризиращ се с това, че носителят е течен или твърд.

43. Състав, съгласно претенция 37, по същество така, както е описан по-горе.

44. Метод за борба с членестоноги, нематоди по растенията, хелминти или протозойни вредители, характеризиращ се с това, че се прилага на мястото на нападението едно ефективно количество от съединението с обща формула /I/, съгласно всяка от претенциите 1 до 17 и 36.

45. Метод, съгласно претенция 44, характеризиращ се с това, че се прилага във ветеринарната медицина или в животновъдството или за здравеопазването за борба срещу членестоноги, хелминти или протозойни вредители, които паразитират вътрешно или външно при топлокръвните гръбначни животни.

46. Метод, съгласно претенция 44, за борба с членестоноги или нематоди по растенията, характеризиращ се с това, че ефективно количество от съединение с обща формула /I/ се прилага към растенията или средата, където те растат.

47. Метод за борба с членестоноги и нематоди, съгласно претенция 44, характеризиращ се с това, че съединението, което се прилага към мястото на нападението, е в количество от 0,005 кг до 15 кг за ха обработвана площ.

48. Метод, съгласно претенция 47, характеризиращ се с това, че съединението се прилага в количество от 0,02 кг до 2 кг/ха.

49. Метод съгласно претенция 47, характеризиращ се с това, че съединението се използва в количество от 0,01 до 1 кг/ха.

50. Метод за борба с акари съгласно всяка от претенциите от 44 до 49, характеризиращ се с това, че съединението с обща формула /I/ е съгласно претенциите 7, 8, 9 или 10.

51. Съединения с общи формули /III/, /XXVIII/ до /XXXIX/ и /XLII/, в които заместителите имат същите значения, както в предходните претенции, като се изключат съединенията, в които

$X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = R_1 = R_2 = H$ и $X = CN$ и $R_3 = NH_2$ и Y означава CH_3 или OCH_3 или Cl .

Литература

1. Патент на Англия 2 189 242.
2. K. Gewald, Z. Chem 1961, 1, 349.
3. E. Fujita, K. Ichikawa и K. Fuji, Tetrahedron Letters, 1978, 3561.
4. Synthesis 1984, 166.
5. N.Y.Lewis и др. J.Org.Chem. 1977, 42, 1479.
6. M.F.Hawthorne, Y. Org.Chem. 1957, 22, 1001 или R.W.Hoffmann и K.Ditrich, Synthesis 1983, 107.
7. D.Martin и M.Baner, Org. Synth. 61, 35.
8. Syntheses of Fluoroorganic Compounds; Knunyants, I.L. и Yakobson, G.G., Eb.; Springer-Verlag; Berlin, 1985; pp 263-269.
9. W.Y.Middleton, Y.Org. Chem. 1975, 40,574.
10. G.A.Boswell и др., Org. React, 1974, 21, 1-124.
11. D.Y.Burton и D.M.Wiemers, Y.Am. Chem.Soc. 1986, 108, 832.
12. Y.Am.Chem.Sos. 1971, 93, 1793.
13. R.Y.Linderman, D.:Graves, Tetrahedron Lett 1987, 28, 4259.
14. P.G.Gassman, N.Y.O'Reilly, Y.Org.Chem.1987, 52, 2481-2490.
15. G.A.Olah et al., Y.Am.Chem.Soc.1989, 111, 393.
16. S.Thea, G.Cevasco, Tetrahedron Letters, 1988,2865.
17. Y. March, "Advanced Organic Chemistry" McGraw-Hill publ. (1985), p.802.
18. Y.March, ibid.p.1165.
19. T.W.Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", Y.Wiley publ. (1981), p.254.
20. T.W.Greene, ibid, p.223 и 249.
21. T.W.Greene, ibid., p.275.
22. Y. March, ibid., p.273.
23. M.Swainsbury, Tetrahedron 1980, 36,3327-3359.
24. M.Swainsbury ibid.-Vllmann reaction.
25. V.Snieckus et al., Tetrahedron Letters 1988, 29, 2135.

26. C.Kruse et al., Heterocycles 1989, 29, 79.
27. W.F.Beech, Y. Chem.Soc 1954, 1297.
28. T.W.Greene ibid., p.130.
29. S.Trofimenko, Y.Org.Chem. 1964, 29, 3046.
30. Y.March, "Advanced Organic Chemistry", McGraw-Hill publ. (1985), p.984.
31. Syntheses of Fluoroorganic Compounds; Knunyants, I.L., Yakobson, G.G., Ed.; Springer-Verlag; Berlin, 1985; p.p.263-269.
32. Y.March, "Advanced Organic Chemistry", McGraw-Hill publ. (1968), p.402.
33. G.A.Olah et al., Y.Org.Chem, 1980, 45, 4792.

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

Експерт: П. Димитров

Пор. 37996

Тираж: 40 ЗС