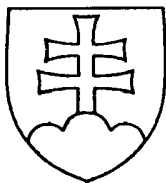


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

(21) Číslo dokumentu:

1031-94

(22) Dátum podania: 26.08.94

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/114 809

(32) Dátum priority: 31.08.93

(33) Krajina priority: US

(43) Dátum zverejnenia: 10.05.95

(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 D 405/04,
C 07 D 409/04,
207/34, 207/46,
// A 01 N 43/08,
43/10

(71) Prihlasovateľ: American Cyanamid Company, Wayne, NJ, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Addor Roger Williams, Pennington, NJ, US;
Furch Joseph Augustus III, Lawrenceville, NJ, US;
Duncan Laurelee Ann, East Windsor, NJ, US;
Siddens Jack Kenneth, Des Moines, IA, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Tienyl - a furylpyroly a insekticídne a akaricídne prostriedky na ich báze

(57) Anotácia:
Zlúčeniny všeobecného vzorca, kde A je O alebo S, R,
R¹ a R² nezávisle predstavujú vodík, halogén, -NO₂,
-CHO alebo R¹ a R² spolu s uhlíkovými atómami, na
ktoré sú naviazané, tvoria kruh. Význam ďalších substi-
tuentov je uvedený v opise. Uvedené zlúčeniny sú
vhodné na hubenie hmyzu a roztočov a tiež na ochranu
rastlín.

Tienyl- a furylpyroly, spôsob hubenia hmyzu a roztočov a spôsob ochrany rastúcich rastlín pomocou týchto látok a insekticídne a akaricídne prostriedky na báze týchto látok

Oblasť techniky

Vynález sa týka tienyl- a furylpyrolových zlúčenín, ktoré sú užitočné pri hubení hmyzu a roztočov. Ďalej sa vynález týka pesticídnych prostriedkov na báze týchto zlúčenín a ich použitia pri ochrane rastlín pred napadnutím hmyzom a roztočmi.

Doterajší stav techniky

Hmyz a roztoče ničia rastúce a zobrahané plodiny. V samotných USA musia agronomické plodiny čeliť tisícom druhov hmyzu a roztočov. Najmä *Heliothis virescens*, *Spodoptera eridania* a roztočec *Tetranychus urticae* dokážu spôsobiť plodinám obrovské škody.

Heliothis virescens je príčinou obrovských ekonomických strát agronomických plodín. Poškodzuje najmä bavlník tým, že sa živí zelenými tobolkami. Potlačovanie *Heliothis virescens* je komplikované jeho odolnosťou voči mnohým bežným insekticídom, vrátane organofosfátov, karbamátov a pyretroidov. Tiež larvy *Heliothis virescens* sa obťažne hubia obvykle dostupnými insekticídmi, pokiaľ už dosiahnu štádium tretieho instaru.

Roztočec *Tetranychus urticae* napadá mnohé druhy rastlín, napríklad maliník, tým, že odstraňuje z listov šťavu. Pri ťažkom zamorení maliníka dochádza k zakrneniu byľu a listov. Pri takom ťažkom zamorení sú poškodené byľové výhony nesúce ovocie, čo má za následok zníženie úrody a kvality ovocia.

Napriek existencii mnohých obchodne dostupných insekticídov a akaricídov stále dochádza k poškodzovaní plodín a to ak rastúcich, tak zobraňných, hmyzom a roztočmi. Z tohto dôvodu pokračuje výskum zameraný na získanie nových a ešte účinnejších insekticídov a akaricídov.

Je známe, že určité pyrolové zlúčeniny vykazujú akaricídnu, fungicídnu, insekticídnu a/alebo protizápalovú účinnosť (pozri napríklad US patenty č. 4 267 184, 5 010 098, 5 102 904, 5 157 047, 5 162 308, 5 306 827, 5 286 741, 5 286 742 a 5 286 743, japonskú patentovú prihlášku JP-85-40874, podanú 1. 3. 1985, európsku patentovú prihlášku EP-111452-A1, podanú 20. 6. 1984 a N. Ono et al., Journal of Heterocyclic Chemistry, 28, str. 2053 až 2055 (1991). Žiadne z pyrolov, ktoré sú opísané v týchto patentoch, patentových prihláškach a publikáciách, však nepadajú do rozsahu tohto vynálezu.

Úlohou tohto vynálezu je teda vyvinúť zlúčeniny, ktoré by boli vysoko účinné pri potlačovaní hmyzu a roztočov.

Ďalšou úlohou vynálezu je vyvinúť spôsob potlačovania hmyzu a roztočov.

Ešte ďalšou úlohou tohto vynálezu je vyvinúť spôsob ochrany rastúcich plodín pred napadnutím hmyzom a roztočmi.

Tieto a ďalšie úlohy tohto vynálezu sú zrejmé z nasledujúceho podrobného opisu.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu sú tienyl- a furylpyrolové zlúčeniny, ktoré sú užitočné ako insekticídne

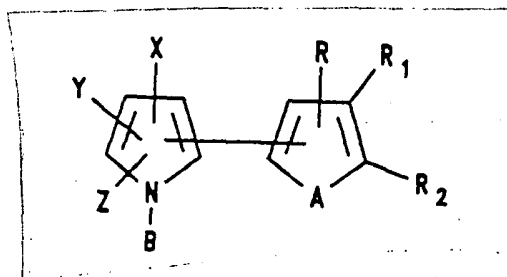
a akaricídne činidlá a dajú sa použiť na hubenie hmyzu a roztočov a na ochranu rastlín pred napadnutím týmito organizmami.

Predmetom vynálezu sú tiež insekticídne a akaricídne prostriedky obsahujúce tieto tienyl- a furylpyrolové zlúčeniny.

Ďalej je predmetom vynálezu spôsob hubenia hmyzu a roztočov, ktorého podstata spočíva v tom, že sa tento hmyz a roztoče, miesto na ktorom sa vyskytujú, ich zdroj potravy alebo ich habitat uvedie do styku s insekticídne alebo akaricídne účinným množstvom tienyl- alebo furylpyrolových zlúčenín podľa vynálezu.

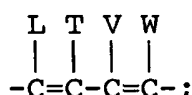
Ďalej je predmetom vynálezu tiež spôsob ochrany rastúcich rastlín pred napadnutím hmyzom a roztočmi, ktorého podstata spočíva v tom, že sa na listy týchto rastlín alebo na pôdu alebo do vody, v ktorej rastliny rastú, aplikuje insekticídne alebo akaricídne účinné množstvo tienyl- alebo furylpyrolových zlúčenín podľa vynálezu.

Tienyl- alebo furylpyrolové zlúčeniny podľa vynálezu je možné charakterizovať všeobecným vzorcom I



kde

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, nitroskupinu alebo aldehydickú skupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca



L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu;

A predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

X predstavuje kyanoskupinu, nitroskupinu, halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, skupinu vzorca S(O)_mCF₂R₃ alebo C(S)NR₄R₅;

R₃ predstavuje atóm vodíka, fluóru, chlóru alebo brómu, difluórmetylskupinu, dichlórmetylskupinu, fluórchlórmetylskupinu, trifluórmetylskupinu alebo trichlórmetylskupinu;

m predstavuje celé číslo s hodnotou 0, 1 alebo 2;

R₄ a R₅ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu

alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;

- Y predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu, halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, skupinu vzorca $S(O)_mCF_2R_3$, kyanoskupinu alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxy skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;
- Z predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu alebo halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;
- B predstavuje zvyšok R_6 , OR_6 alebo kyanoskupinu;
- R_6 predstavuje atóm vodíka, zvyšok vzorca $C(O)R_7$, $CHR_8NHC(O)R_9$, CH_2SQ alebo $CHR_{10}OC(O)(CR_{11}R_{12})_nQ_1$, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, jednou trialkylsilylskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou alebo dvoma alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú 1 až 3 atómy halogénu, jednou alkyltioskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou fenylskupinou, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou fenoxyskupinou, ktorá ako substituenty

prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou benzyloxyskupinou, ktorá ako substituenty fenylového kruhu prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, jednu alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, jednu fenylkarbonyloxyskupinou, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, alebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo jednou benzylkarbonyloxyskupinou, ktorá ako substituenty fenylového kruhu prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxy skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, ďalej R_6 predstavuje alkenylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou alebo alkenylskupinou s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou;

R₇

predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, z ktorých každá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami

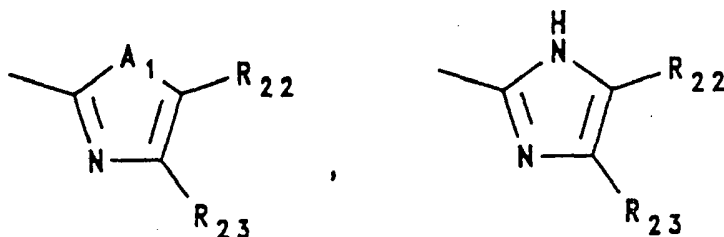
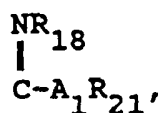
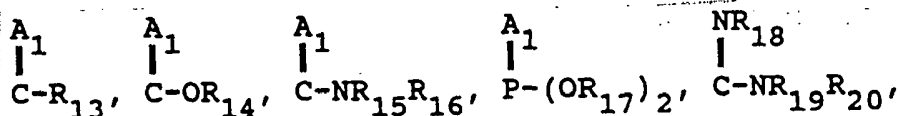
halogénu, jednu hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou alebo dvoma alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú 1 až 3 atómy halogénu, jednu alkyltioskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednu fenylskupinou, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednu fenoxyskupinou, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednu benzyloxyskupinou, ktorá ako substituenty fenylvého kruhu prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednu alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, jednu alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, jednu fenylkarbonyloxyskupinou, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednu alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo jednu benzyloxykarbonylskupinou, ktorá ako substituenty fenylvého kruhu prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, ďalej R_7 predstavuje alkenylskupinu s 2 až 6 atómami

uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou alebo alkinylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, fenoxyskupinami, alkyltioskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, alkylsulfinylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylsulfonylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetylskupinami, fenoxyskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, alkylsulfinylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylsulfonylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetylskupinami, 1- alebo 2-naftylskupinu, 2-, 3- alebo 4-pyridylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, alkoxy skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu alebo alkenyloxyskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu;

R₈ predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

R₉ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, kyano-skupinami, nitroskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo trifluórmetylskupinami, 2- alebo 3-tienylskupinu alebo 2- alebo 3-furylskupinu;

Q predstavuje skupinu vzorca



kyanoskupinu, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, kyanoskupinami alebo fenylskupinami alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami, trifluórmetyl-skupinami alebo skupinami vzorca NR₂₄R₂₅;

A₁ predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

R₁₃ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu;

- R₁₄ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;
- R₁₅ a R₁₆ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo obidva dohromady, spolu s atómom uhlíka, ku ktorému sú pripojené, predstavujú päť až sedemčlenný kruh;
- R₁₇ predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₁₈ predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo R₁₈, spoločne buď s R₁₉ alebo R₂₁ a atómami, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavuje päť až sedemčlenný kruh, ktorý je prípadne substituovaný jednou alebo dvoma alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₁₉ a R₂₀ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₂₁ predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo spoločne s R₁₈ a atómami, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavuje päť až sedemčlenný kruh, ktorý je prípadne substituovaný jednou alebo dvoma alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₂₂ a R₂₃ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo obidva dohromady vytvárajú kruh, v ktorom R₂₂R₂₃ predstavuje zvyšok vzorca -CH=CH-CH=CH-;
- R₂₄ a R₂₅ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₁₀ predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

R_{11} a R_{12} nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkoxy skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkyltioskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo R_{11} a R_{12} dohromady, spolu s atómom, ku ktorému sú pripojené, predstavujú cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkenylskupinami s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinami, alebo R_{11} alebo R_{12} , spolu so zvyškom R_{26} a atómami, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavujú štyr až sedemčlenný heterocyklický kruh;

n predstavuje celé číslo s hodnotou 0, 1, 2, 3 alebo 4;

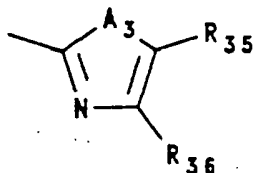
Q_1 predstavuje zvyšok vzorca A_2R_{26} , $O=P-(OR_{27})_2$, $NR_{28}R_{29}$, $CR_{30}R_{31}C(O)R_{32}$ alebo cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jednou alebo viacerými alkylskupinami s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinami s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinami, pričom tieto fenylskupiny sú prípadne substituované jedným alebo viacerými atómami

halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viaceré atómy halogénu;

A_2 predstavuje atóm kyslíka alebo zvyšok vzorca $S(O)_p$;

p predstavuje celé číslo s hodnotou 0, 1 alebo 2;

R_{26} predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkinylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, fenylnskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viaceré atómy halogénu, skupinu vzorca $C(O)R_{33}$, za predpokladu, že p je číslo 0, skupinu vzorca $C(O)R_{34}$, za predpokladu že p je číslo 0, skupinu vzorca $(CH_2CH_2O)_qR_{33}$ alebo



alebo R_{26} spoločne buď s R_{11} alebo R_{12} a atómami, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavujú štyr až sedemčlenný heterocyklický kruh;

- A₃ predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;
- R₃₃ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkynylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu;
- q predstavuje celé číslo s hodnotou 1, 2 alebo 3;
- R₃₄ predstavuje zvyšok vzorca OR₃₇ alebo NR₃₈R₃₉;
- R₃₇ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu;
- R₃₈ a R₃₉ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₃₅ a R₃₆ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo obidva dohromady môžu vytvárať kruh, v ktorom R₃₅R₃₆ predstavuje zvyšok vzorca -CH=CH-CH=CH-;
- R₂₇ predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

- R₂₈ predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkynylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo R₂₈, spolu buď s R₁₁ alebo R₁₂ a atómami, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavuje štyr až sedemčlenný heterocyklický kruh;
- R₂₉ predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkynylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu, skupinu vzorca C(A₄)R₄₀, kyanoskupinu, skupinu vzorca SO₂R₄₁ alebo C(O)CHR₄₂NHR₄₃;
- A₄ predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;
- R₄₀ predstavuje zvyšok vzorca OR₄₄, CO₂R₄₄ alebo NR₄₅R₄₆, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkynylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná

jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu;

R₄₄ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jednou fenylskupinou alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu;

R₄₅ a R₄₆ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

R₄₁ predstavuje skupinu vzorca NR₄₇R₄₈, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkinylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu;

R₄₇ a R₄₈ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

- R₄₂ predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jednou hydroxyskupinou, jednou skupinou SR₄₉, jednou skupinou C(O)NH₂, jednou aminoskupinou, jednou skupinou NHC(=NH)NH₂, jednou karboxyskupinou, jednou fenylskupinou, ktorá ako prípadný substituent nesie jednu hydroxyskupinu, jednu 3-indolylskupinou alebo jednou 4-imidazolylskupinou;
- R₄₉ predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₄₃ predstavuje zvyšok vzorca C(A₄)R₅₀;
- R₅₀ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkoxyalkylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkyltioskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu, skupinu vzorca OR₄₄, CO₂R₄₄ alebo NR₄₅R₄₆;
- R₃₀ a R₃₁ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkoxykupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkyltioskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným

alebo viacerými atómami halogénu, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo R_{30} a R_{31} dohromady, spolu s atómom, ku ktorému sú pripojené, predstavujú cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkenylskupinami s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinami;

R₃₂

predstavuje zvyšok vzorca OR_{51} , $NR_{47}R_{48}$, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu; a

R₅₁

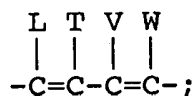
predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;

pričom, keď A predstavuje atóm síry, X predstavuje skupinu vzorca $S(O)_mCF_2R_3$ a Z predstavuje atóm vodíka, potom Y predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu, halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, skupinu vzorca $S(O)_mCF_2R_3$ alebo kyanoskupinu a pričom ďalej, keď je pyrolový kruh substituovaný vodíkom na každom z pyrolových atómov uhlíka priliehajúcich ku kruhovému atómu dusíka, potom X nepredstavuje kyanoskupinu alebo nitroskupinu.

Tienyl- a furylpyrolové zlúčeniny všeobecného vzorca I sú užitočné najmä na hubenie *Heliothis virescens*, *Spodoptera eridania* a roztočca *Tetranychus urticae*.

Prednostnými tienyl- a furylpyrolovými zlúčeninami všeobecného vzorca I podľa tohto vynálezu sú zlúčeniny, v ktorých

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca



L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu;

A predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

X predstavuje kyanoskupinu, nitroskupinu, halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, skupinu vzorca $S(O)_mCF_2R_3$ alebo $C(S)NR_4R_5$;

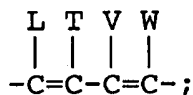
- R_3 predstavuje atóm vodíka, fluóru, chlóru alebo brómu, difluórmetylskupinu, dichlórmetylskupinu, fluórchlórmetylskupinu, trifluórmetylskupinu alebo trichlórmetylskupinu;
- m predstavuje celé číslo s hodnotou 0, 1 alebo 2;
- R_4 a R_5 nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;
- Y predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu, halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, skupinu vzorca $S(O)_mCF_2R_3$, kyanoskupinu alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;
- Z predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu alebo halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;
- B predstavuje zvyšok R_6 alebo kyanoskupinu;

R₆ predstavuje atóm vodíka, zvyšok vzorca C(O)R₇ alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, jednou kyanoskupinou, jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, jednou fenyلكarbonyloxyskupinou alebo jednou benzylkarbonyloxyskupinou; a

R₇ predstavuje fenylskupinu, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje jeden alebo viaceré atómy halogénu, alkylskupín s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupín s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupín, nitroskupín alebo trifluórmetylskupín.

Inou skupinu prednostných insekticídne a akaricídne účinných tienyl- a furylpyrolových zlúčenín všeobecného vzorca I podľa tohto vynálezu tvoria zlúčeniny, v ktorých

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca



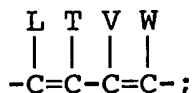
L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu;

A predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

- X predstavuje kyanoskupinu, nitroskupinu alebo halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;
- Y predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu, halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;
- Z predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu alebo halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;
- B predstavuje zvyšok R_6 alebo kyanoskupinu;
- R_6 predstavuje atóm vodíka, zvyšok vzorca $C(O)R_7$ alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, jednou kyanoskupinou, jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, jednou fenylkarbonyloxyskupinou alebo jednou benzylkarbonyloxyskupinou; a
- R_7 predstavuje fenylskupinu, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje jeden alebo viaceré atómy halogénu, alkylskupín s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupín s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupín, nitroskupín alebo trifluórmetylskupín.

Väčšiu prednosť majú tienyl- a furylpyrolové zlúčeniny všeobecného vzorca I podľa tohto vynálezu, v ktorých

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca



L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu;

A predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

X predstavuje kyanoskupinu, nitroskupinu alebo halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;

Y predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu, halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;

Z predstavuje atóm halogénu alebo halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;

B predstavuje zvyšok R₆ alebo kyanoskupinu;

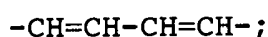
R₆ predstavuje atóm vodíka, zvyšok vzorca C(O)R₇ alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu,

jednou kyanoskupinou, jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, jednou fenylkarbonyloxyskupinou alebo jednou benzylkarbonyloxyskupinou; a

R₇ predstavuje fenylskupinu, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje jeden alebo viaceré atómy halogénu, alkylskupín s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupín s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupín, nitroskupín alebo trifluórmetylskupín.

Inou skupinu insekticídne a akaricídne účinných zlúčenín, ktorým sa venuje väčšia prednosť, tvoria tienyl- a furylpyrolové zlúčeniny všeobecného vzorca I podľa tohto vynálezu, v ktorých

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca



A predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

X predstavuje kyanoskupinu alebo nitroskupinu;

Y predstavuje atóm halogénu, trifluórmetylskupinu, alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami

s 1 až 4 atómami uhlika, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;

- Z predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu alebo trifluórmetylskupinu; a
- B predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlika, ktorá je substituovaná jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atómami uhlika.

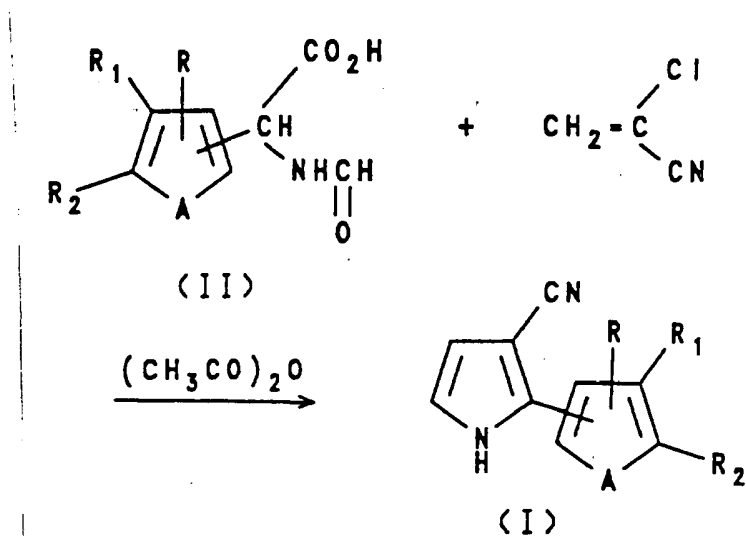
Nejväčšia prednosť sa z insekticídne a akaricídne účinných zlúčenín všeobecného vzorca I venuje zlúčeninám, v ktorých

- R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu;
- A predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;
- X predstavuje kyanoskupinu alebo nitroskupinu;
- Y predstavuje atóm halogénu, trifluórmetylskupinu, alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlika, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlika, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;
- Z predstavuje trifluórmetylskupinu; a
- B predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlika, ktorá je substituovaná jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atómami uhlika.

Ako príklady halogénov, ktoré pridchádzajú do úvahy v hore uvedených skupinách je možné uviesť fluór, chlór, bróm a jód. Pod pojmom "halogénalkylskupina s 1 až 6 atómami uhlíka" sa rozumí alkylskupina s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu.

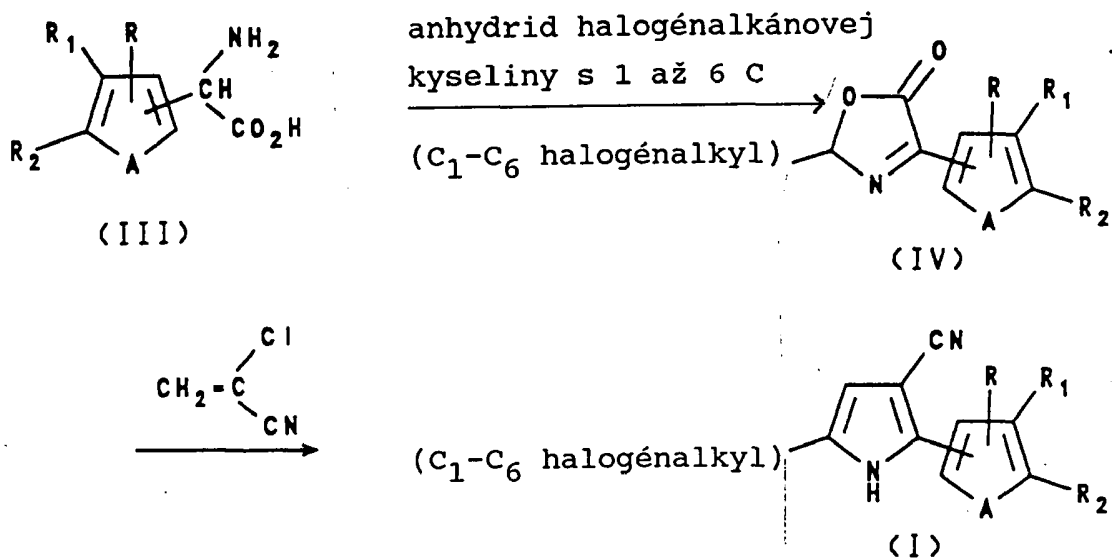
Tienyl- a furylpyrolové zlúčeniny všeobecného vzorca I, kde X predstavuje kyanoskupinu a Y, Z a B predstavujú atómy vodíka, je možné pripravovať reakciou N-formyl(tienyl alebo furyl)glycínu všeobecného vzorca II s 2-chlórakrylonitrilom a acetanhydridom spôsobom opísaným v diagramu I.

Diagram I



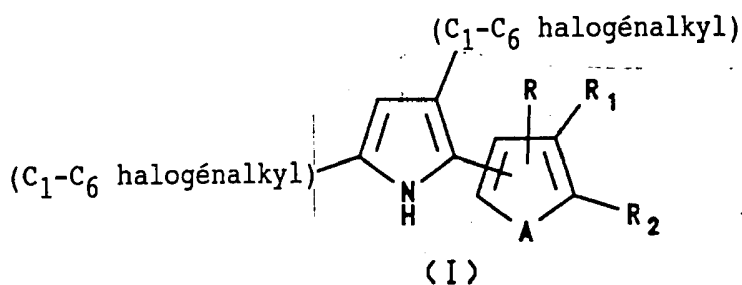
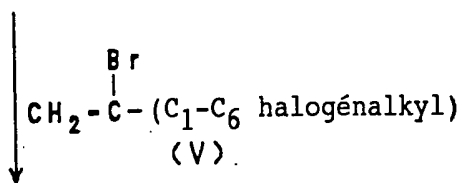
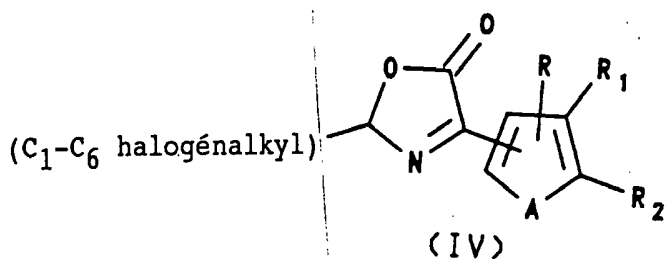
Niektoré zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých X predstavuje kyanoskupinu, Y predstavuje halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka a Z a B znamenajú atómy vodíka, je možné pripravovať reakciou vhodne substituovaného tienyl- alebo furylglycínu všeobecného vzorca III s anhydridom halogén-alkánovej kyseliny s 1 až 6 atómami uhlíka. Pritom vznikne oxazolínový medziprodukt všeobecného vzorca IV, ktorý sa potom podrobí reakcii s 2-chlórakrylonitrilom spôsobom znázorneným v diagramu II.

D i a g r a m I I



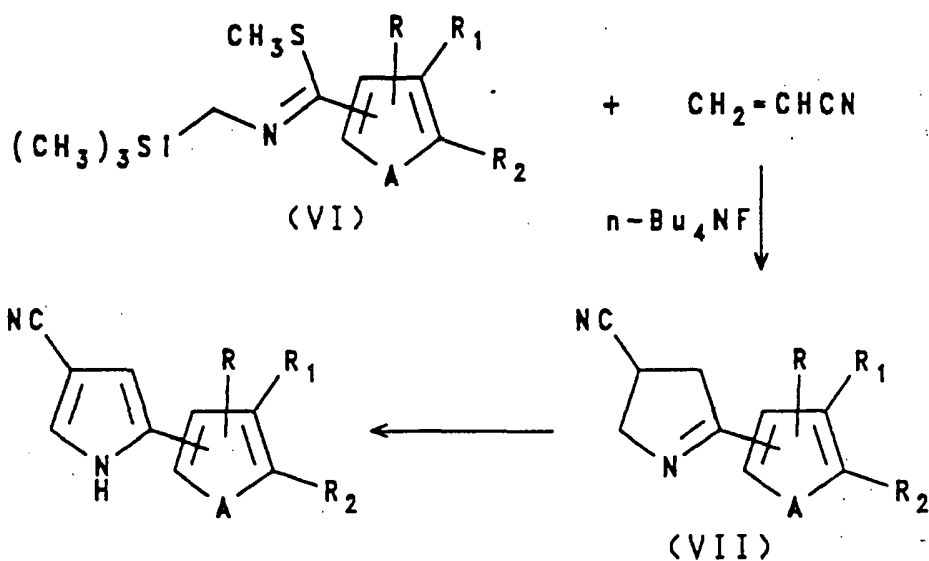
Zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých X a Y predstavuje vždy halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka a Z a B predstavuje atóm vodíka, je možné pripravovať reakciou oxazolínou všeobecného vzorca IV s brómalkénom všeobecného vzorca V spôsobom znázorneným v diagramu III.

Diagram III



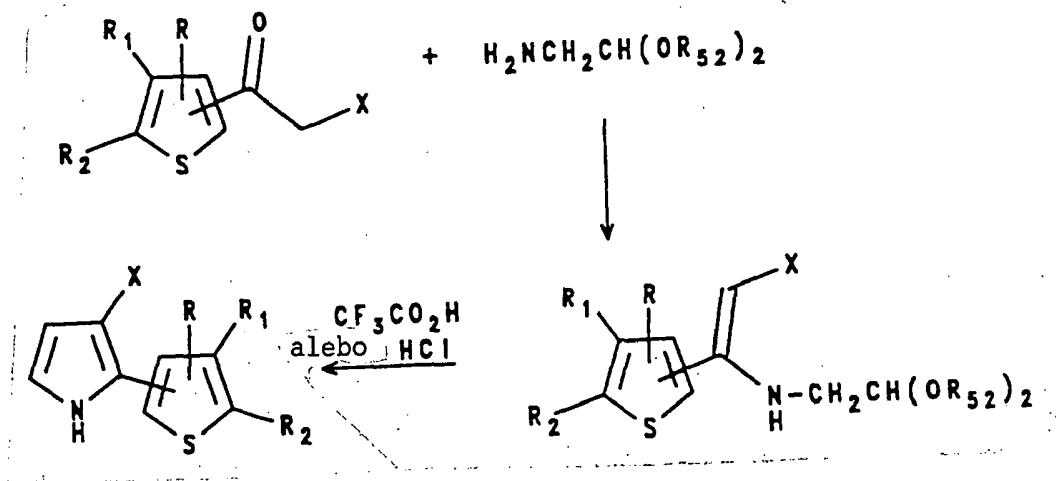
4-kyano-2-(tienyl alebo furyl)pyrolové zlúčeniny je možné pripravovať reakciou akrylonitrilu s N-(trimetylsilyl)metyl-5-metyl-(tienyl alebo furyl)tioimidátom všeobecného vzorca VI v prítomnosti tetrabutylamóniumfluoridu. Touto reakciou vznikne intermediárny 2-(tienyl alebo furyl)-1-pyrolín-4-karbonitril všeobecného vzorca VII a táto látka sa nechá reagovať s 2,3-dichlór-5,6-dikyano-1,4-benzochinónom a pyridínom spôsobom znázorneným v diagramu IV.

Diagram IV



3-kyano alebo nitro-2-tienylpyrolové zlúčeniny je možné pripravovať spôsobom znázorneným v diagramu V.

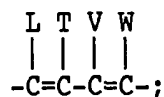
Diagram V



kde

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady,

spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R_1R_2 predstavuje štruktúru všeobecného vzorca



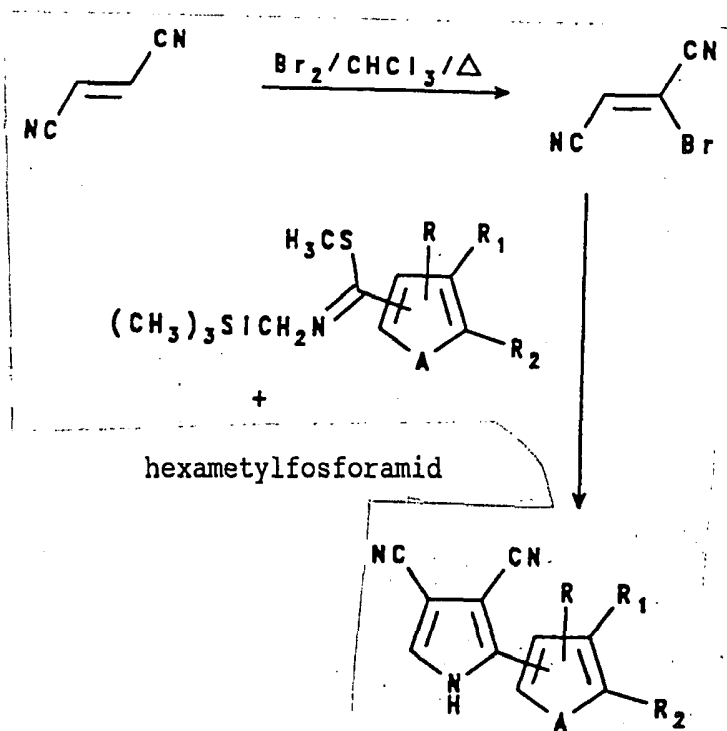
L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu;

X predstavuje kyanoskupinu alebo nitroskupinu; a

R_{52} predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka.

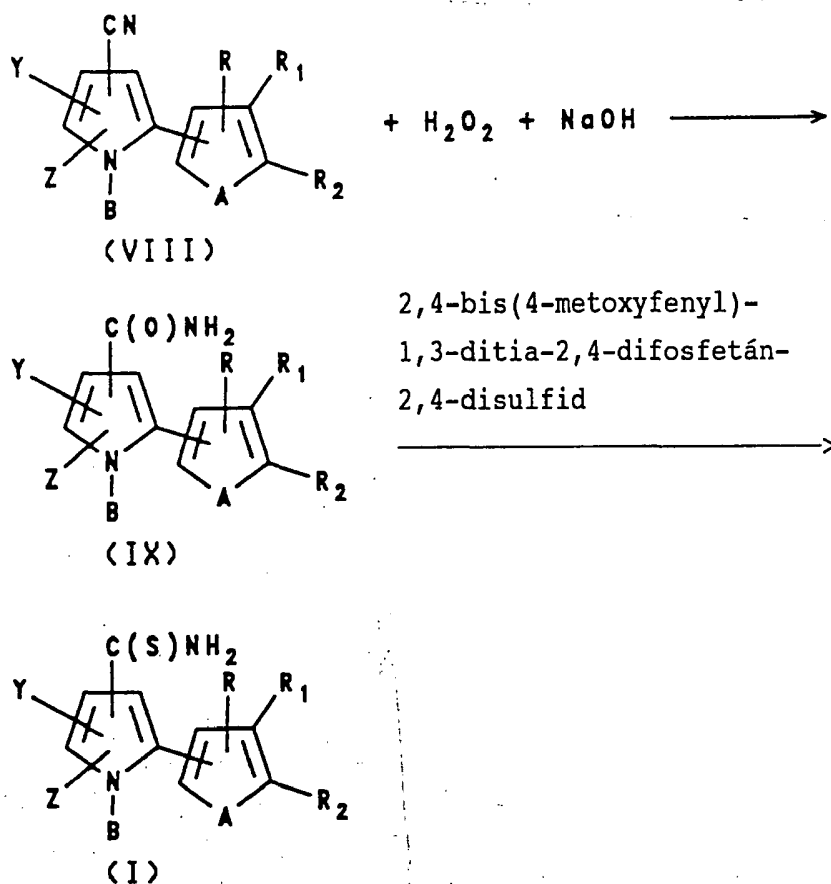
2-(tienyl alebo furyl)pyrol-3,4-dikarbonitrilové zlúčeniny je možné pripravovať spôsobom znázorneným v diagramu VI.

D i a g r a m V I



Zlúčeniny všeobecného vzorca I, kde X predstavuje skupinu vzorca C(S)NH₂, je možné pripravovať reakciou vhodne substituovaného (tienyl alebo furyl)pyrolkarbonitrilu všeobecného vzorca VIII s nadbytkom peroxidu vodíka a hydroxidom sodným. Touto reakciou vznikne príslušným spôsobom substituovaný (tienyl alebo furyl)pyrolkarboxamid, tj. zlúčenina všeobecného vzorca IX. Zlúčenina všeobecného vzorca IX sa potom nechá reagovať s reakčným činidlom, ktoré je schopné zaviesť tioxoskupinu, ako je 2,4-bis(4-metoxifenyl)-1,3-ditia-2,4-difosfetán-2,4-disulfid, spôsobom znázorneným v diagramu VII.

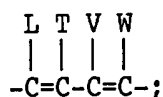
D i a g r a m V I I



kde

A, B, Y a Z majú význam uvedený hore pri všeobecnom vzorci I a

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca

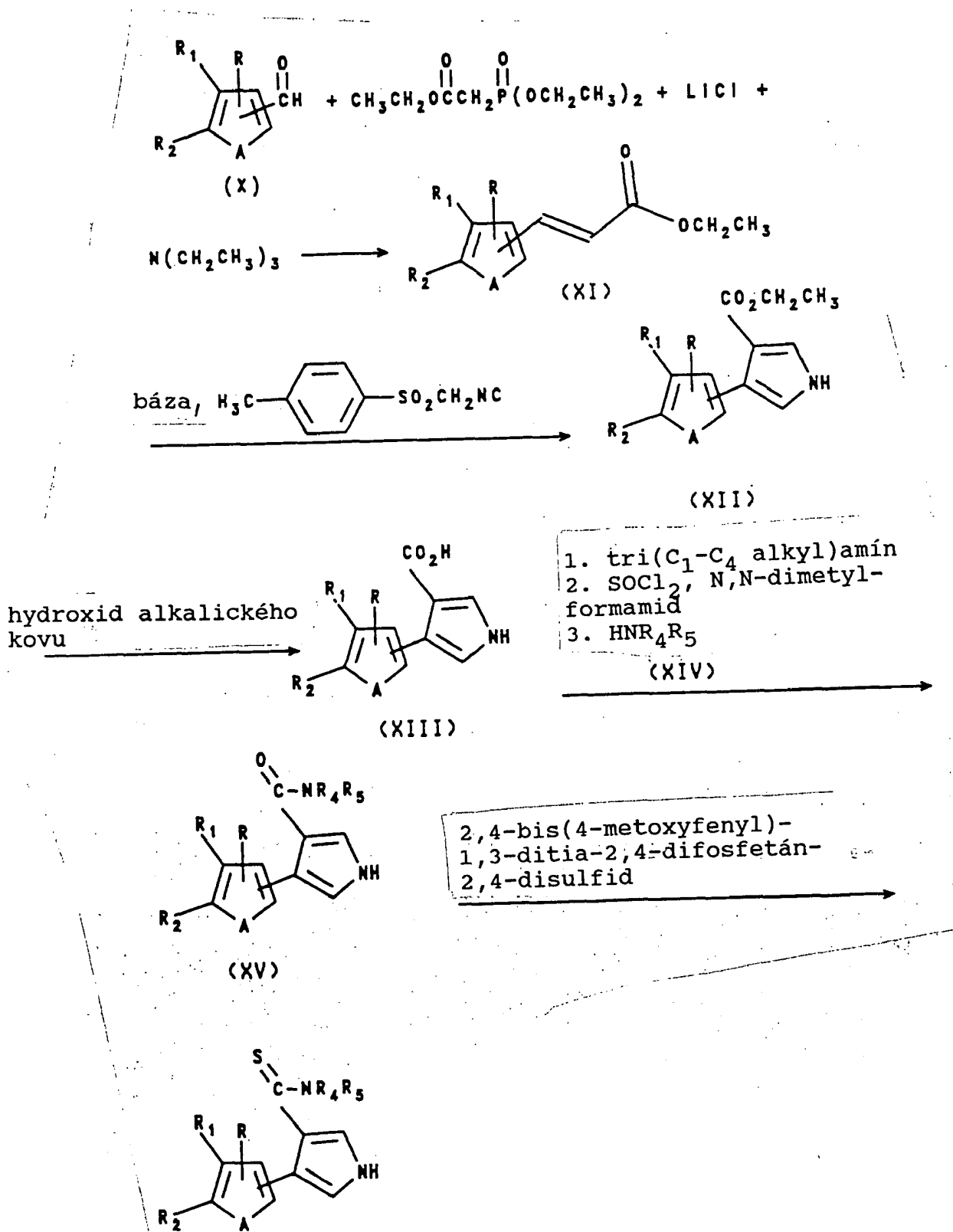


L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu.

4-(tienyl alebo furyl)pyrol-3-tiokarboxamidové zlúčeniny je možné pripravovať reakciou príslušným spôsobom substituovaného aldehydu všeobecného vzorca X s trietyl-fosfonoacetátom, chloridom lítnym a trietylamínom, za vzniku esteru všeobecného vzorca XI. Tento ester sa potom nechá reagovať so silnou bázou, ako je natriumhydrid, a tosyl-metylizokyanidom, za vzniku etyl-4-(tienyl alebo furyl)-pyrol-3-karboxylátu všeobecného vzorca XII, ktorý sa hydrolyzuje hydroxidom alkalického kovu, ako hydroxidom draselným na 4-(tienyl alebo furyl)pyrol-3-karboxylovú kyselinu všeobecného vzorca XIII. Karboxylová kyselina všeobecného vzorca XIII sa nechá reagovať s trialkylamínom s 1 až 4 atómami uhlíka v každej z alkylových skupín, za vzniku prvej zmesi. Táto prvá zmes sa nechá reagovať s tionylchloridom a N,N-dimetylformamidom za vzniku druhej zmesi. Druhá zmes sa nechá reagovať s amínom všeobecného vzorca XIV za vzniku 4-(tienyl alebo furyl)pyrol-3-karboxamidu všeobecného vzorca XV. Karboxamid všeobecného vzorca XV sa nechá reagovať s reakčným činidlom, ktorým je možné zaviesť

tioxoskupinu, ako je 2,4-bis(4-metoxyfenyl)-1,3-ditia-2,4-difosfetán-2,4-di-sulfid a tak sa získa požadovaný 4-(tienyl alebo furyl)-pyrol-3-tiokarboxamid. Hore uvedené reakcie sú znázornené v diagramu VIII.

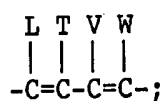
Diagram VIII



kde

A, R₄ a R₅ majú význam uvedený hore pri všeobecnom vzorci I a

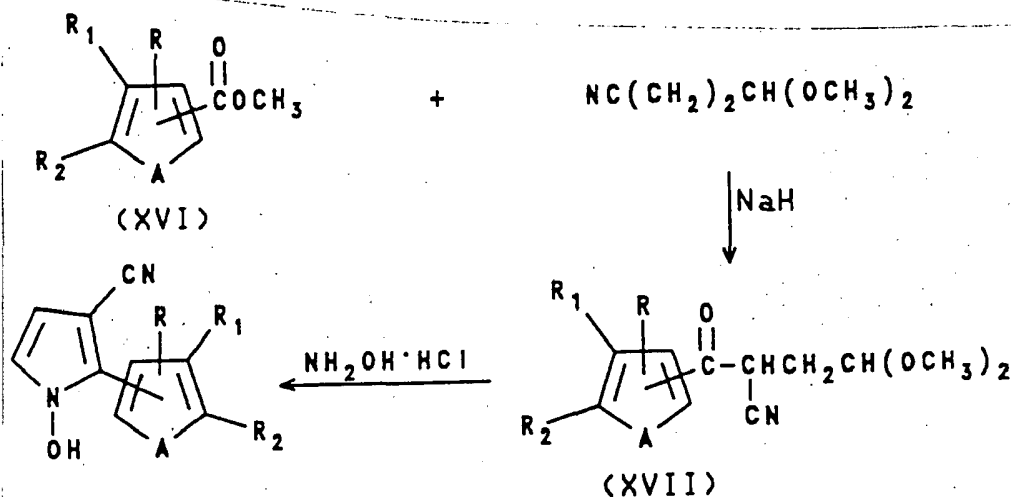
R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca



L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu.

2-(tienyl a furyl)-1-hydroxypyrol-3-karbonitrilové zlúčeniny je možné pripravovať reakciou esteru všeobecného vzorca XVI s acetalom kyanopropiónaldehydu v prítomnosti natriumhydridu. Pritom vznikne acetal všeobecného vzorca XVII, ktorý sa podrobí reakcii s hydrochloridom hydroxylamínu. Táto reakcia je znázornená v diagramu IX.

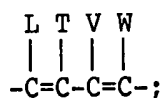
D i a g r a m I X



kde

A predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

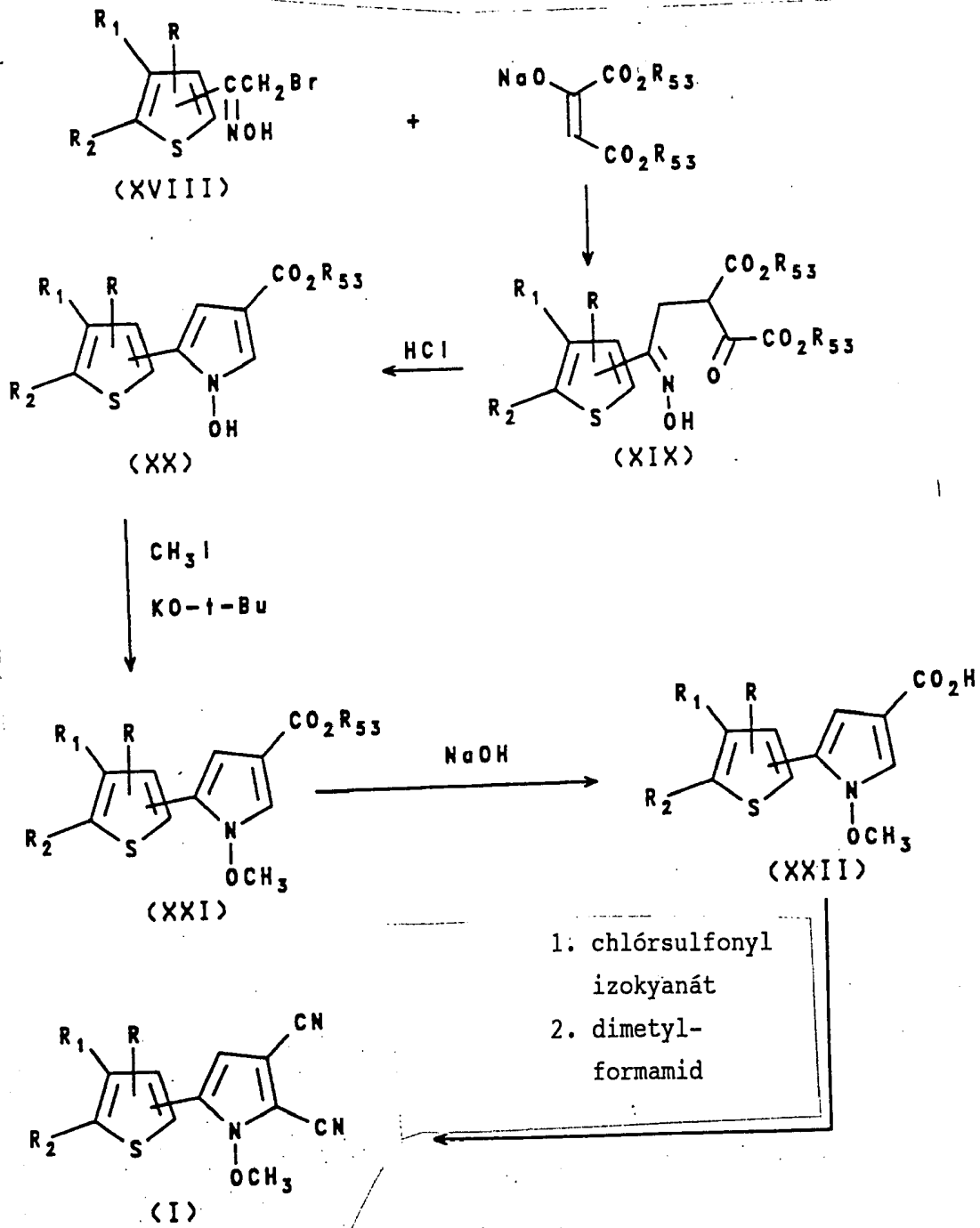
R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca



L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu.

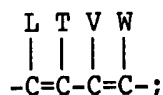
5-tienylpyrol-2,3-dikarbonitrilové zlúčeniny všeobecného vzorca I je možné pripravovať reakciou oxímu všeobecného vzorca XVIII s oxalacetátom sodným, za vzniku medziproduktu všeobecného vzorca XIX, ktorý sa nechá reagovať s kyselinou chlorovodíkovou v prítomnosti alkoholu. Touto reakciou vznikne 5-tienyl-1-hydroxypyrol-3-karboxylát všeobecného vzorca XX, ktorý sa ďalej podrobí reakcii s metyljodidom a terc.butoxidom draselným. Posledne uvedenou reakciou vznikne 5-tienyl-1-metoxypyrol-3-karboxylát všeobecného vzorca XXI. Zmydelnením karboxylátu všeobecného vzorca XXI sa získa 5-tienyl-1-metoxypyrol-3-karboxylová kyselina všeobecného vzorca XXII, ktorá sa podrobí reakcii s chlór-sulfonylizo-kyanátom a N,N-dimetylformamidom, za vzniku 5-tienylpyrol-2,3-dikarbonitrilu všeobecného vzorca I. Hore uvedené reakcie sú znázornené v diagramu X.

Diagram X



kde

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca

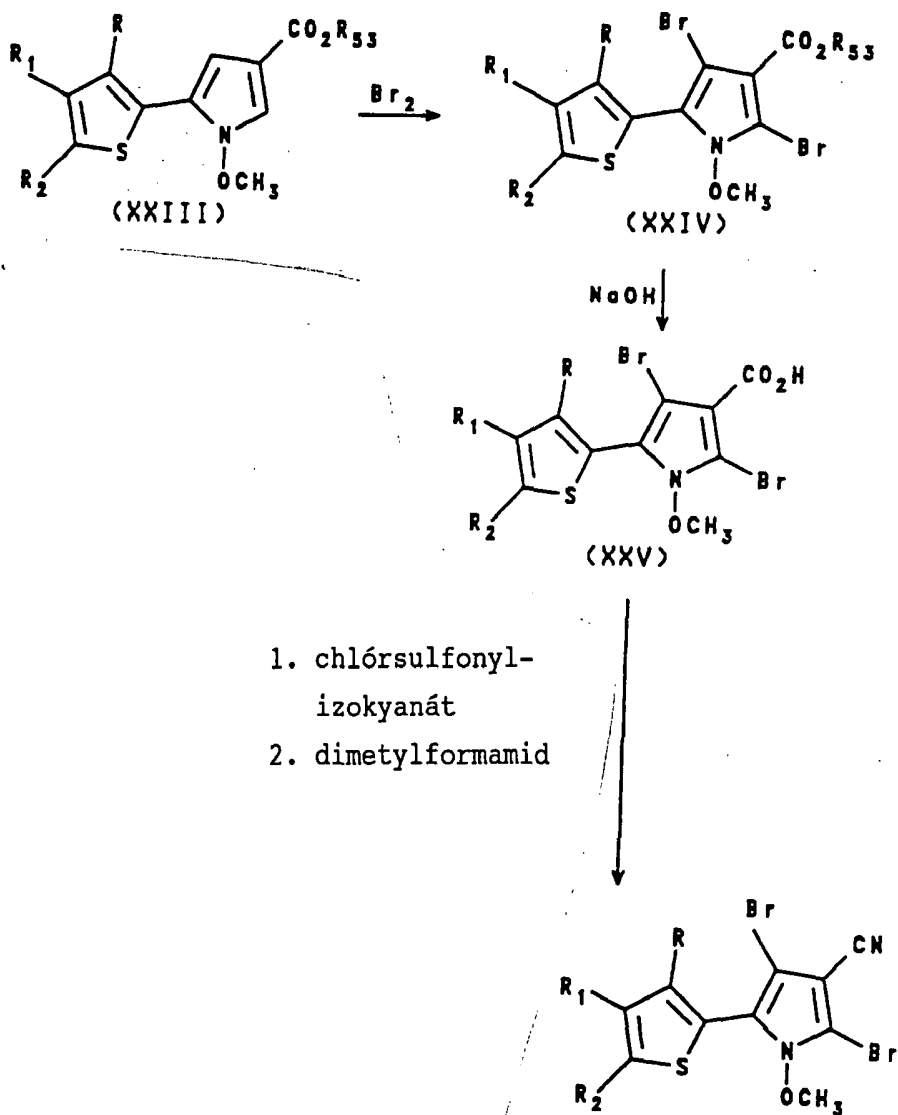


L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu; a

R₅₃ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka.

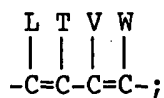
2,4-dibróm-5-(2-tienyl)-1-metoxypyrol-3-karbonitrilovej zlúčeniny podľa tohto vynálezu sa môže pripravovať reakciou 5-(2-tienyl)-1-metoxypyrol-3-karboxylátu všeobecného vzorca XXIII s brómom, za vzniku 2,4-dibróm-5-(2-tienyl)-1 metoxypyrol-3-karboxylátu všeobecného vzorca XXIV. Zmydelnením karboxylátu všeobecného vzorca XXIV sa získa kyselina všeobecného vzorca XXV, ktorá sa nechá reagovať s chlórsulfonylizokyanátom a dimetylformamidom za vzniku požadovaného 2,4-dibróm-5-(2-tienyl)-1-metoxypyrol-3-karbonitrilu. Hore uvedené reakcie sú znázornené v diagramu XI.

Diagram XI

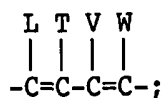


kde

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca



R₂ predstavuje atóm halogénu alebo R₂ a R₁ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca

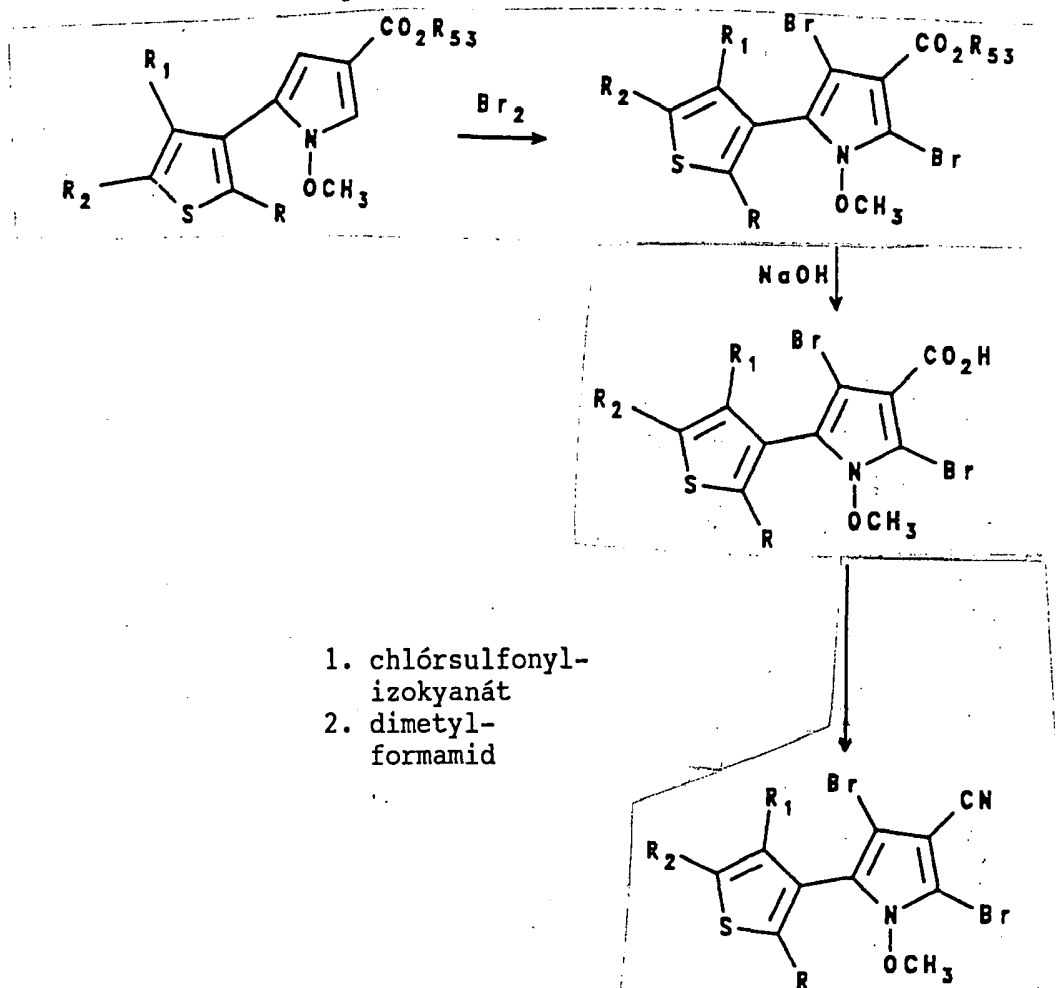


L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu; a

R₅₃ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka.

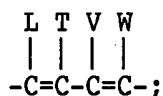
Podobne je možné 2,4-dibróm-5-(3-tienyl)-1-metoxypyrol-3-karboxytrilové zlúčeniny pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XII.

Diagram XII

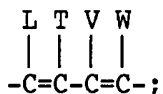


kde

R_1 predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R_1 spolu s R_2 a atómy uhlíka, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, tvoria kruh, v ktorom R_1R_2 predstavuje štruktúru všeobecného vzorca;



R a R_2 nezávisle predstavuje vždy atóm halogénu alebo R_2 a R_1 dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R_1R_2 predstavuje štruktúru všeobecného vzorca

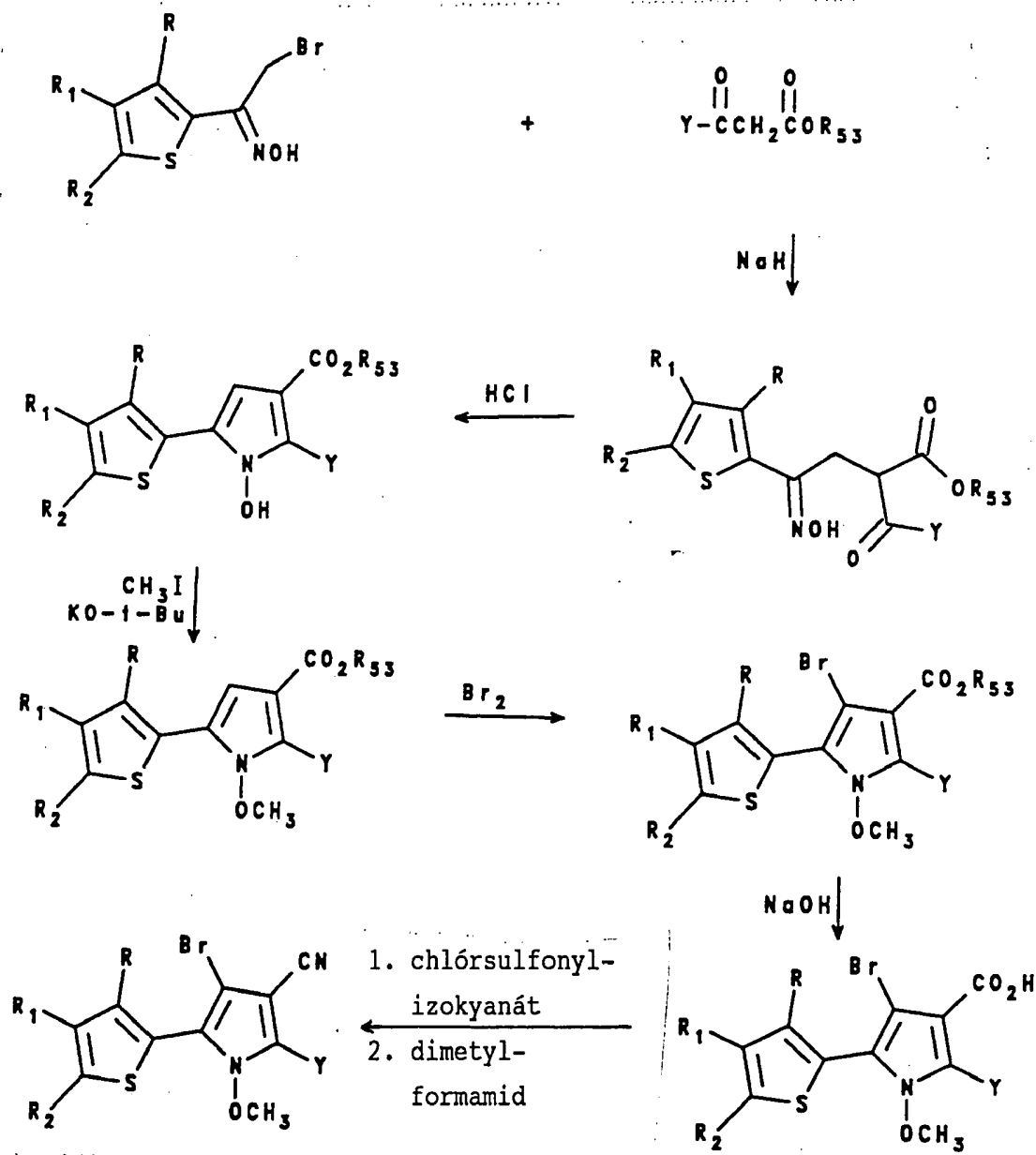


L , T , V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu; a

R_{53} predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka.

4-bróm-2-halogénalkyl-5-(2-tienyl)-1-metoxy-pyrol-3-karbonitrilové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku podľa tohto vynálezu je možné pripravovať spôsobom znázorneným v diagramu XIII.

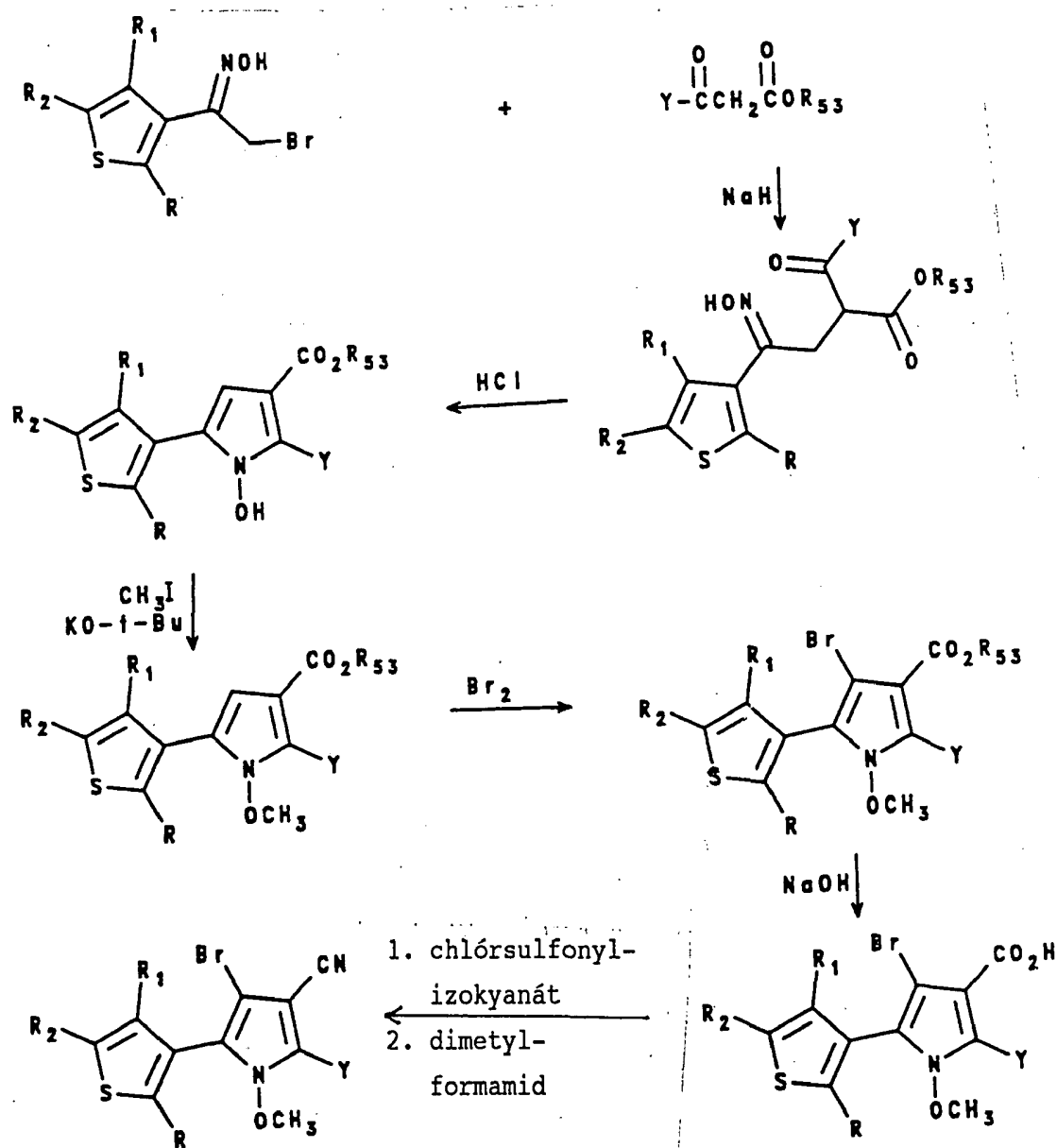
Diagram XIII



kde Y predstavuje halog\u00e9nalkylskupinu s 1 a\u017e 6 at\u00f3mami uhl\u00edka a R, R₁, R₂ a R₅₃ maj\u00fa v\u00fdznam uveden\u00fd pri diagramu XI.

Podobne je mo\u017en\u00e9 pripravi\u0165 4-br\u00f3m-2-halog\u00e9nalkyl-5-(3-tienyl)-1-metoxypyrol-3-karbonitrilov\u00e9 zl\u00fa\u010deniny s 1 a\u017e 6 at\u00f3mami uhl\u00edka v halog\u00e9nalkylovom zvy\u0161ku pod\u00e1a tohto vyn\u00e1lezu sp\u00f4sobom zn\u00e1zornen\u00fdm v diagramu XIV.

Diagram XIV



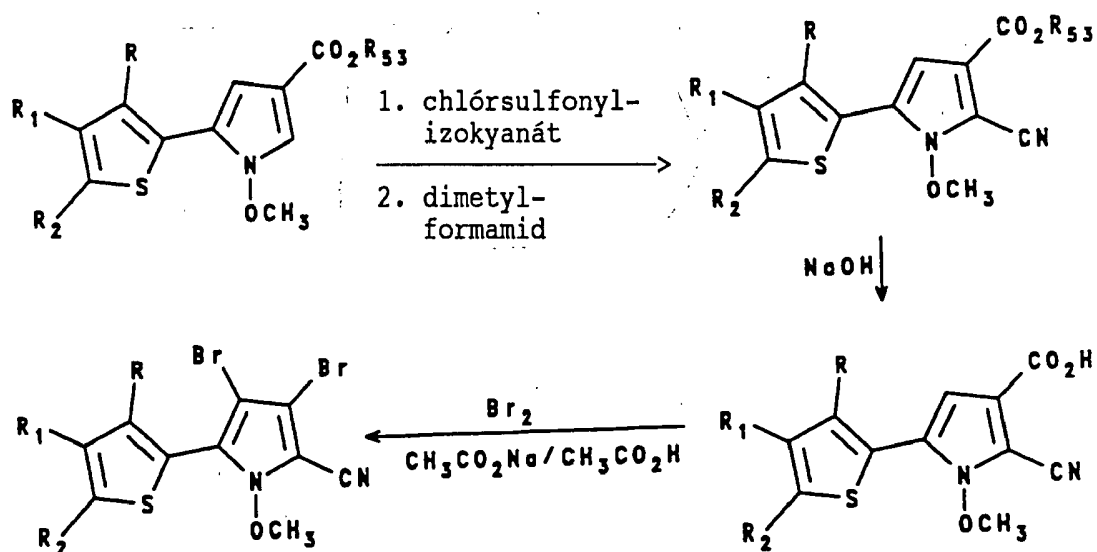
kde Y predstavuje halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka a R , R_1 , R_2 a R_{53} majú význam uvedený pri diagramu XII.

3,4-dibróm-5-(2-tienyl)-1-metoxypyrol-2-karbonitrilové zlúčeniny je možné pripravovať reakciou 5-(2-tienyl)-1-metoxypyrol-3-karboxylátu s chlór-sulfonyl-izokyanátom a dimetylformamidom. Touto reakciou vznikne

2-kyano-5-(2-tienyl)-1-metoxypyrol-3-karboxylát.

Zmydelnením a bromáciou 2-kyano-5-(2-tienyl)-1-metoxypyrol-3-karboxylátové zlúčeniny sa získa požadovaný 3,4-dibróm-5-(2-tienyl)-1-metoxypyrol-2-karbonitril. Tieto reakcie sú znázornené v diagramu XV.

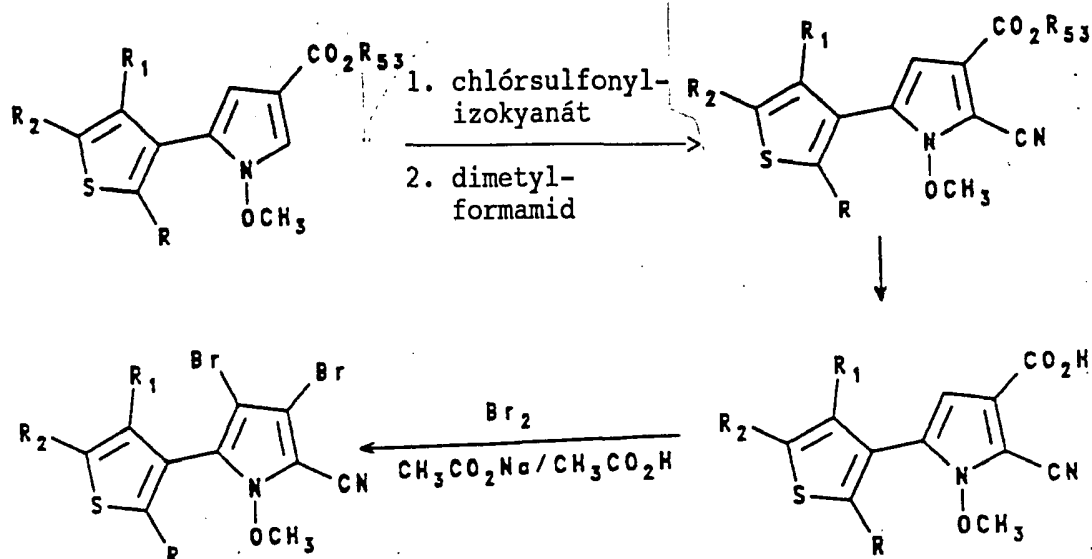
Diagram XV



kde R, R₁, R₂ a R₅₃ majú význam uvedený pri diagramu XI.

Podobne sa 3,4-dibróm-5-(3-tienyl)-1-metoxypyrol-2-karbonitrilové zlúčeniny môžu pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XVI.

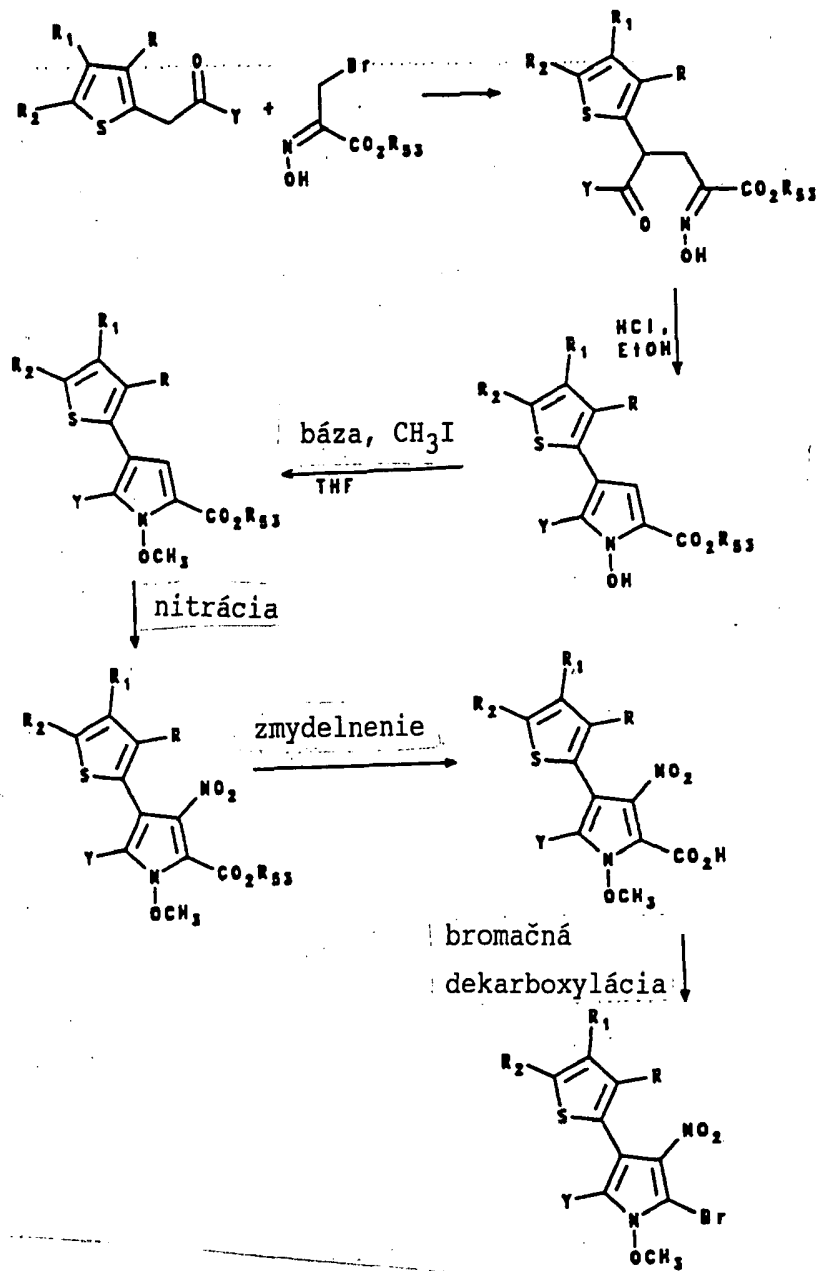
Diagram XVI



kde R, R₁, R₂ a R₅₃ majú význam uvedený pri diagramu XII.

2-bróm-3-nitro-5-halogénalkyl-4-(2-tienyl)-1-metoxypyrolové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku sa môžu pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XVII.

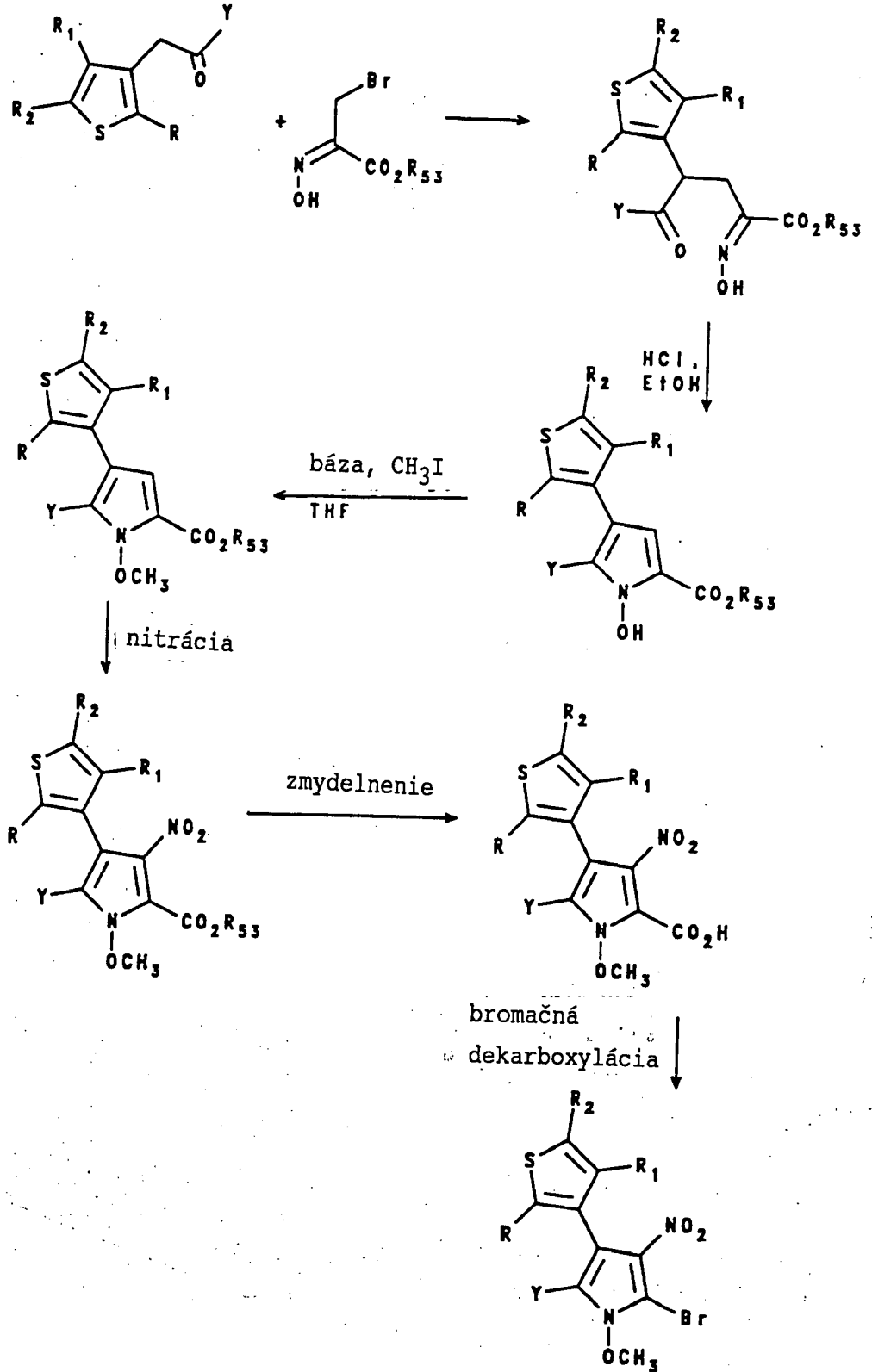
Diagram XVII



kde Y predstavuje halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka a R , R_1 , R_2 a R_{53} majú význam uvedený pri diagramu XI.

Podobne sa 2-bróm-3-nitro-5-halogénalkyl-4-(3-tienyl)-1-metoxypyrolové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku môžu pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XVIII.

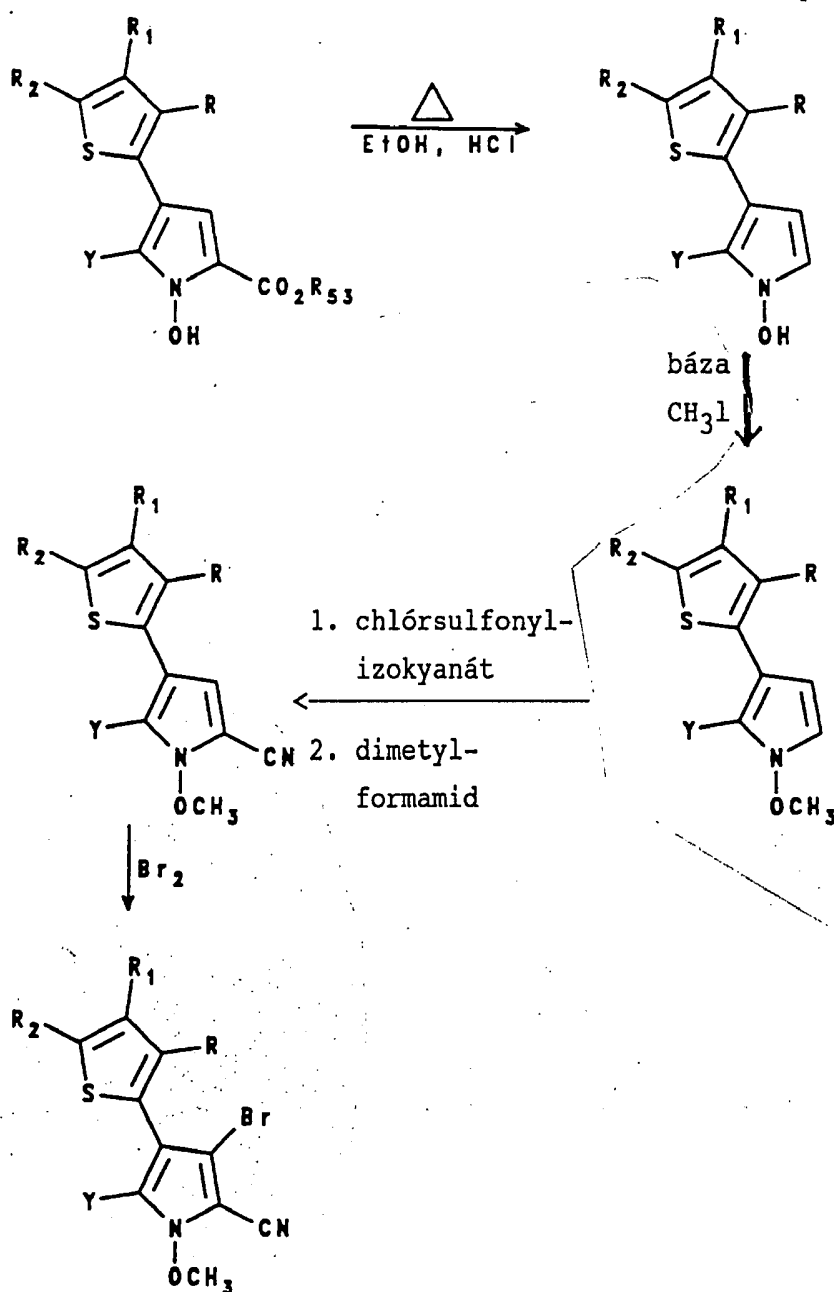
Diagram XVIII



kde Y predstavuje halogénalkylskúpinu s 1 až 6 atómami uhlíka a R, R₁, R₂ a R₅₃ majú význam uvedený pri diagramu XII.

3-bróm-5-halogénalkyl-4-(2-tienyl)-1-metoxypyrol-2-karbonitrilové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku sa môžu pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XIX.

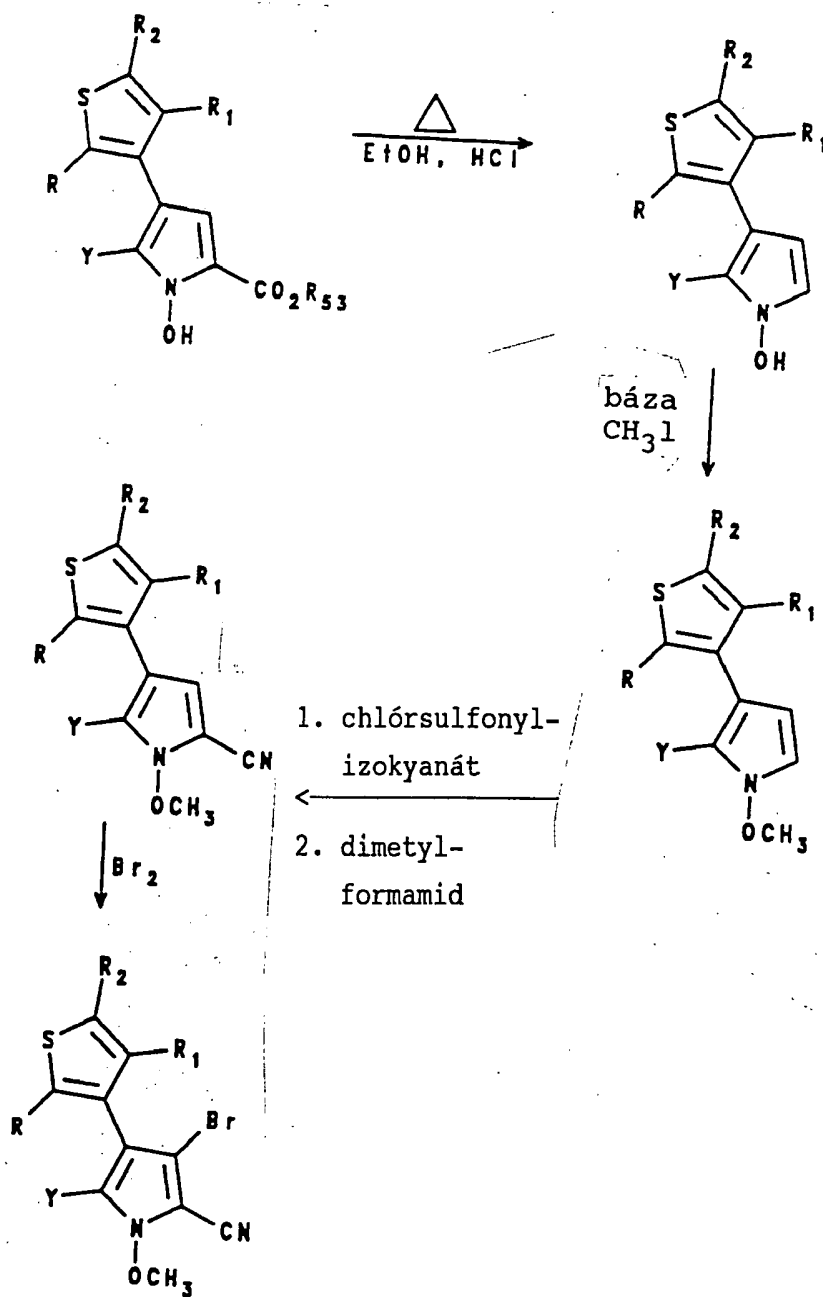
Diagram XIX



kde Y predstavuje halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka a R, R₁, R₂ a R₅₃ majú význam uvedený pri diagramu XI.

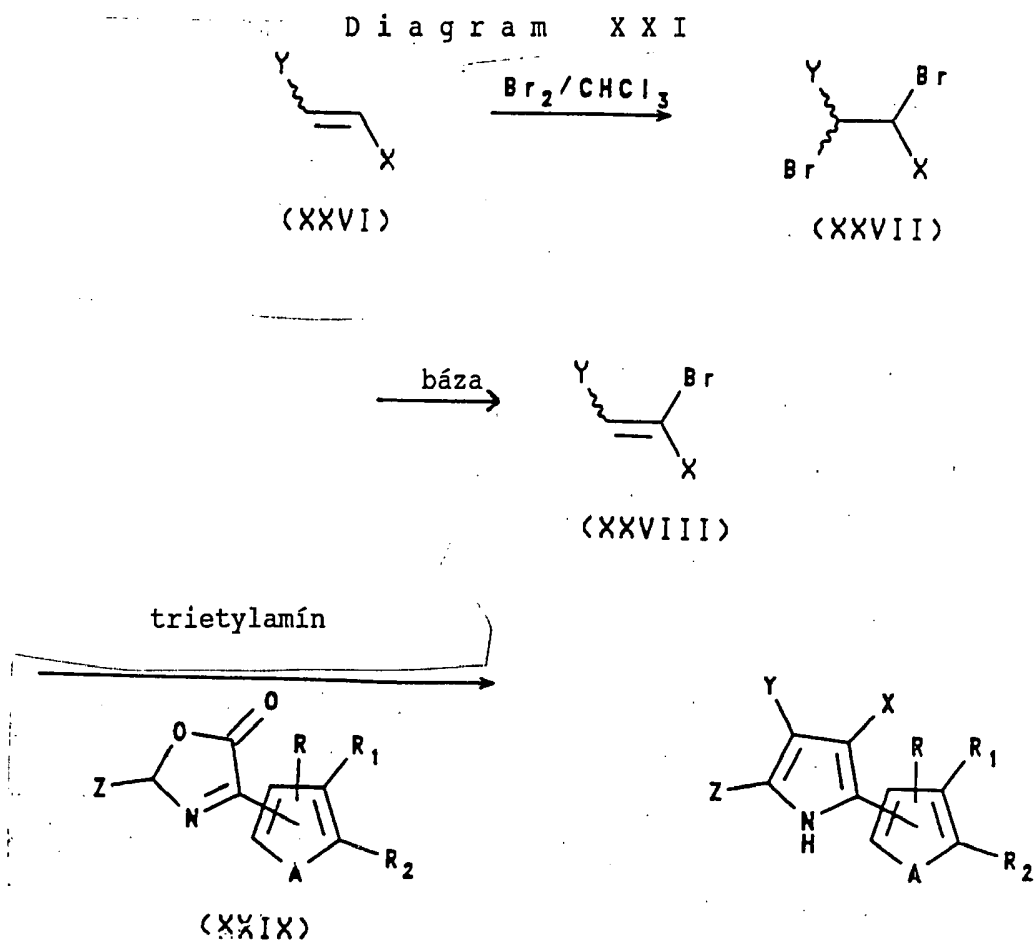
Podobne sa 3-bróm-5-halogénalkyl-4-(3-tienyl)-1-metoxypyrol-2-karbonitrilové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku môžu pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XX.

Diagram XX



kde Y predstavuje halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka a R, R₁, R₂ a R₅₃ majú význam uvedený pri diagramu XII.

4-aryl-3-(nitro a kyano)-5-halogénalkyl-2-(2- a 3-tienyl a -furyl)pyrolové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku je možné pripravovať reakciou substituovaného alebo nesubstituovaného β-(nitro alebo kyano)styrénu vzorca XXVI s brómom. Vzniknutý (substituovaný alebo nesubstituovaný fenyl)-1,2-dibróm-2-(nitro alebo kyano)etán všeobecného vzorca XXVII sa potom podrobí dehalogenácii pri použití bázy, ako je pyridín, pričom vznikne substituovaný alebo nesubstituovaný (nitro alebo kyano)brómstyrén vzorca XXVIII. Reakciou tohto brómstyrénu s oxazolínonom všeobecného vzorca XXIX v prítomnosti trialkylamínu s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov sa získa 4-aryl-3-(nitro alebo kyano)-5-halogénalkyl-2-(2- alebo 3-tienyl alebo -furyl)pyrol. Hore uvedený sled reakcií je znázornený v diagramu XXI.



kde

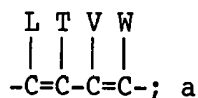
X predstavuje kyanoskupinu alebo nitroskupinu;

Y predstavuje fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;

Z predstavuje halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;

A predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca

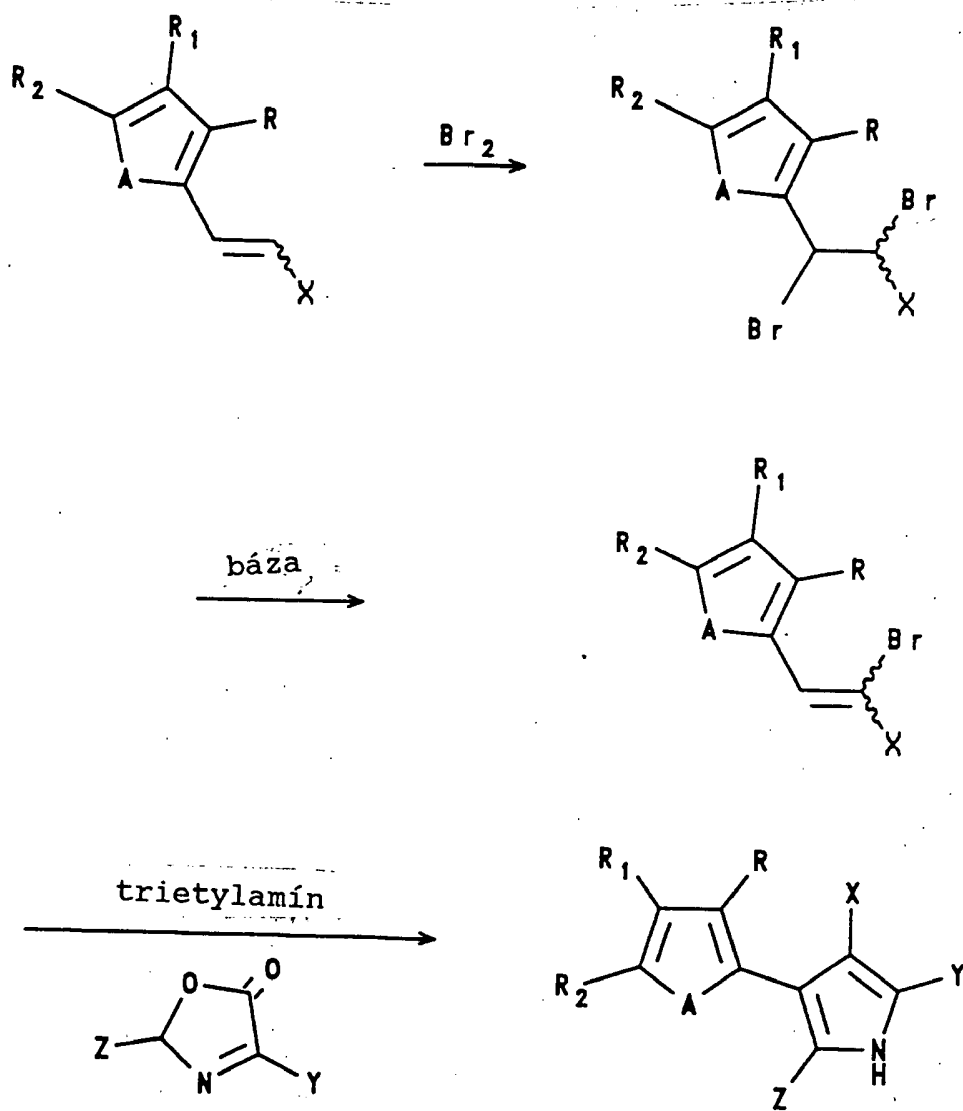


L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu.

Podobne je možné pripraviť 4-(2-tienyl a -furyl)-3-(nitro a kyano)-5-halogénalkyl-2-arylpyrolové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku spôsobom znázorneným v diagramu XXII. 4-(3-tienyl a -furyl)-3-(nitro a kyano)-5-halogénalkyl-2-arylpyrolové zlúčeniny

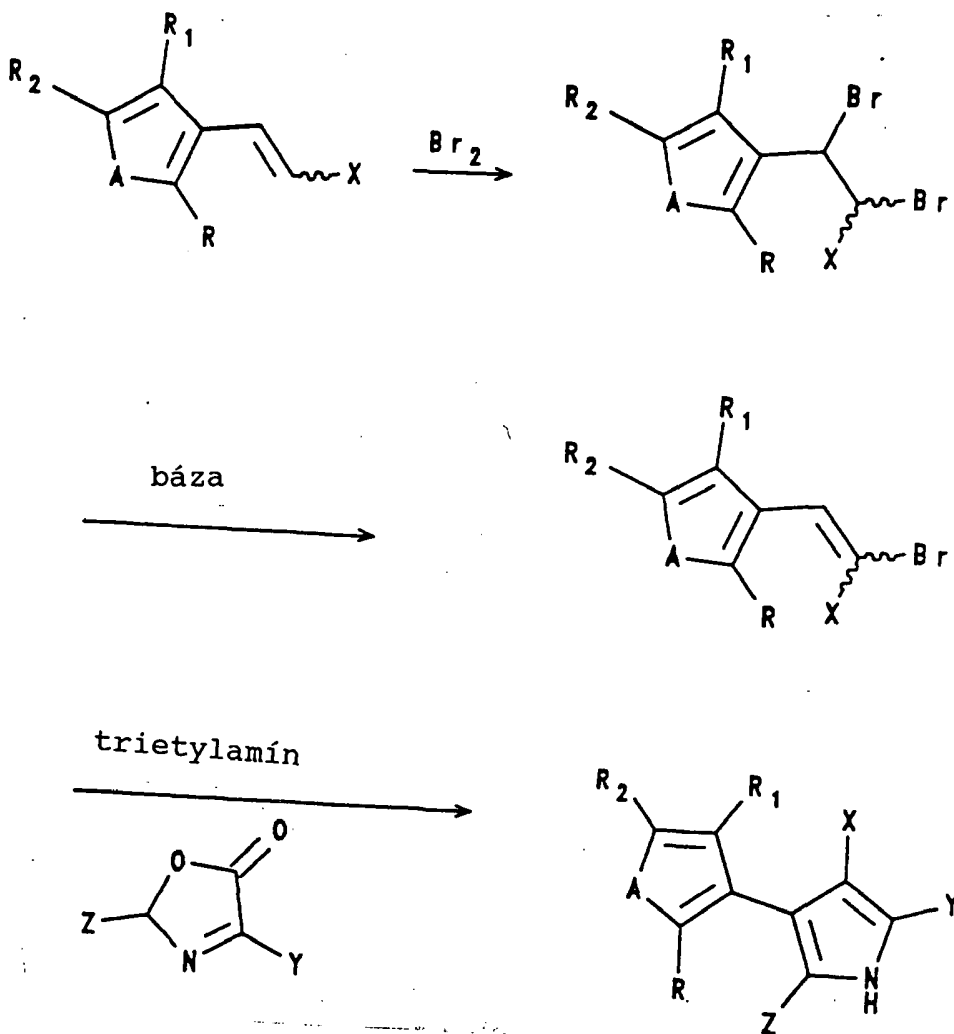
s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku je možné pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XXIII.

Diagram XXIII



kde A, X, Y a Z majú význam uvedený pri diagramu XXI a R, R_1 a R_2 majú význam uvedený pri diagramu XI.

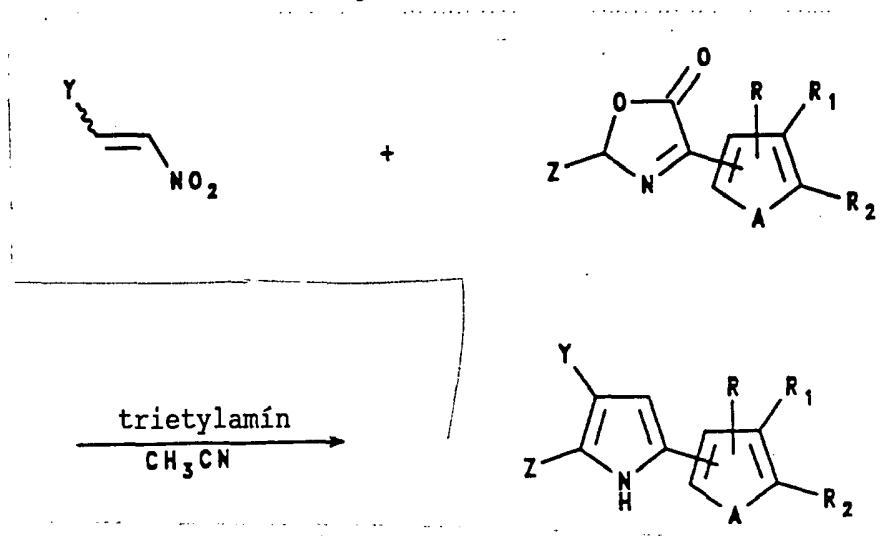
Diagram XXIII



kde A, X, Y a Z majú význam uvedený pri diagramu XXI a R, R_1 a R_2 majú význam uvedený pri diagramu XII.

3-aryl-2-halogénalkyl-5-(2- a 3-tienyl a -furyl)-pyrolové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku je možné pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XXIV.

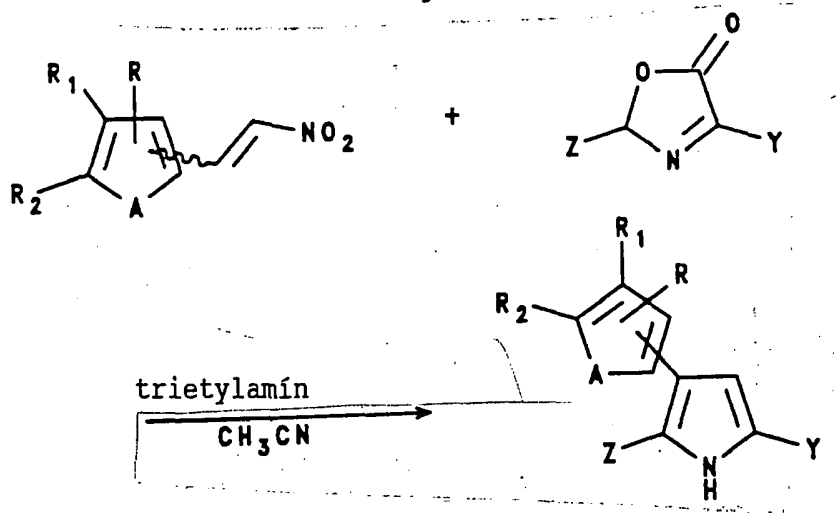
Diagram XXIV



kde Y, Z, A, R, R₁ a R₂ majú význam uvedený pri diagramu XXI.

Podobne je možné 3-(2- a 3-tienyl a -furyl)-2-halogénalkyl-5-arylpýrolové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XXV.

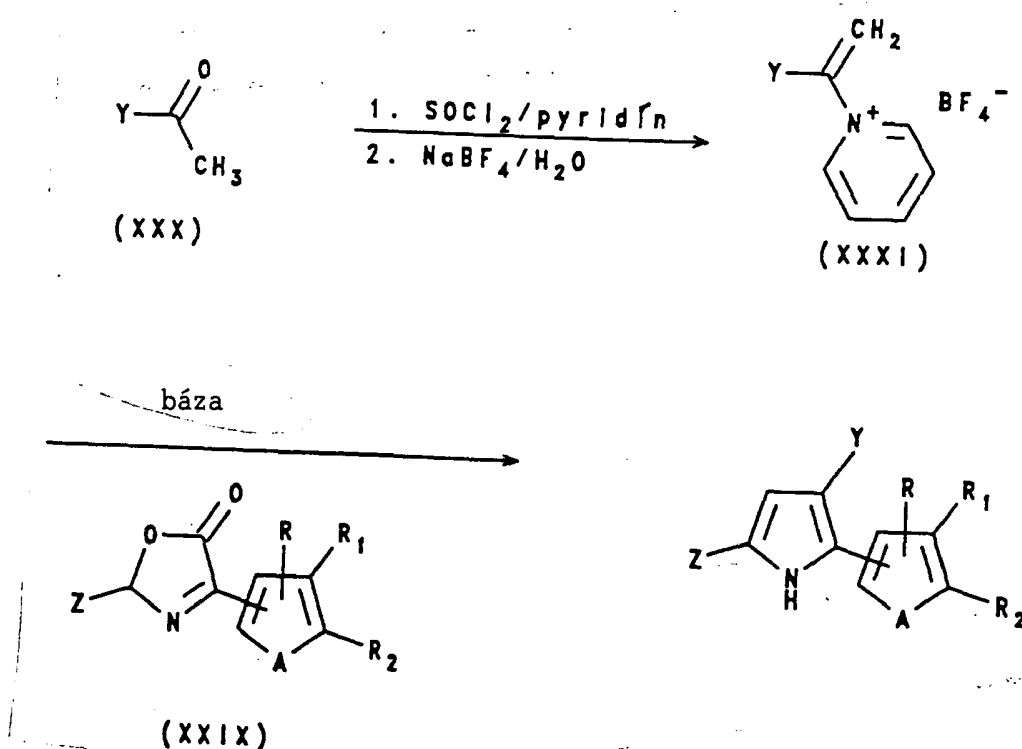
Diagram XXV



kde Y, Z, A, R, R₁ a R₂ majú význam uvedený pri diagramu XXI.

5-halogénalkyl-3-aryl-2-(2- a 3-tienyl a -furyl)-pyrolové zlúčeniny je možné pripraviť reakciou substituovaného alebo nesubstituovaného acetofenónu vzorca XXX s tionylhalogenidom v prítomnosti organickej bázy, ako je pyridín. Na vzniknutú reakčnú zmes sa pôsobí vodným tetrafluórboritánom sodným a tak sa získa N- α -(substituovaný alebo nesubstituovaný)styrylpyridíniumtetrafluórborát vzorca XXXI. Styrylpyridíniumtetrafluórborát vzorca XXXI sa potom nechá reagovať s oxazolínom všeobecného vzorca XXIX v prítomnosti bázy, ako je pyridín a tak sa získa požadovaná 5-halogénalkyl-3-aryl-2-(2- alebo 3-tienyl alebo -furyl)pyrolová zlúčenina s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku. Hore uvedený sled reakcií je znázornený v diagramu XXVI.

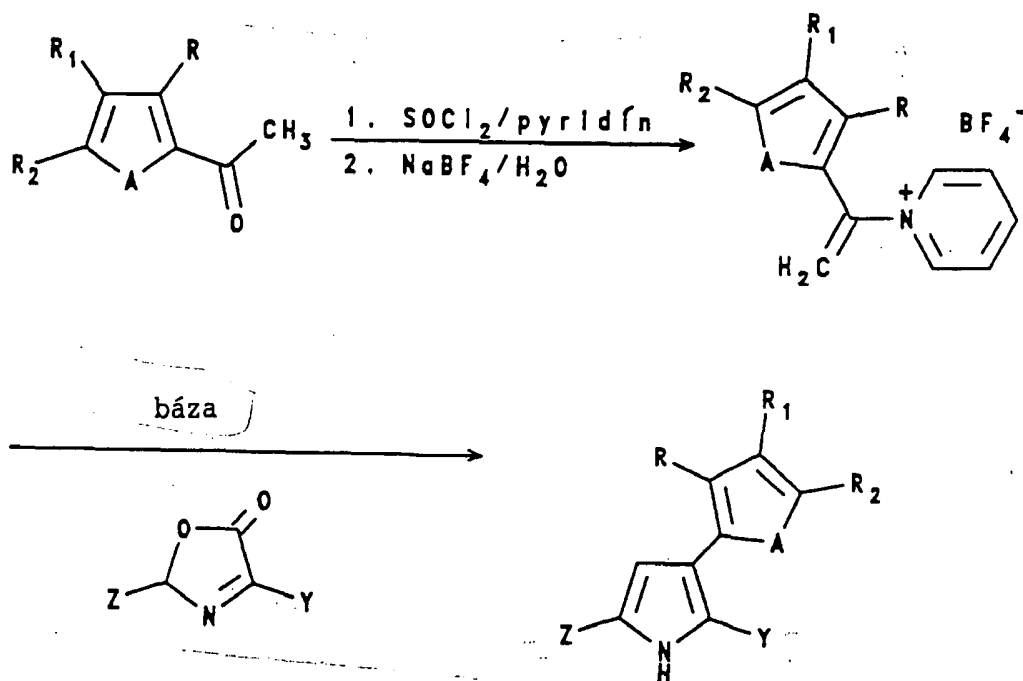
D i a g r a m X X V I



kde Y, Z, A, R, R₁ a R₂ majú význam uvedený pri diagramu XXI.

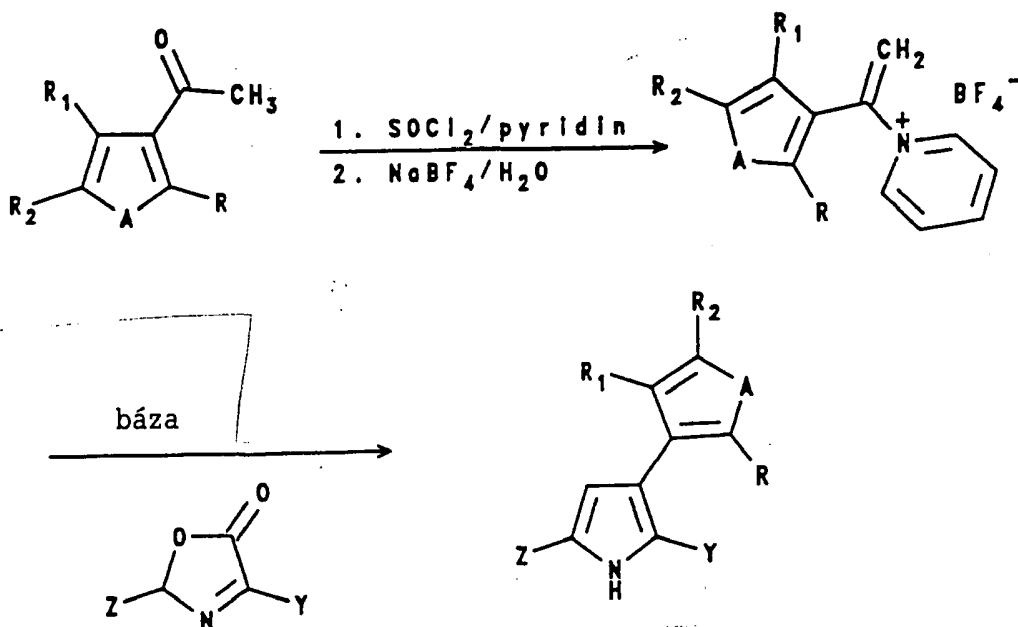
Podobne sa môžu 5-halogénalkyl-2-aryl-2-(2- a 3-tienyl a -furyl)pyrolové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XXVII. 5-halogénalkyl-2-aryl-3-(3-tienyl a -furyl)pyrolové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku sa môžu pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XXVIII.

D i a g r a m X X V I I



kde A, Z a Y majú význam uvedený pri diagramu XXI a R, R_1 a R_2 majú význam uvedený pri diagramu XI.

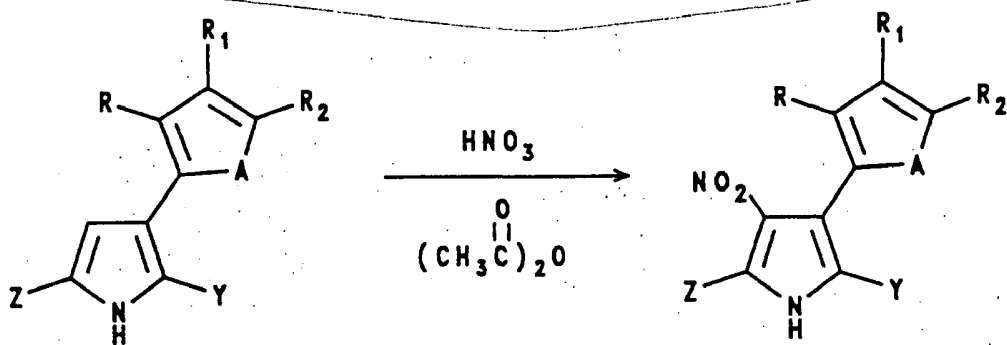
Diagram XXVIII



kde A, Z a Y majú význam uvedený pri diagramu XXI a R, R₁ a R₂ majú význam uvedený pri diagramu XII.

5-halogénalkyl-2-aryl-4-nitro-3-(2-tienyl)-pyrolové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku je možné pripraviť reakciou 5-halogénalkyl-2-aryl-3-(2-tienyl)pyrolových zlúčenín s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku s kyselinou dusičnou a acetanhydridom spôsobom znázorneným v diagramu XXIX.

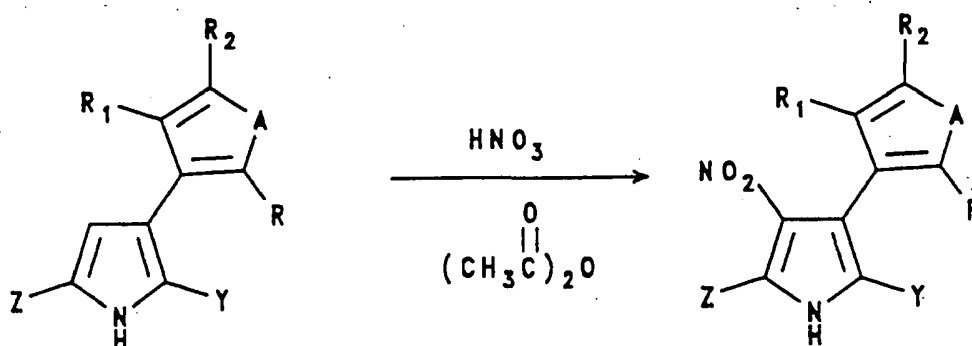
Diagram XXIX



kde A, Z a Y majú význam uvedený pri diagramu XXI a R, R₁ a R₂ majú význam uvedený pri diagramu XI.

Podobne sa 5-halogénalkyl-2-aryl-4-nitro-3-(3-tienyl)pyrolové zlúčeniny s 1 až 6 atómami uhlíka v halogénalkylovom zvyšku môžu pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XXX.

D i a g r a m X X X

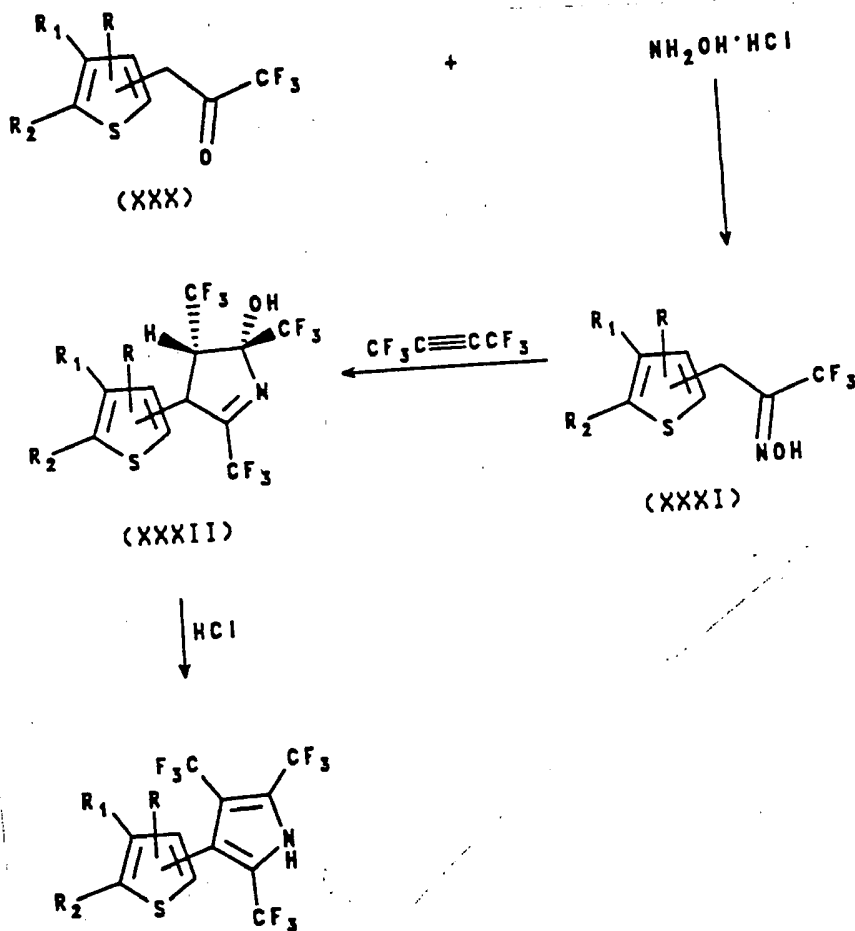


kde A, Z a Y majú význam uvedený pri diagramu XXI a R, R₁ a R₂ majú význam uvedený pri diagramu XII.

2,3,5-tris(trifluórmetyl)-4-(2- a 3-tienyl)-pyrolové zlúčeniny podľa tohto vynálezu je možné pripraviť reakciou 3-(2- alebo 3-tienyl)-1,1,1-trifluór-2-propánonu všeobecného vzorca XXX s hydrochloridom hydroxylamínu, za vzniku oxímu všeobecného vzorca XXXI. Oxím všeobecného vzorca XXXI sa potom nechá reagovať v tlakovej fľaše s kvapalným hexafluór-2-butínom v prítomnosti aspoň 10 % molárnej bázy, ako je alkoxid alkalického kovu, v rozpúšťadle, pri zvýšenej teplote, za vzniku 3-(2- alebo 3-tienyl)-5a-hydroxy-2,4a,5b-tris(trifluórmetyl)-1-pyrolínu, tj. zlúčeniny všeobecného vzorca XXXII. Pyrolín všeobecného vzorca XXXII sa potom nechá reagovať s kyselinou chlorovodíkovou v alkohole, za vzniku požadovanej 2,3,5-tris-

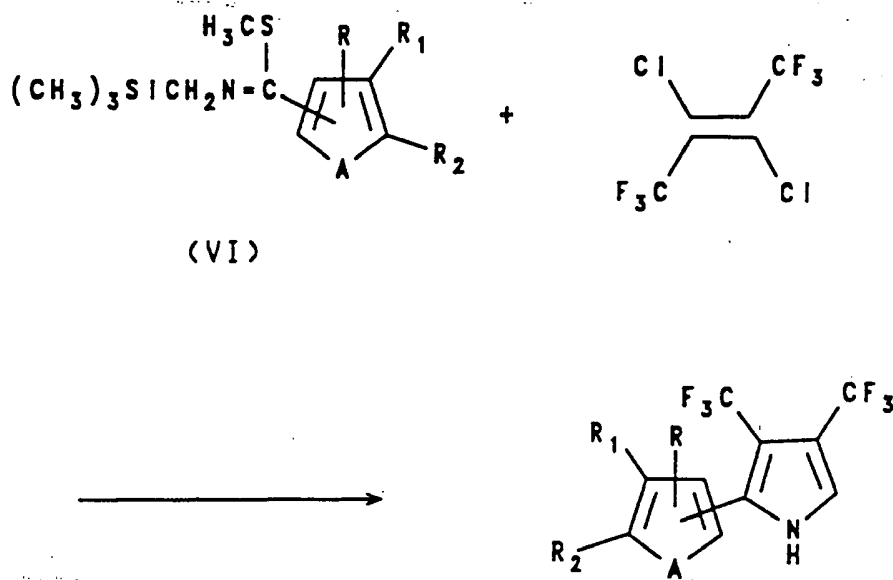
(trifluórmetyl)-4-(2- a 3-tienyl)pyrolovej zlučieniny. Hore uvedený sled reakcií je znázornený v diagramu XXXI.

Diagram XXXI



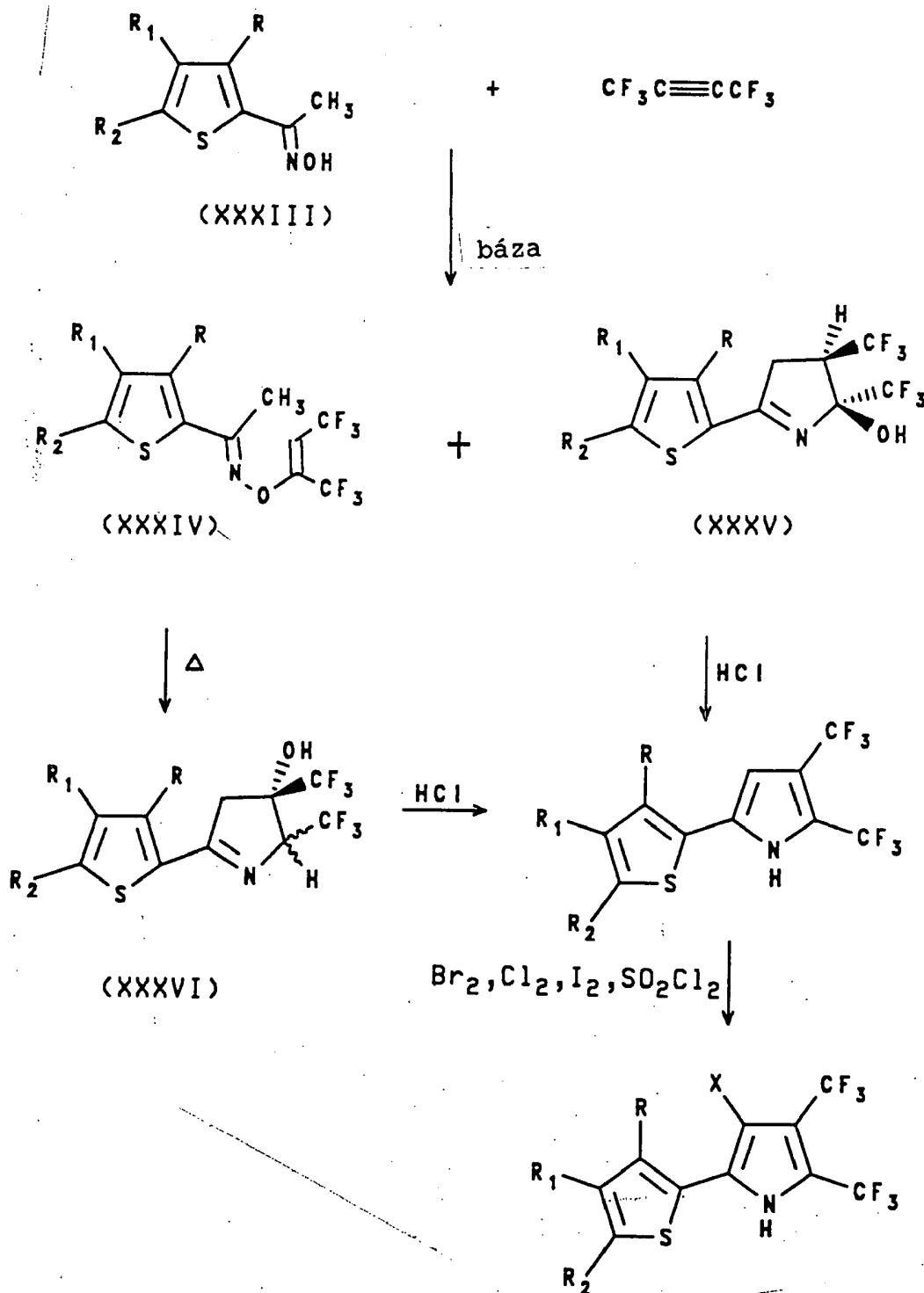
3,4-bis(trifluórmetyl)-2-(2- a 3-tienyl a -furyl)pyrolovej zlučieniny je možné pripraviť reakciou N-(trimetylsilyl)metyl-5-metyl(tienyl alebo furyl)tioimidátu všeobecného vzorca VI s 2,3-dichlórhexafluórbuténom spôsobom znázorneným v diagramu XXXII.

Diagram XXXII



2,3-bis(trifluórmetyl)-4-halogén-5-(2-tienyl)-pyrolové zlučieniny je možné pripravit' reakciou oxímu všeobecného vzorca XXXIII s hexafluór-2-butínom v prítomnosti bázy, ako je alkoxid alkalického kovu, za vzniku vinyloxímu všeobecného vzorca XXXIV a 2-(2-tienyl)-4,5-trans-bis(trifluórmetyl)-1-pyrolín-5-olu všeobecného vzorca XXXV. Vinyloxím všeobecného vzorca XXXIV sa potom zohrieva a tak vznikne 2-(2-tienyl)-4,5-bis(trifluórmetyl)-1-pyrolín-4-ol všeobecného vzorca XXXVI. Pyrolín-5-ol všeobecného vzorca XXXV alebo pyrolín-4-ol všeobecného vzorca XXXVI sa potom nechá reagovať s kyselinou chlorovodíkovou v alkohole za vzniku 5-(2-tienyl)-2,3-bis(trifluórmetyl)pyrolovej zlučieniny. Táto 5-(2-tienyl)-2,3-bis(trifluórmetyl)pyrolová zlučienina sa potom nechá reagovať s halogénačným činidlom za vzniku požadovanej 2,3-bis(trifluórmetyl)-4-halogén-5-(2-tienyl)pyrolovej zlučieniny. Hore uvedený sled reakcií je znázornený v diagramu XXXIII.

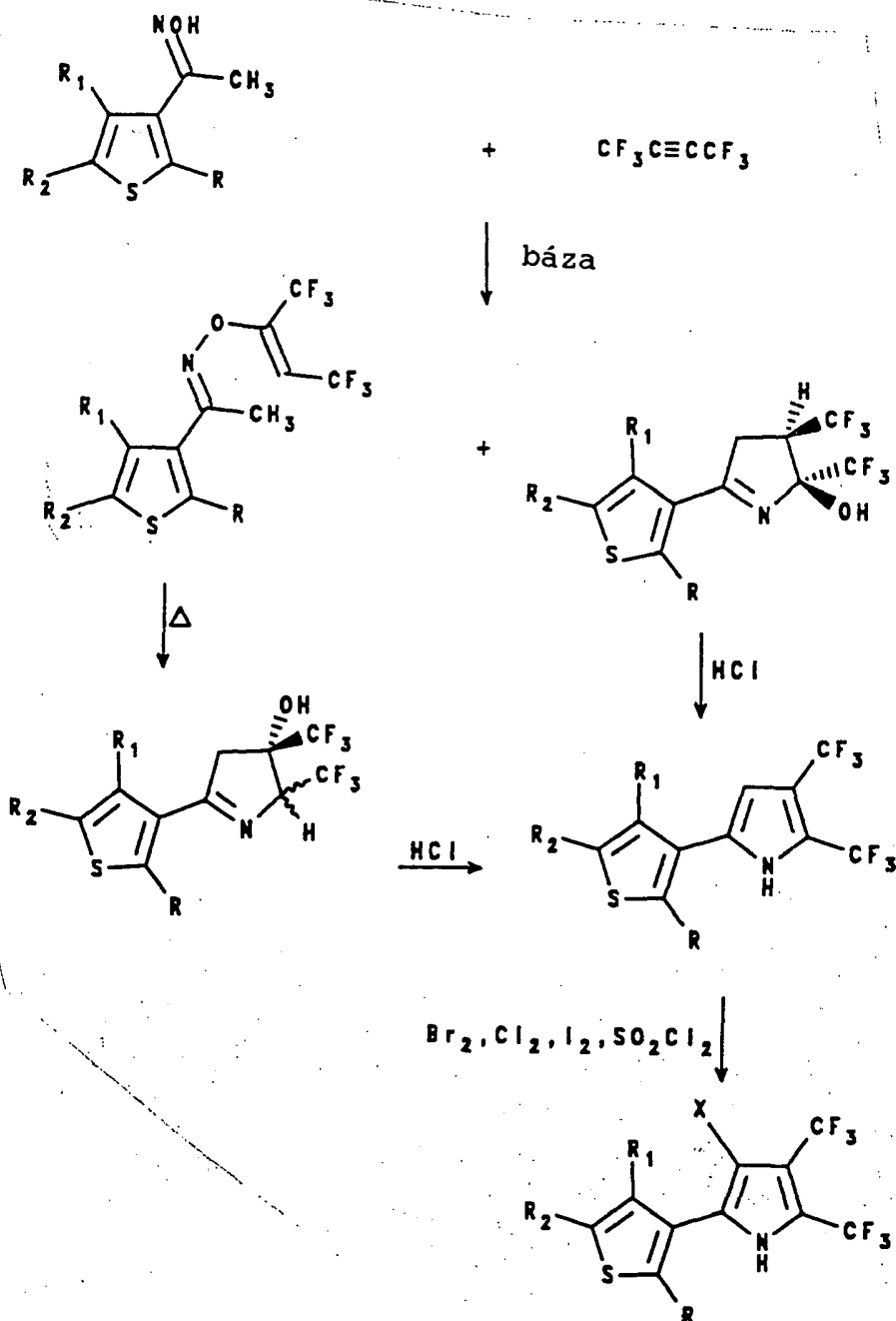
Diagram XXXIII



kde X představuje atóm chlóru, brómu alebo jodu a R, R₁ a R₂ majú význam uvedený v diagramu XI.

Podobne sa 2,3-bis(trifluórmetyl)-4-halogén-5-(3-tienyl)pyrolové zlúčeniny môžu pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XXXIV.

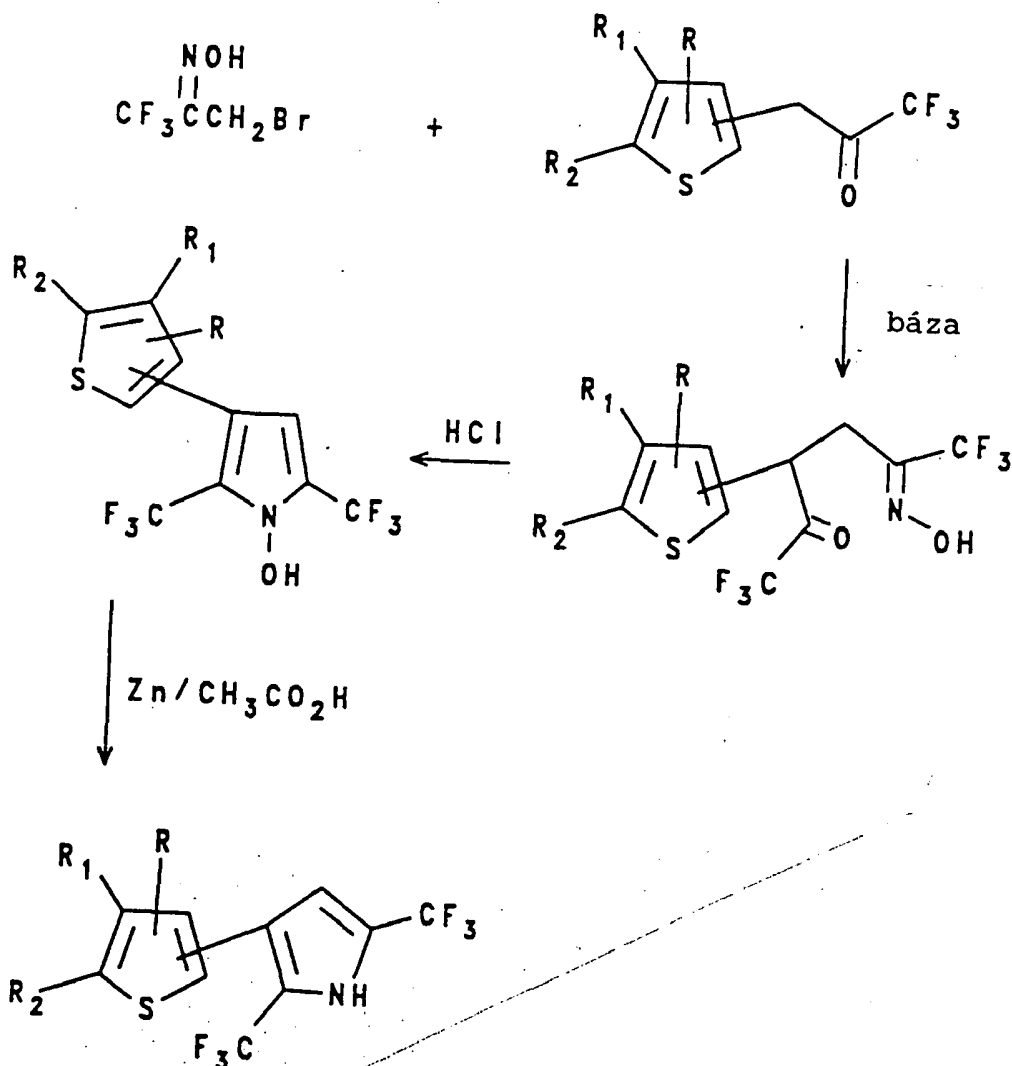
Diagram XXXIV



kde X predstavuje atóm chlóru, brómu alebo jódu a R, R₁ a R₂ majú význam uvedený v diagramu XII.

2,5-bis(trifluórmetyl)-3-(2- a 3-tienyl)pyrolové zlučieniny sa môžu pripraviť spôsobom opísaným v diagramu XXXV.

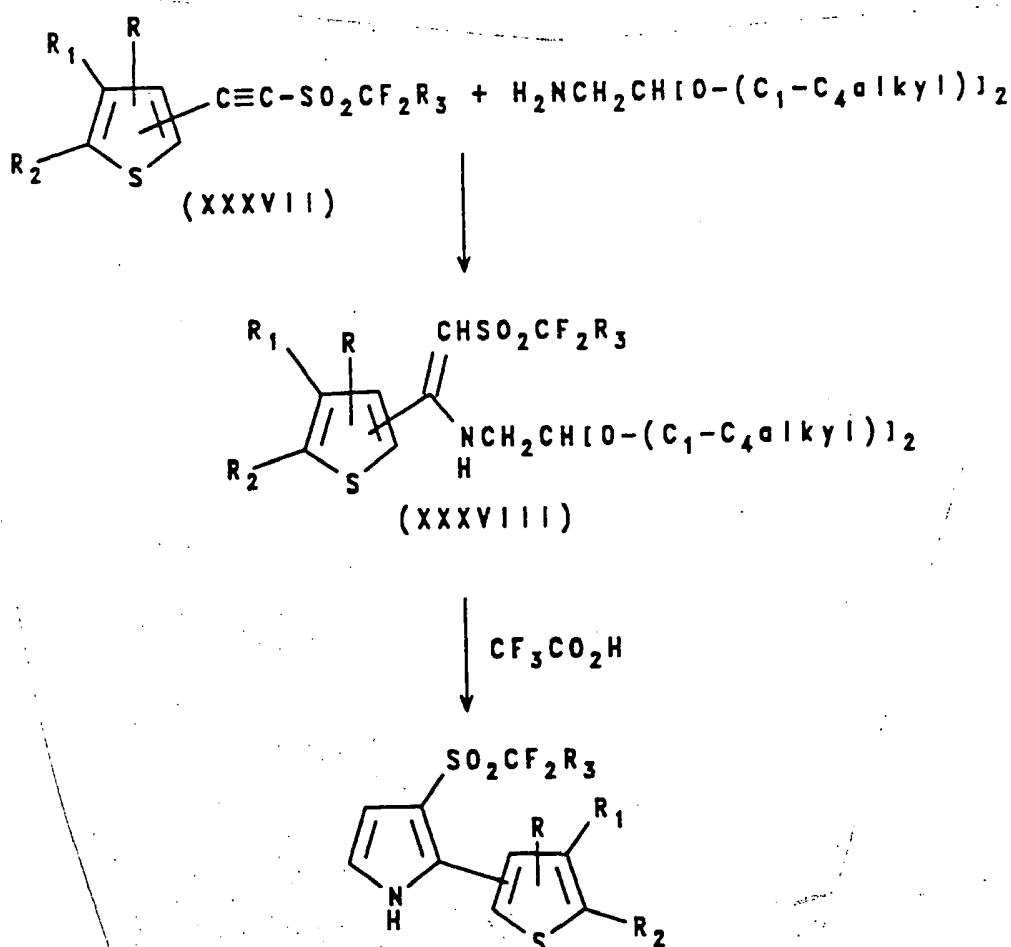
Diagram XXXV



3-(halogénalkylsulfonyl)-2-(2- a 3-tienyl)pyrolové zlučieniny je možné pripraviť reakciou (2- alebo 3-tienyl)-

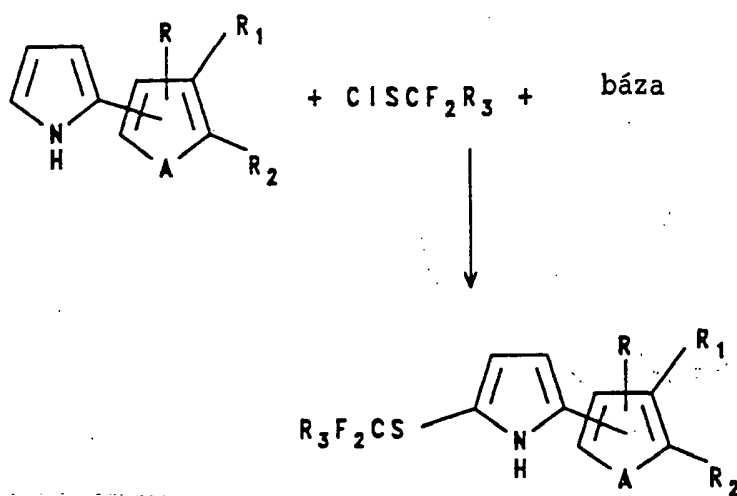
etinylhalogénalkylsulfonylovej zlúčeniny všeobecného vzorca XXXVII s dialkylacetalom aminoacetaldehydu s 1 a 4 atómami v každom z alkylových zvyškov, za vzniku dialkylacetalu $\{\alpha\text{-}[(\text{halogénalkylsulfonyl})\text{metylén}](2\text{- alebo } 3\text{-tienyl})\}\text{-amino}\}$ acetaldehydu s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov všeobecného vzorca XXXVIII. Acetal všeobecného vzorca XXXVIII sa potom nechá reagovať s nadbytkom trifluóroctovej kyseliny, pričom sa získa požadovaná 3-(halogénalkylsulfonyl)-2-(2- alebo 3-tienyl)pyrolová zlúčenina. Hore uvedený sled reakcií je znázornený v diagramu XXXVI.

D i a g r a m X X X V I



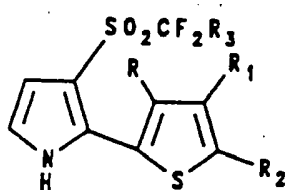
5-(halogénalkyltio)-2-(2- a 3-tienyl a -furyl)-pyrolové zlúčeniny sa môžu pripravovať reakciou 2-(2- alebo 3-tienyl alebo -furyl)pyrolovej zlúčeniny s halogénalkylsulfonylchloridom v prítomnosti bázy. Táto reakcia je znázornená v diagramu XXXVII.

D i a g r a m X X X V I I



4-(halogénalkylsulfonyl)-5-(2-tienyl)pyrol-2-karbonitrilové zlúčeniny sa môžu pripravovať reakciou 3-(halogénalkylsulfonyl)-2-(2-tienyl)pyrolovej zlúčeniny všeobecného vzorca XXXIX s chlórsulfonylizokyanátom v prítomnosti rozpúšťadla. Získaná reakčná zmes sa potom nechá reagovať s dimetylformamidom, pričom sa získa požadovaná 4-(halogénalkylsulfonyl)-5-(2-tienyl)pyrol-2-karbonitrilová zlúčenina. Hore uvedená reakcia je znázornená v diagramu XXXVIII.

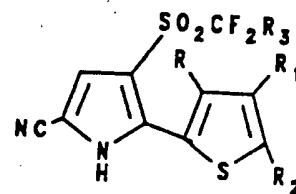
D i a g r a m X X X V I I I



(XXXIX)

1. chlórsulfonyl-
izokyanát

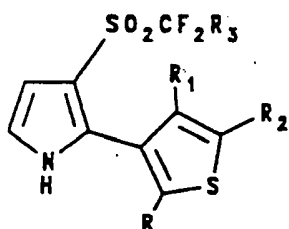
2. dimetylformamid



kde R_3 má význam uvedený hore pri všeobecnom vzorci I a R , R_1 a R_2 majú rovnaký význam ako v diagramu XI.

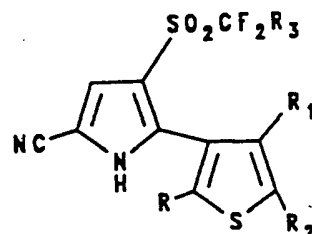
Podobne je možné pripraviť 4-halogénalkylsulfonyl-5-(3-tienyl)pyrol-2-karbonitrilové zlúčeniny spôsobom znázorneným v diagramu XXXIX.

D i a g r a m X X X I X



1. chlórsulfonyl-
izokyanát

2. dimetylformamid

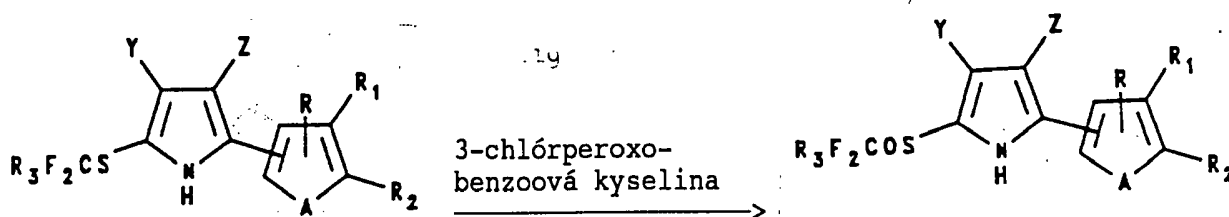


kde R_3 má význam uvedený hore pri všeobecnom vzorci I a R , R_1 a R_2 majú rovnaký význam ako v diagramu XII.

5-(halogénalkylsulfinyl)-2-(2- a 3-tienyl a -furyl)pyrolové zlúčeniny je možné pripraviť reakciou 5-(halogénalkyltio)-2-(2- alebo 3-tienyl alebo

-furyl)pyrolovej zlúčeniny s oxidačným činidlom, ako je 3-chlórperoxobenzoová kyselina, spôsobom znázorneným v diagramu XL.

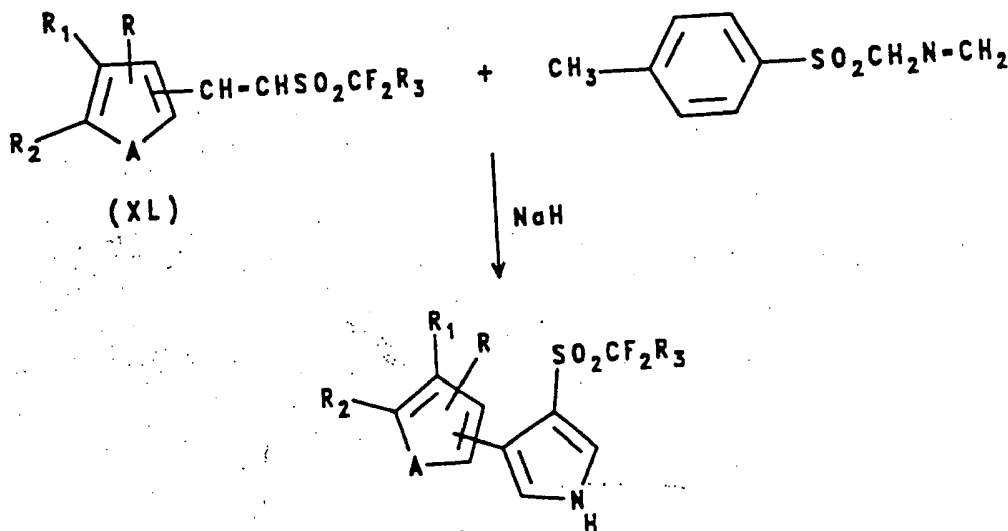
Diagram XL



kde A a R_3 majú význam uvedený pri všeobecnom vzorci I, R, R_1 a R_2 sú opísané pri diagramu V a Y a Z nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo halogénu.

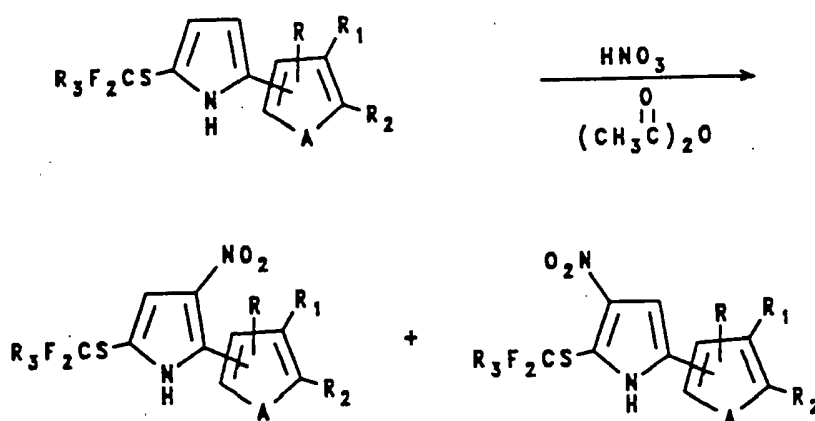
3-(2- a 3-tienyl a -furyl)-4-(halogénalkylsulfonyl)pyrolovej zlúčeniny je možné pripravovať reakciou halogénalkylsulfónu všeobecného vzorca XL s N-metylén-1-(p-tolylsulfonyl)metylamínom v prítomnosti bázy, ako je natriumhydrid, spôsobom znázorneným v diagramu XLI.

Diagram XLI



2-(tienyl a furyl)-3-nitro-5-(halogénalkyltio)-pyrolové zlúčeniny a 5-(tienyl a furyl)-3-nitro-2-(halogénalkyltio)pyrolové zlúčeniny je možné pripravovať reakciou 2-(tienyl alebo furyl)-5-(halogénalkyltio)-pyrolovej zlúčeniny s dymovou kyselinou dusičnou v prítomnosti acetanhydridu spôsobom znázorneným v diagramu XLII.

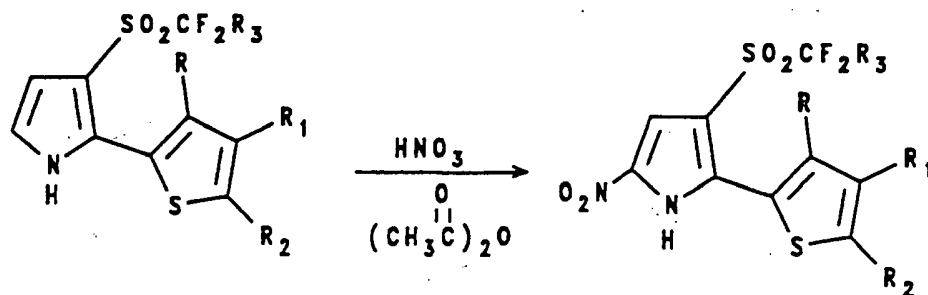
D i a g r a m X L I I



kde A a R_3 majú význam uvedený pri všeobecnom vzorci I, R, R_1 a R_2 predstavuje vždy atóm halogénu.

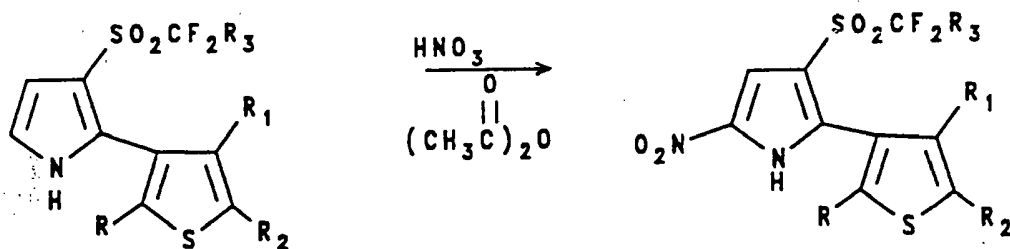
Podobne sa môžu pripraviť 2-(2-tienyl)-5-nitro-3-(halogénalkylsulfonil)pyrolové zlúčeniny a 2-(3-tienyl)-5-nitro-3-(halogénalkylsulfonil)pyrolové zlúčeniny. Tieto postupy sú znázornené v diagramoch XLIII a XLIV.

Diagram XLIII



kde R a R_3 majú význam uvedený pri všeobecnom vzorci I, R , R_1 a R_2 majú význam uvedený pri diagramu XI.

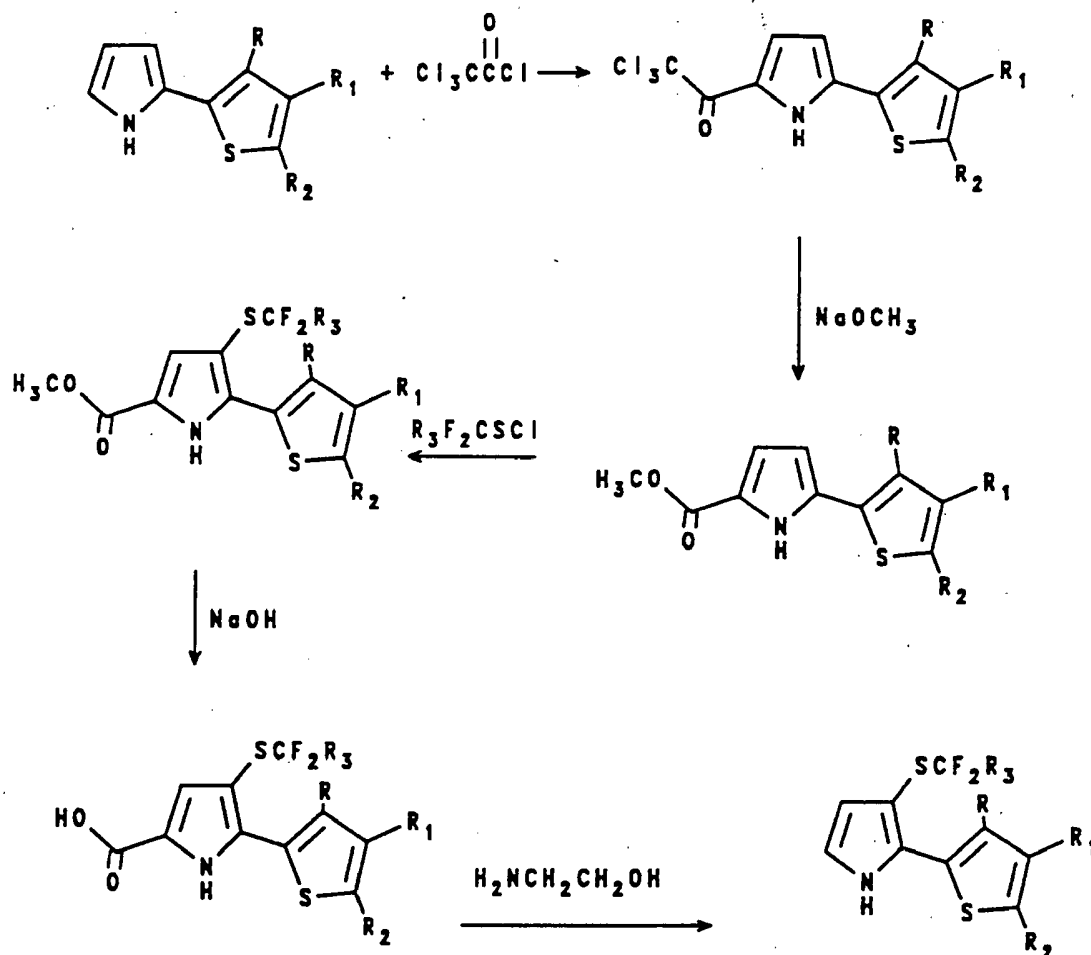
Diagram XLIV



kde R a R_3 majú význam uvedený pri všeobecnom vzorci I, R , R_1 a R_2 majú význam uvedený pri diagramu XII.

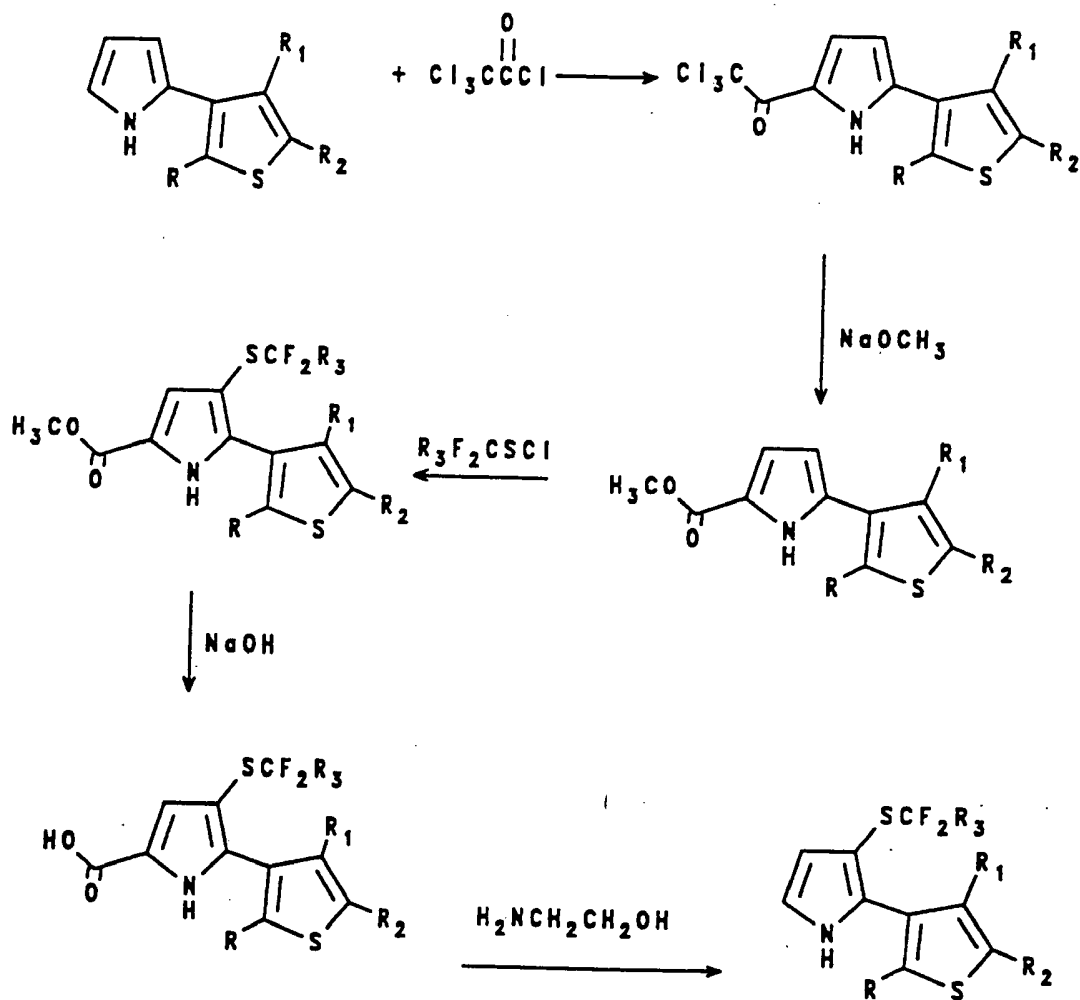
Spôsoby výroby 2-(2-tienyl)-3-(halogénalkylio)-pyrolových zlúčenín a 2-(3-tienyl)-3-(halogénalkylio)-pyrolových zlúčenín sú znázornené v diagramoch XLV a XLVI.

Diagram XLV



kde R, R₁ a R₂ majú význam uvedený pri diagramu XI.

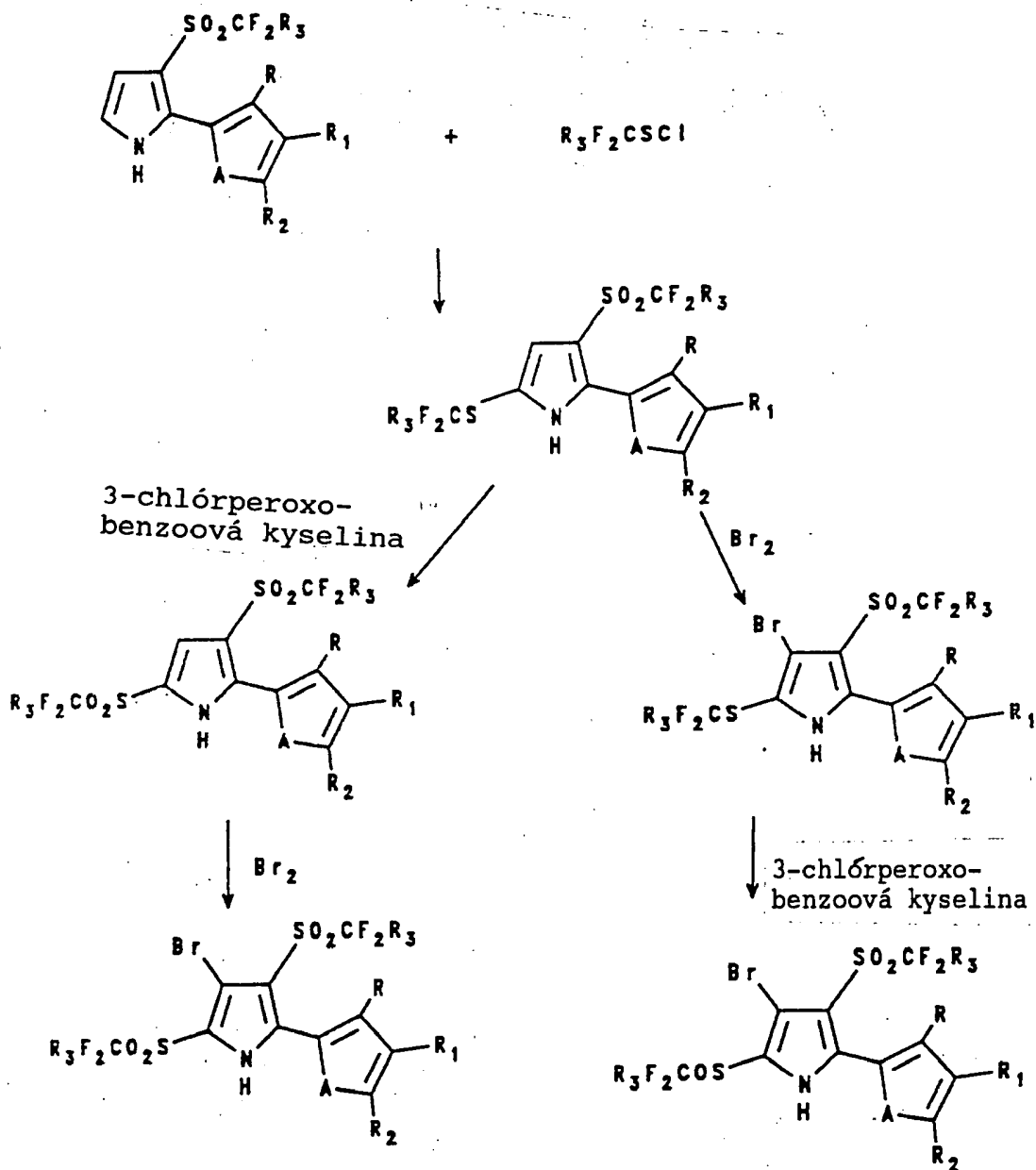
Diagram XLVI



kde R, R₁ a R₂ majú význam uvedený pri diagramu XII.

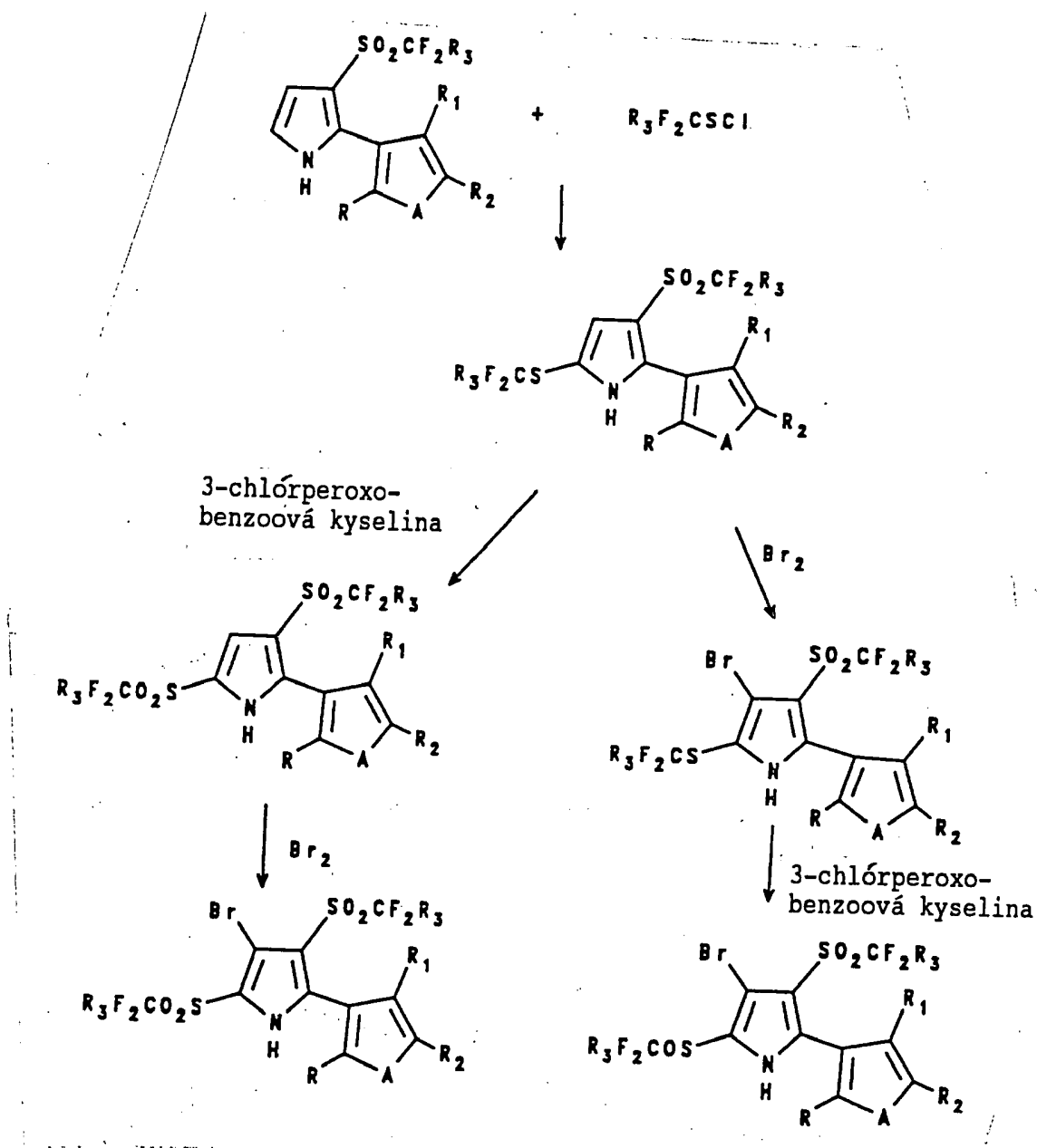
3-bróm-5-(tienyl alebo furyl)-2-(halogénalkyl-sulfinyl a -sulfonyl)-4-(halogénalkylsulfonyl)pyrolové zlúčeniny je možné pripraviť spôsobom znázorneným v diagramoch XLVII a XLVIII.

Diagram XLVII



kde A a R_3 majú význam uvedený pri všeobecnom vzorci I a R , R_1 a R_2 majú rovnaký význam ako v diagramu XI.

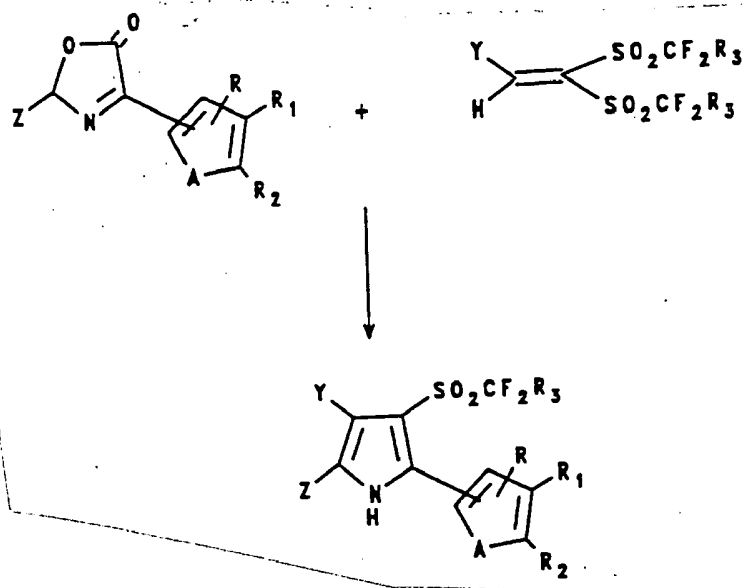
Diagram XLVIII



kde A a R_3 majú význam uvedený pri všeobecnom vzorci I a R , R_1 a R_2 majú rovnaký význam ako v diagramu XII.

2-(tienyl a furyl)-4-aryl-5-halogénalkyl-3-(halogénalkylsulfonyl)pyrolové zlúčeniny je možné pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu XLIX.

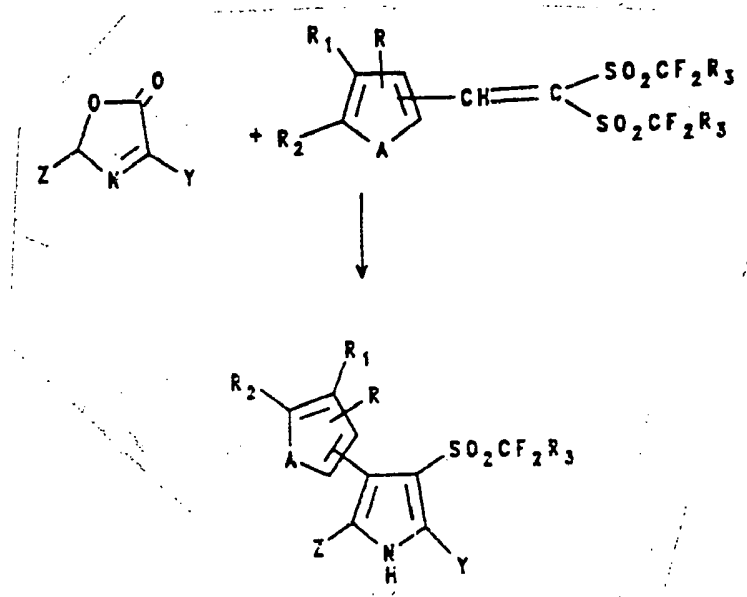
D i a g r a m X L I X



kde A, R, R₁, R₂, Y a Z majú význam uvedený pri diagramu XXI a R₃ má význam uvedený hore pri všeobecnom vzorci I.

Podobne je možné pripraviť 2-aryl-4-(tienyl a furyl)-5-halogénalkyl-3-(halogénalkylsulfonyl)pyrolové zlúčeniny spôsobom znázorneným v diagramu L.

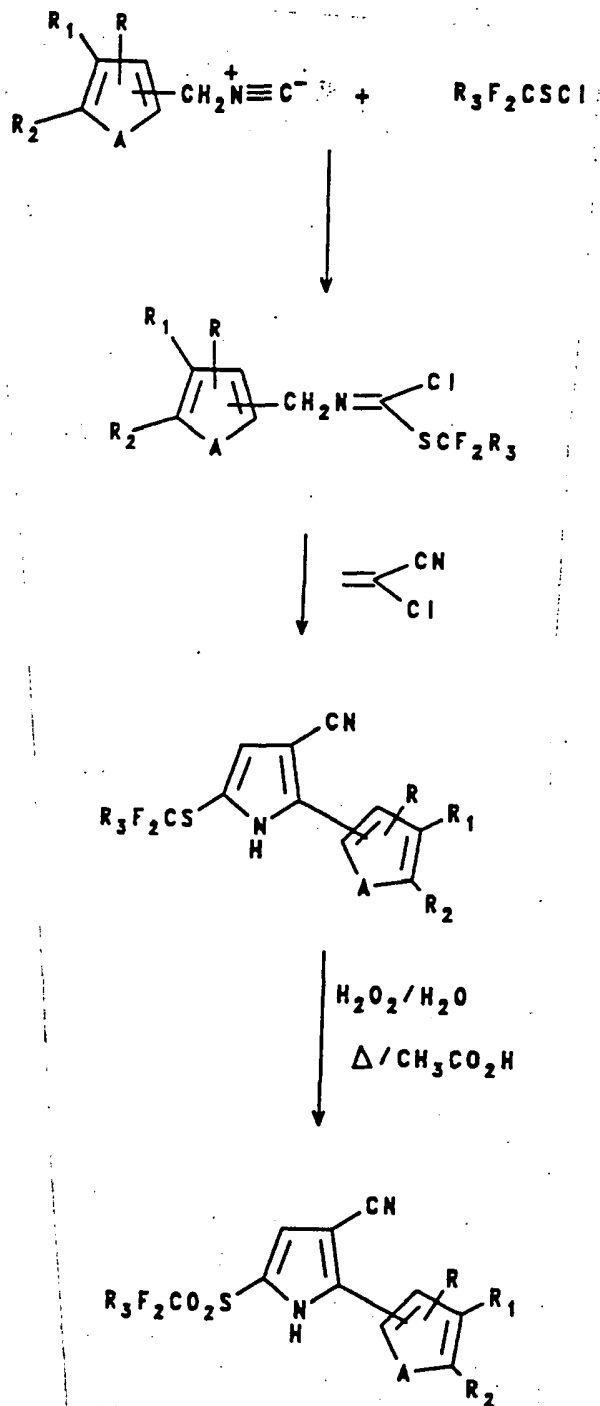
Diagram L



kde A, R, R₁, R₂, Y a Z majú význam uvedený pri diagramu XXI a R₃ má význam uvedený hore pri všeobecnom vzorci I.

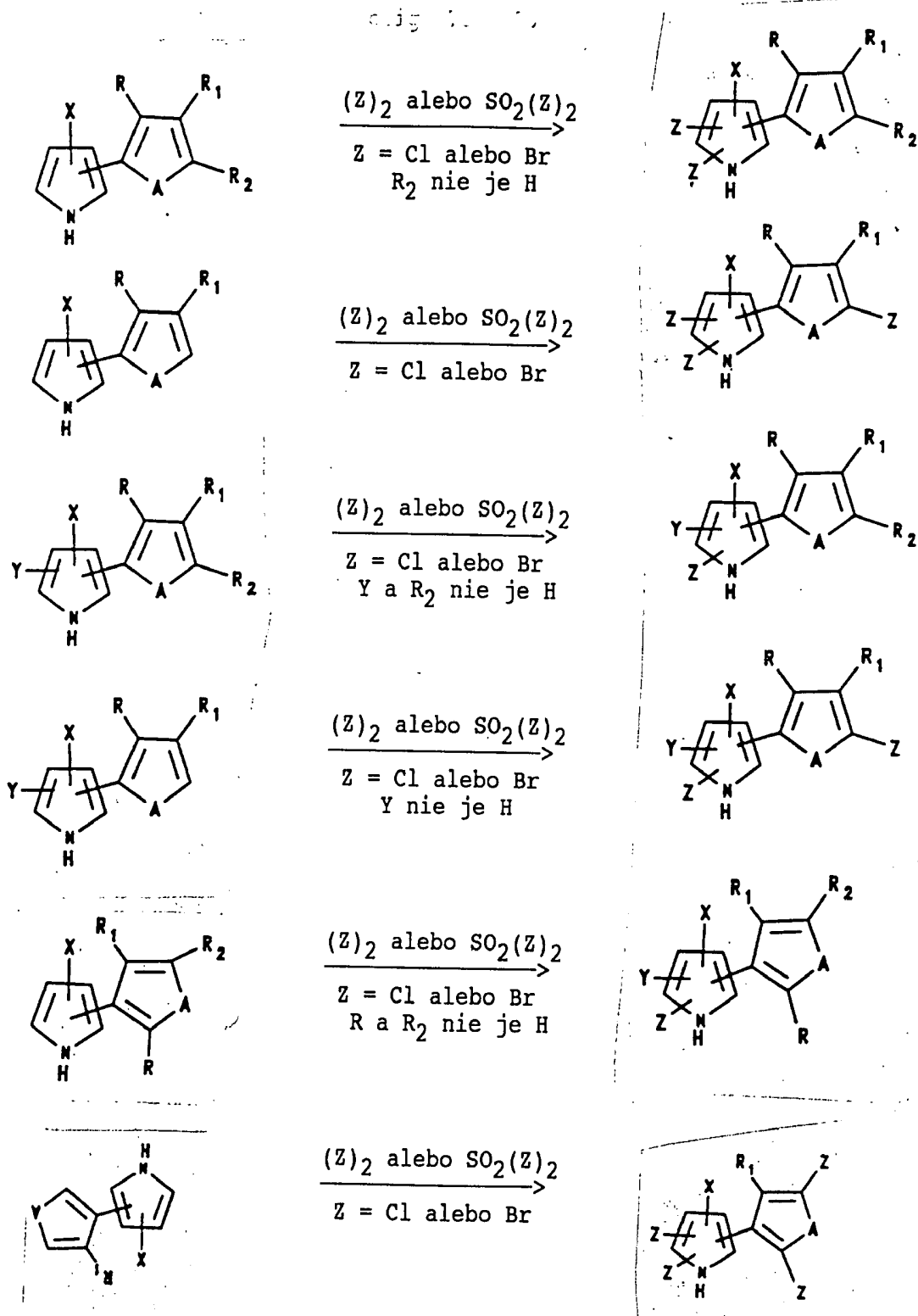
2-(tienyl a furyl)-5-(halogénalkylsulfonyl)pyrol-3-karbonitrilové zlúčeniny je možné pripraviť spôsobom znázorneným v diagramu LI.

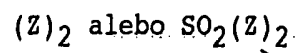
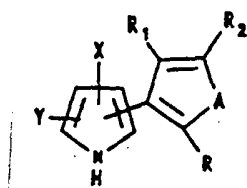
Diagram LI



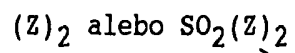
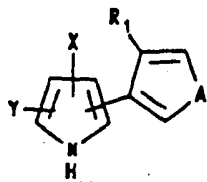
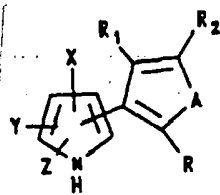
Konverzia zlúčenín všeobecného vzorca I, kde Y a/alebo Z predstavuje atóm vodíka, na zodpovedajúce zlúčeniny všeobecného vzorca I, kde Y a/alebo Z predstavuje atóm halogénu, sa ľahko uskutočňuje reakciou vodíkom substituovaného pyrolu všeobecného vzorca I s prinajmenšom asi jedným alebo dvoma ekvivalentmi halogenačného činidla, ako je sulfuryl- halogenid, bróm alebo chlór, v prítomnosti rozpúšťadla, ako je dioxán, tetrahydrofurán, kyselina octová alebo chlórované uhlíkovodíkové rozpúšťadlo. Okrem toho, zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých R, R₁ a/alebo R₂ predstavujú atóm vodíka, je možné premieňať na zodpovedajúce zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých R, R₁ a/alebo R₂ predstavuje atóm halogénu, reakciou zlúčeniny všeobecného vzorca I, kde R, R₁ a/alebo R₂ predstavuje atóm vodíka, s halogenačným činidlom v prítomnosti rozpúšťadla. Ako halogenačné činidlo sa pritom môže použiť bróm, sulfurylchlorid, sulfurylbromid, chlornan sodný, terc.butylhypochlorit, N-brómsukcínimid, N-jódsukcínimid apod. Niekoľko halogenačných reakčných schém je znázornených v diagramu LII.

Diagram LII

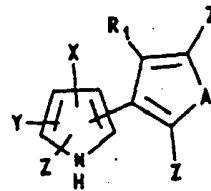




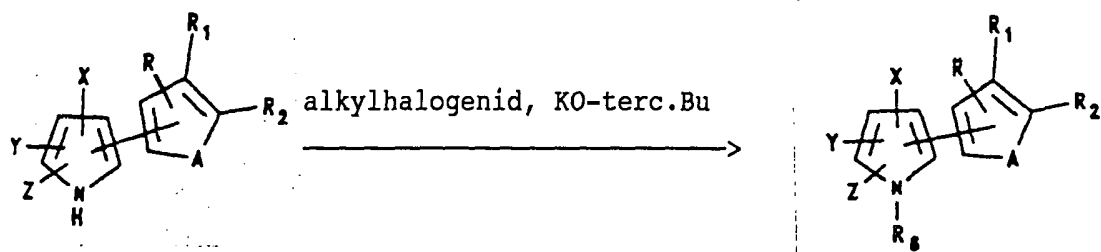
Z = Cl alebo Br
R, R₂ a Y nie je H



Z = Cl alebo Br
Y nie je H



Príprava 1-substituovaných zlúčenín všeobecného vzorca I sa môže vykonávať tak, že sa príslušne substituovaná zlúčenina všeobecného vzorca I obsahujúca vo významu symbolu B vodík nechá reagovať s alkylačným alebo acylačným činidlom v prítomnosti alkoxidu alebo hydridu alkalického kovu. Tak napríklad sa môže zlúčenina všeobecného vzorca I, v ktorej B predstavuje atóm vodíka a R, R₁, R₂, A, X, Y a Z majú význam uvedený hore pri všeobecnom vzorci I, nechať reagovať s príslušným alkylačným činidlom, ako je alkylhalogenid s 1 až 6 atómami uhlíka, v ktorom má alkyllová skupina priamy alebo rozvetvený reťazec a je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou alkoxyskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkyltioskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou fenylskupinou, ktorá prípadne nesie ako substituenty 1 až 3 atómy halogénu, alebo jednou benzyloxyskupinou, ktorá prípadne nesie ako substituenty 1 až 3 atómy halogénu, a alkoxidom alkalického kovu, ako je terc.butoxid sodný alebo draselný. Touto reakciou sa získa tienyl- alebo furylpyrol obsahujúci rovnaké substituenty, ako východisková látka, ktorý je však okrem toho substituovaný na atóme dusíka alkylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, prípadne substituovanou hore uvedeným spôsobom. Túto reakciu je možné ilustrovať nasledujúcou reakčnou schémou.

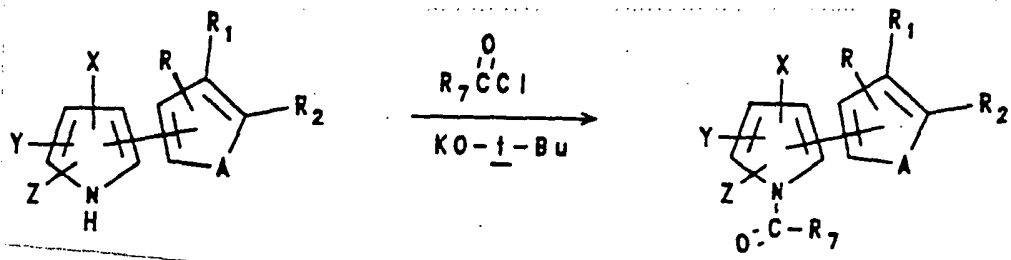


kde R, R₁, R₂, A, X, Y a Z majú význam uvedený hore pri všeobecnom vzorci I a R₆ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6

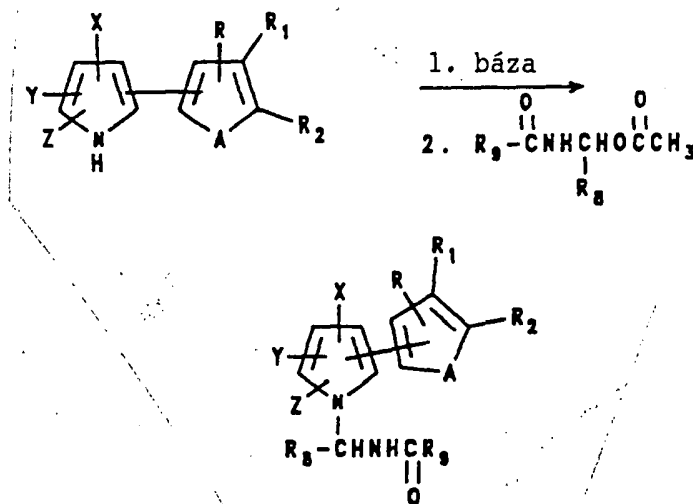
atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná hore uvedeným spôsobom. Pri podobnej reakcii je možné miesto alkylhalogenidu použiť kyanogénbromid a získa sa pritom tienyl- alebo furylpyrol všeobecného vzorca I, obsahujúci v 1- polohe miesto alkylskupiny karbonitrilovú skupinu.

Hore opísaný alkylačný postup je tiež s výhodou možné aplikovať na prípravu tienyl- a furylpyrolov všeobecného vzorca I, obsahujúcich N-alkenylový alebo N-alkinylový substituent, obsahujúci vždy 3 až 6 atómov uhlíka. Táto substitúcia sa dá dosiahnuť jednoducho tak, že sa pri hore uvedenej reakcii použije miesto alkylhalogenidu s 1 až 6 atómami uhlíka alkenylhalogenid s 3 až 6 atómami uhlíka alebo alkinylhalogenid s 3 až 6 atómami uhlíka.

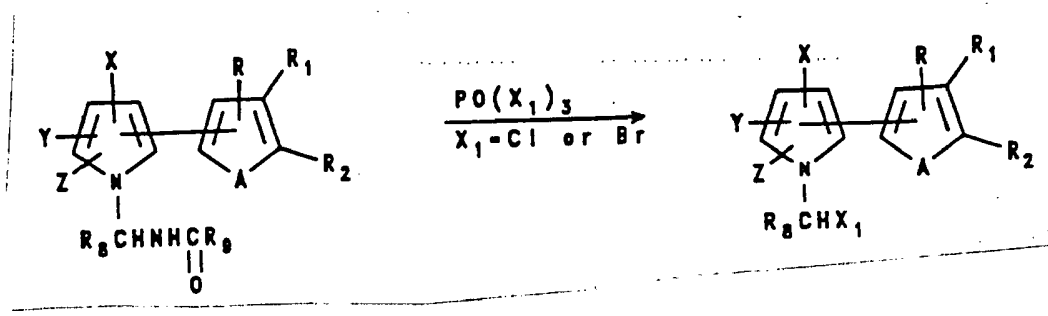
Podobným spôsobom je možné pripraviť 1-acylované tienyl- a furylpyroly reakciou vhodne substituovaného tienyl- alebo furylpyrolu všeobecného vzorca I, kde B predstavuje atóm vodíka, s acylačným činidlom v prítomnosti alkoxidu alkalického kovu. Ako acylačné činidlá sa pritom môžu použiť také látky, ako sú chloridy alkánových kyselín s 1 až 6 atómami uhlíka alebo chloridy alkénových kyselín s 2 až 6 atómami uhlíka, chloridy substituovaných alkánových kyselín s 1 až 6 atómami uhlíka alebo chloridy substituovaných alkénových kyselín s 2 až 6 atómami uhlíka, benzoylchlorid, substituované benzoylchloridy, fenylchlórformiát, substituované fenylchlórformiáty, alkylchlórformiáty s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku alebo alkenylchlórformiáty s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, substituované alkylchlórformiáty s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku alebo substituované alkenylchlórformiáty s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, N-substituované karbamoylchloridy apod. Táto reakcia sa dá ilustrovať nasledujúcou reakčnou schémou.



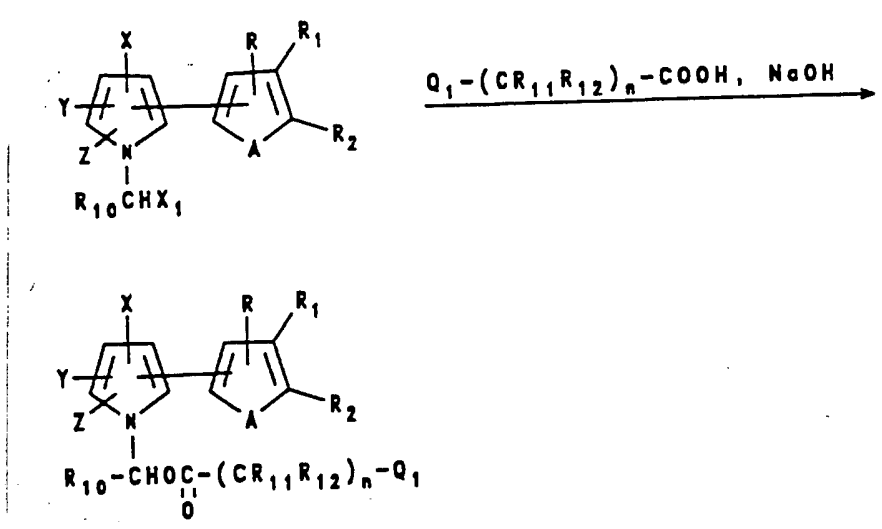
Tienyl- a furylpyroly všeobecného vzorca I, v ktorých R_6 predstavuje skupinu všeobecného vzorca CH_2SQ , je možné pripravovať reakciou vhodne substituovaného tienyl- alebo furylpyrolu všeobecného vzorca I obsahujúceho vo význame symbolu R_6 chlórmetylskupinu so solou alkalického kovu zlúčeniny všeobecného vzorca SQ , v prítomnosti bázy. Nakoniec, tienyl- a furylpyrolové zlúčeniny všeobecného vzorca I, kde R_6 predstavuje skupinu všeobecného vzorca $\text{CHR}_8\text{NHC(O)R}_9$, je možné pripravovať spôsobom znázorneným v nasledujúcej reakčnej schéme.



1-halogénmetyltienyl- a furylpyroly je s výhodou možné pripravovať spôsobom znázorneným v nasledujúcej reakčnej schéme.

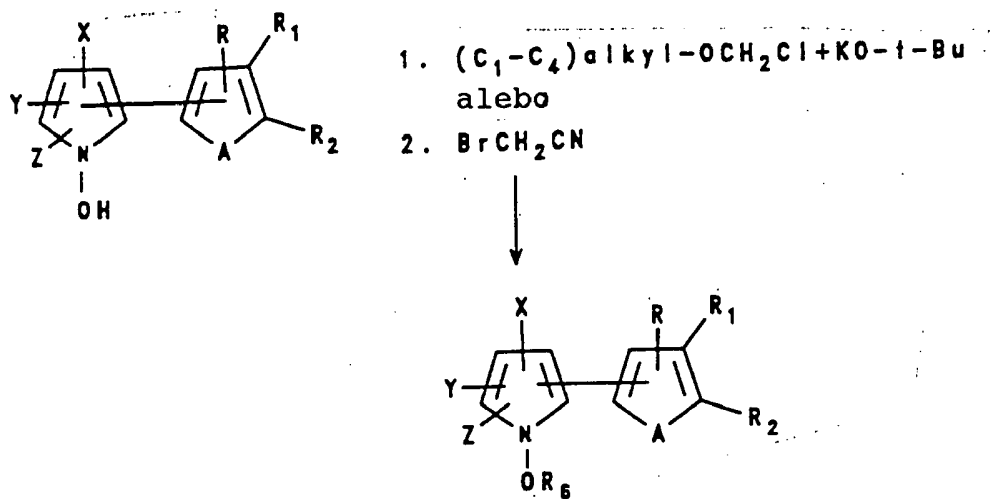


Zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých R_6 predstavuje skupinu všeobecného vzorca $R_{10}CHOC(O)(CR_{11}R_{12})_nQ_1$, je možné pripravovať spôsobom znázorneným v nasledujúcej reakčnej schéme.



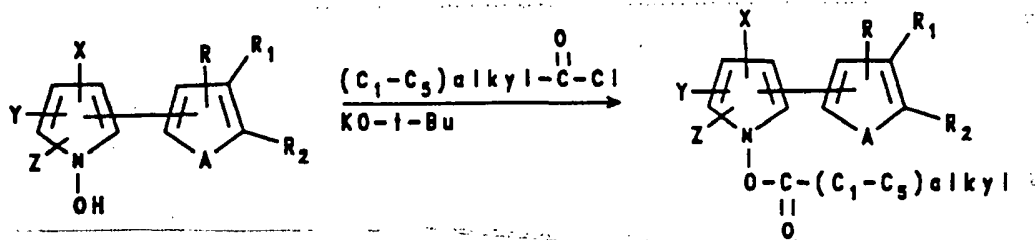
Zlúčeniny všeobecného vzorca I, kde B predstavuje skupinu všeobecného vzorca OR_6 , je možné pripravovať reakciou vhodne substituovanej tienyl- alebo furylpyrolovej zlúčeniny všeobecného vzorca I, kde B predstavuje hydroxyskupinu a R, R_1, R_2, A, X, Y a Z majú význam uvedený hore pri všeobecnom vzorci I, s vhodným alkylačným činidlom a vhodnou bázou, napríklad chlórmetylalkyléterom s 1 až 4 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku a terc.butoxidom draselným. Touto reakciou sa získa tienyl- alebo furylpyrol obsahujúci rovnaké substituenty, ako východisková látka, ktorý je však okrem toho substituovaný na atómu kyslíka alkoxyetyl skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku. Pri podobnej reakci, pri ktorej sa miesto chlórmetylalkyléteru s 1 až 4 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku

použije brómacetonitril, sa získa tienyl- alebo furylpyrol, ktorý na kyslíku obsahuje acetonitrilový substituent. Hore uvedené reakcie je možné opísať nasledujúcou reakčnou schémou.



kde R, R₁, R₂, A, X, Y a Z majú význam uvedený hore pri všeobecnom vzorci I a R₆ predstavuje 1. alkoxyetyl skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku alebo 2. skupinu vzorca CH₂CN.

Podobne je možné zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých B predstavuje skupinu všeobecného vzorca C(O)R₇, pripravovať reakciou vhodným spôsobom substituovanej tienyl- alebo furylpyrolovej zlúčeniny všeobecného vzorca I, kde B predstavuje hydroxyskupinu a R, R₁, R₂, A, X, Y a Z majú význam uvedený hore pri všeobecnom vzorci I, s vhodným acylačným činidlom a vhodnou bázou, napríklad chloridom kyseliny s 1 až 6 atómami uhlíka a terc.butoxidom draselným. Touto reakciou sa získa tienyl- alebo furylpyrol obsahujúci rovnaké substituenty, ako východisková látka, ktorý je však okrem toho substituovaný na atóme kyslíka alkanoylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka. Túto reakciu je možné ilustrovať nasledujúcou reakčnou schémou.



Tienyl- a furylpyrolové zlúčeniny podľa vynálezu sú účinné pri hubení hmyzu a roztočov. Tieto zlúčeniny sú tiež účinné pri ochrane rastúcich alebo zbraných plodín pred napadnutím hmyzom a roztočmi.

Hmyz, ktorý sa dá hubiť pomocou zlúčenín všeobecného vzorca I podľa vynálezu zahŕňa hmyz radu Lepidoptera, ako je *Heliothis virescens*, mlynárik kapustový, *Spodoptera eridania*, molička kapustová atd; radu Homoptera, ako sú vošky a muchy rodu *Aleyrodidae*; radu Thysanoptera, ako je strapka; radu Coleoptera, ako je *Diabrotica undecim-punctuata* Howardi; radu Ortopera, ako sú saranče, cvrčky, kobylky a šváby. Z roztočov, ktoré sa dajú hubiť pomocou zlúčenín podľa vynálezu je možné uviesť roztočca snovacieho, roztočca chmelového atd. Zlúčeniny podľa vynálezu sú účinné najmä proti *Heliothis virescens* a *Spodoptera eridania*.

Na ochranu plodín pred napadnutím hmyzom a roztočmi v praxi obyčajne stačí, keď sa na rastliny, plodiny alebo pôdu, v ktorej plodiny rastú, aplikuje asi 10 až asi 10 000 ppm a prednostne asi 100 až asi 5 000 ppm tienyl- alebo furylpyrolovej zlúčeniny všeobecného vzorca I vo forme disperzie vo vode alebo inom kvapalnom nosiči.

Tienyl- a furylpyrolové zlúčeniny všeobecného vzorca I podľa vynálezu sú tiež účinné pri hubení hmyzu a roztočov pri aplikácii na listy rastlín a/alebo do pôdy alebo vody,

v ktorej rastliny rastú, v množstve zodpovedajúcom pomeru približne 0,100 až 4,0 kg/ha, vzťahnuté na účinnú zložku.

Zlúčeniny podľa vynálezu sú síce účinné pri potlačovaní hmyzu a roztočov, keď sa používajú samotné, môžu sa však tiež používať v kombinácii s inými biologickými chemikáliami, ako sú iné insekticídy a akaricídy. Tak napríklad je možné zlúčeniny podľa vynálezu účinne používať v spojení alebo v kombinácii s pyretroidmi, fosfátmi, karbamátmi, cykloidiénmi, endotoxínom bacillus turingiensis (Bt), fenolovými zlúčeninami cínu, formamidínmi, chlórovanými uhľovodíkmi, benzoylfenylmočovínami apod.

Zlúčeniny podľa vynálezu je možné spracovávať na emulgovateľné koncentráty, tekuté suspenzné koncentráty alebo namáčateľné prášky, ktoré sa riedia vodou alebo iným vhodným polárnym rozpúšťadlom, obyčajne in situ, a potom aplikujú vo forme zriedeného postreku. Zlúčeniny podľa vynálezu je tiež možné spracovávať na suché kompaktné granuly, granulárne prostriedky, opraše, oprašové koncentráty, koncentrované suspenzie, mikroemulzie apod. Všetky tieto prostriedky je možné aplikovať na osivo, pôdu, vodu a/alebo listy za účelom dosiahnutia požadovanej ochrany rastlín. Tieto prostriedky obsahujú zmes zlúčenín podľa vynálezu s inertnými pevnými alebo kvapalnými riedidlami.

Tak napríklad namáčateľné prášky, opraše a oprašové koncentráty je možné vyrábať tak, že sa spolu melie a mieša asi 25 až asi 85 % hmotnostných zlúčenín všeobecného vzorca I, asi 73 až asi 13 % hmotnostných pevného riedidla, ako je bentonit, kremelina, kaolín, atapulgít apod., asi 1 až asi 5 % hmotnostných dispergačného činidla, ako je lignosulfonát sodný a asi 1 až 5 % hmotnostných neiónového povrchovo aktívneho činidla, ako je oktylfenoxypolyetoxyetanol, nonylfenoxypolyetoxyetanol apod.

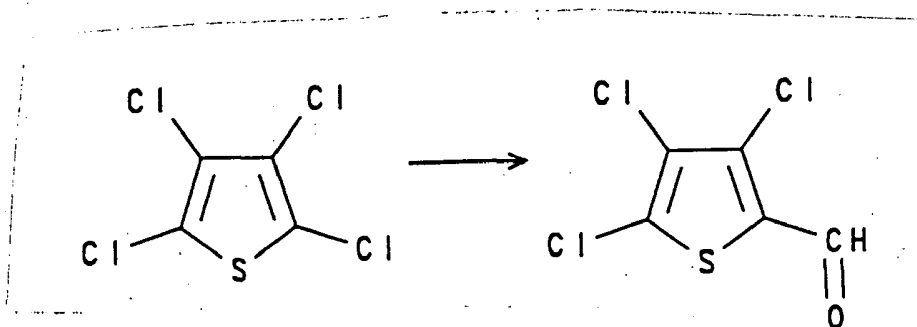
Typický emulgovateľný koncentrát je možné získať rozpustením asi 15 až asi 70 % hmotnostných zlúčeniny všeobecného vzorca I v asi 84 až asi 29 % hmotnostných rozpúšťadla, ako je izoforón, toluén, butylcelosolv, metylacetát, propylén-glykolmonometyléter apod., potom sa vo vzniknutom roztoku disperguje asi 1 až asi 5 % hmotnostných neiónového povrchovo aktívneho činidla, ako je alkylfenoxypolyetoxyalkohol.

Vynález je bližšie opísaný v nasledujúcich príkladoch vykonávania. Tieto príklady, ktoré ilustrujú konkrétne podrobnosti vynálezu, majú výhradne ilustratívny charakter a v žiadnom ohľade neobmedzujú vynález, ktorý je definovaný len pripojenými nárokmi. V príkladoch sa všeobecne postupuje podľa hore uvedených reakčných schém a sú tu tiež uvedené ďalšie prostriedky na výrobu ešte ďalších zlúčenín podľa tohto vynálezu, ktoré nie sú špecificky opísané hore.

Príklady predvedenia vynálezu

P r í k l a d 1

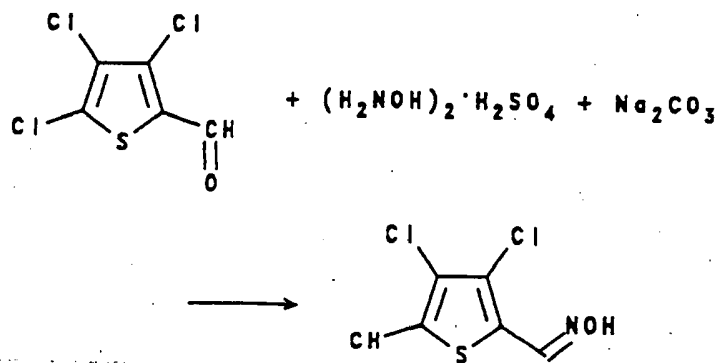
Výroba 3,4,5-trichlór-2-tiofénkarboxaldehydu



Butyllítium (2,5M roztok v tetrahydrofuráne, 3,96 ml, 9,9 mmol) sa pridá k roztoku tetrachlórtiofénu (2,00 g, 9,01 mmol) v tetrahydrofuráne pri teplote 0 °C. Reakčná zmes sa 30 minút mieša pri 0 °C, potom sa v priebehu 45 minút zohrieva na teplotu miestnosti, pridá sa k nej N,N-dimetylformamid (0,79 g, 10,8 mmol) mieša sa 3 hodiny a naleje sa do 1M roztoku kyseliny chlorovodíkovej s teplotou 4 °C. Vzniknutá zmes sa extrahuje éterom a spojené organické extrakty sa postupne premyjú vodou a roztokom chloridu sodného, vysuší síranom horečnatým a skoncentrujú pri zníženom tlaku. Výsledná hnedá pevná látka sa podrobí flash chromatografii na silikagélu pri použití 5% roztoku etylacetátu v hexáne. Získaná béžová pevná látka sa prekryštalizuje z etylacetátu a hexánu a tak sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme béžových ihličiek (1,63 g, 84 %, teplota topenia 81 až 82 °C).

P r í k l a d 2

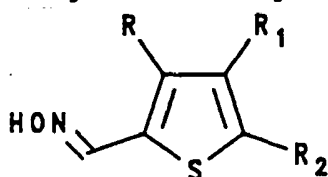
Výroba oxímu 3,4,5-trichlór-2-tiofénkarboxaldehydu



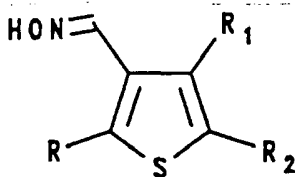
Roztok uhličitanu sodného (10,91 g, 99,2 mmol) vo vode sa pridá k suspenzii 3,4,5-trichlór-2-tiofénkarboxaldehydu (10,69 g, 49,6 mmol) a sulfátuhydroxylamínu (8,14 g, 49,6 mmol) vo vode. Zmes sa 18 hodín mieša pri teplote

miestnosti, potom sa pevná látka odfiltruje z reakčnej zmesi a vysuší za vysokého vákuua cez noc. Získa sa titulná zlúčenina vo forme bielej pevnej látky (10,24 g, 92 %).

Postupuje sa v podstate rovnakým spôsobom, s tým rozdielom, že sa použijú iné vhodne substituované tiofénkarboxaldehydy. Získajú sa nasledujúce zlúčeniny:



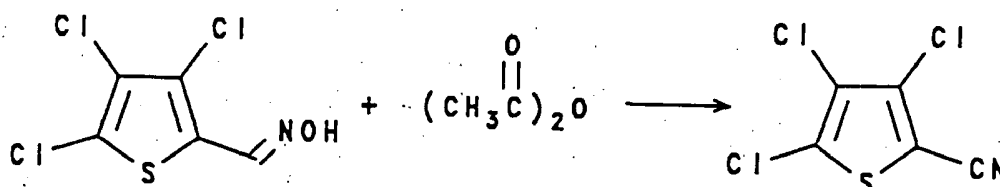
R	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>
-		
H	H	Cl
H	Br	H
H		
	-CH=CH-CH=CH-	



R	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>
-		
H	H	H

Pr í k l a d 3

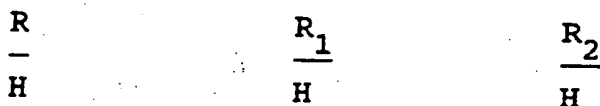
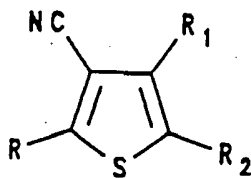
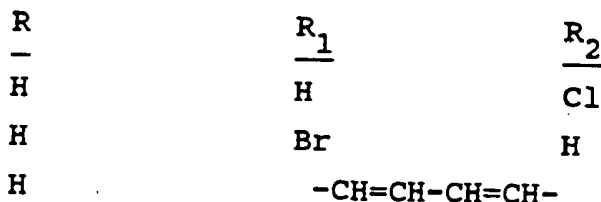
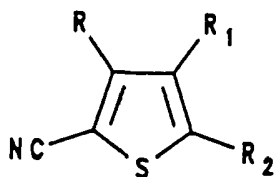
Výroba 3,4,5-trichlór-2-tiofénkarbonitrilu



Roztok oxímu 3,4,5-trichlór-2-tiofénkarboxaldehydu (10,075 g, 43,7 mmol) v acetánhydride sa 2 hodiny varí pod

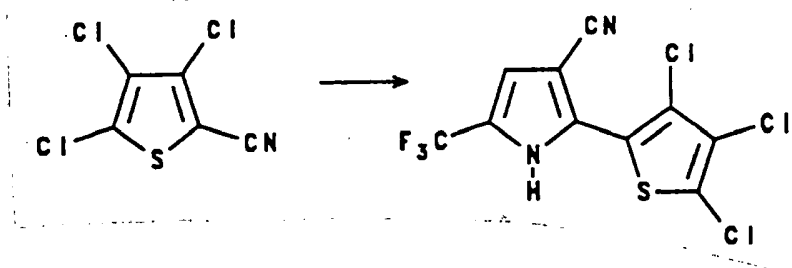
spätným chladičom a potom za vákua skoncentruje na hnedý olej. Tento olej sa zriedi éterom a vzniknutý orgnický roztok sa postupne premyje vodou a roztokom chloridu sodného, vysuší síranom horečnatým a skoncentruje pri zníženom tlaku na hnedý olej. Flash chromatografiou tohto oleje na silikagélu pri použití 5% roztoku etylacetátu v hexáne ako elučného činidla sa získa béžová pevná látka, ktorá sa prekryštalizuje z etylacetátu a hexánu. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme hnedých ihlíc (8,23 g, 89 %, teplota topenia 63 až 64 °C).

Postupuje sa v podstate rovnakým spôsobom, s tým rozdielom, že sa použije iný vhodne substituovaný oxím. Získajú sa nasledujúce zlúčeniny.



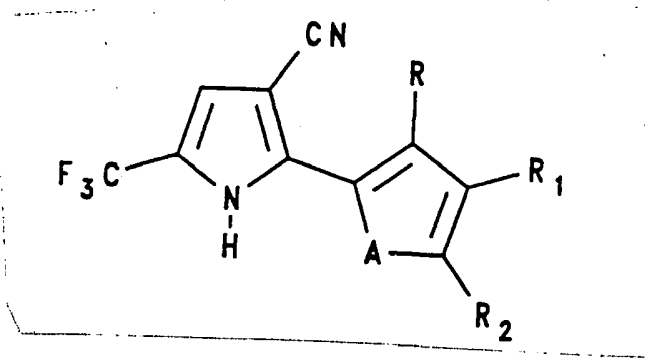
P r í k l a d 4

Výroba 2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)-
pyrol-3-karbonitrilu

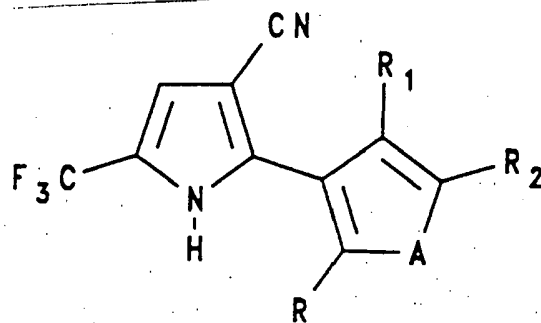


K roztoku lítiumdiizopropylamidu (2M roztok v uhlíkovodíkovej zmesi, 10,9 ml, 21,8 mmol) v tetrahydrofuráne sa pri - 78 °C prikvapká acetonitril (0,97 g, 23,7 mmol). Reakčná zmes sa 30 minút mieša pri - 78 °C, pridá sa k nej roztok 3,4,5-trichlór-2-tiofénkarbonitrilu (3,87 g, 18,2 mmol) v tetrahydrofuráne, vzniknutá zmes sa 30 minút mieša pri - 78 °C, potom sa v priebehu 45 minút zohreje na teplotu miestnosti, rozloží nasýteným roztokom chloridu amonného a extrahuje éterom. Spojené organické extrakty sa postupne premyjú vodou a roztokom chloridu sodného, vysušia síranom horečnatým a skoncentrujú pri zníženom tlaku. Ako zvyšok sa získa červená pevná látka. Zmes tejto červenej pevnej látky a 1-bróm-3,3,3-trifluóracetónu (1,95 ml, 18,7 mmol) a kyseliny octovej sa 3,5 hodiny varí pod spätným chladičom a potom sa zriedi vodou a extrahuje éterom. Spojené organické extrakty sa postupne premyjú vodou a roztokom chloridu sodného, vysušia síranom horečnatým a skoncentrujú pri zníženom tlaku. Ako zvyšok sa získa červená pevná látka. Táto pevná látka sa podrobí flash chromatografii na silikagélu pri použití 15% roztoku etylacetátu v hexáne ako elučného činidla. Titulná zlúčenina sa získa v podobe bielej pevnej látky (0,49 g, 7,8 %, teplota topenia 220 až 221 °C).

Postupuje sa v podstate rovnakým spôsobom, ktorý bol opísaný hore, pričom sa použije vhodne substituovaný kyanofurán alebo kyanotiofén. Získajú sa nasledujúce zlúčeniny:



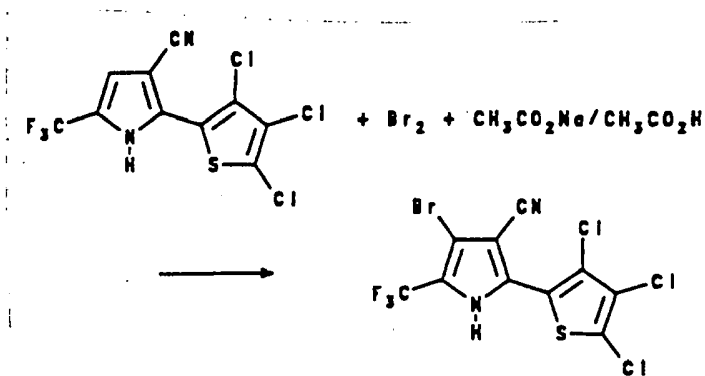
A	R	R ₁	R ₂	(teplota topenia)
S	H	H	H	210
S	H	H	Br	230 - 231
S	H	H	Cl	232 - 233
S	H	Br	H	>230
O	H	H	H	196 - 197
S	H	-CH=CH-CH=CH-		>230
S	Cl	-CH=CH-CH=CH-		193 - 195



A	R	R ₁	R ₂	(teplota topenia)
S	H	H	H	229 - 231

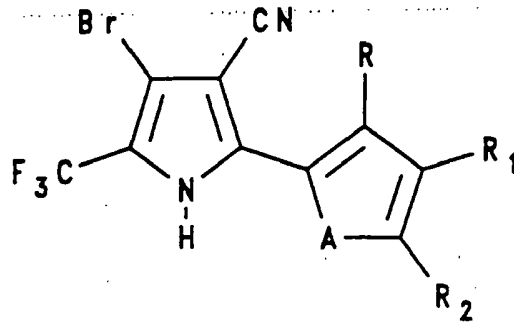
P r í k l a d 5

Výroba 4-bróm-2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrilu

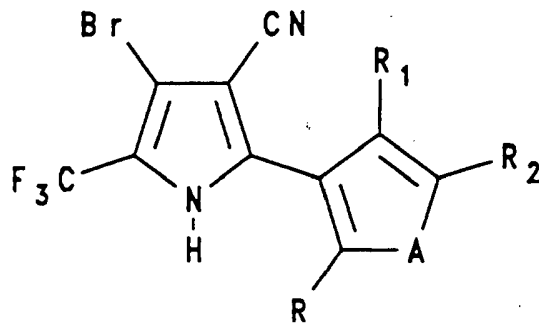


Bróm (0,208 g, 1,31 mmol) sa pridá k roztoku 2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrilu (0,38 g, 1,09 mmol) a octanu sodného (0,11 g, 1,31 mmol) v kyseline octovej pri teplote 50 °C. Zmes sa 30 minút mieša pri rovnakej teplote a potom sa k reakčnej zmesi pridá ďalší octan sodný (0,11 g, 1,31 mmol) a bróm (0,208 g, 1,31 mmol). Ďalej sa reakčná zmes 15 minút mieša, ochladí sa na teplotu miestnosti a naleje do 1% roztoku hydrogen-siričitanu sodného. Z vodnej zmesi sa odfiltruje pevná látka a vysuší za vysokého vákuu cez noc. Získa sa biela pevná látka. Táto pevná látka sa prekryštalizuje z etylacetátu a hexánu a tak sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme bielych kryštálov (0,45 g, 96 %, teplota topenia 221 až 224 °C).

Postupuje sa v podstate hore uvedeným spôsobom, s tým rozdielom, že sa použijú vhodne substituované 2-(tienyl alebo furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrily. Získajú sa nasledujúce zlúčeniny:



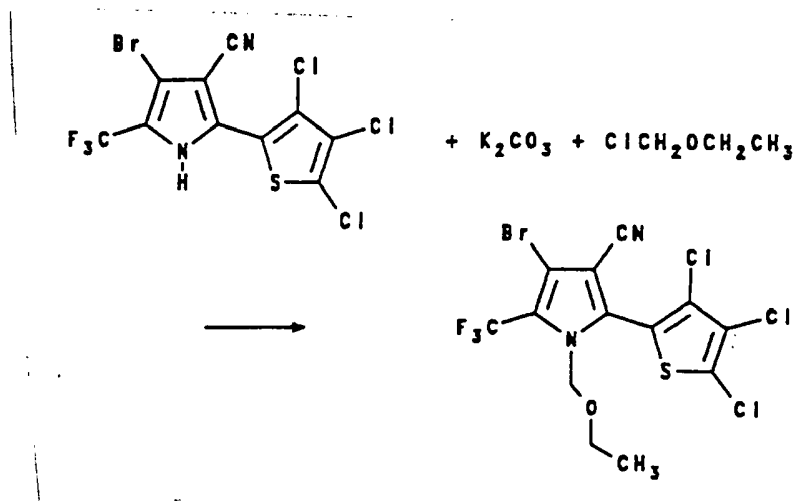
<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	(teplota topenia)
S	H	H	Br	254 (rozklad)
S	H	H	Cl	>230
S	H	Br	Br	>230
O	H	H	Br	>230
S	Br	-CH=CH-CH=CH-		201 - 203
S	Cl	-CH=CH-CH=CH-		205 - 206



<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	(teplota topenia)
S	Br	H	H	183 - 185

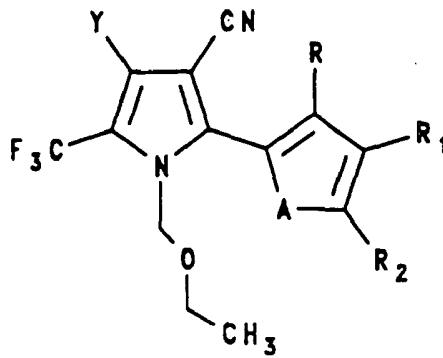
P r í k l a d 6

Výroba 4-bróm-(1-etoxyetyl)-2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrilu

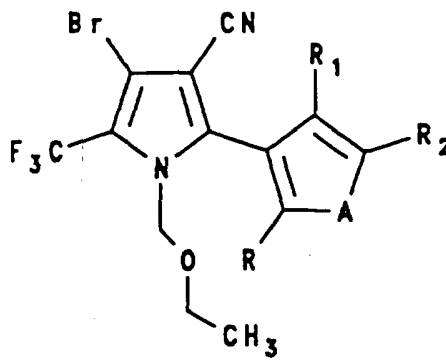


K zmesi 4-bróm-2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrilu (0,30 g, 0,71 mmol) a uhličitanu draselného (0,29 g, 2,13 mmol) v N,N-dimetylformamidu sa pridá chlórmetyletyléter (0,20 g, 2,13 mmol). Reakčná zmes sa 30 minút mieša pri teplote miestnosti, potom sa zriedi vodou a extrahuje éterom. Spojené organické extrakty sa postupne premyjú vodou a roztokom chloridu sodného, vysušia síranom horečnatým a skoncentrujú pri zníženom tlaku na číry olej. Flash chromatografiou tohto oleje na silikagélu pri použití 15% roztoku etylacetátu v hexáne ako elučného činidla sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme bielych kryštálov (0,24 g, 71 %, teplota topenia 85 až 87 °C).

Postupuje sa v podstate hore opísaným spôsobom, pričom sa však použijú vhodne substituované 4-halogén-2-(tienyl alebo furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrily. Získajú sa nasledujúce zlúčeniny:



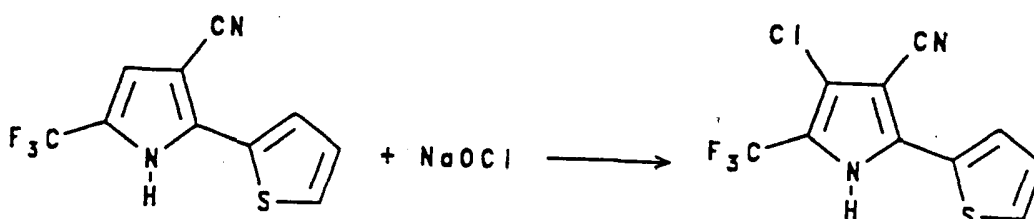
<u>Y</u>	<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	(teplota topenia)
Cl	S	H	H	H	82 - 83
Br	S	H	H	Br	81 - 83
Br	S	H	H	Cl	81 - 83
Br	O	H	H	Br	80 - 81
Br	S	Br	-CH=CH-CH=CH-		111 - 113
Br	S	Cl	-CH=CH-CH=CH-		113 - 115



<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	(teplota topenia)
S	Br	H	H	109 - 110

P r í k l a d 7

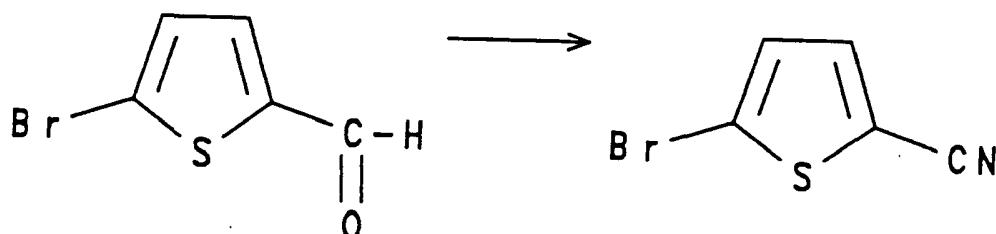
Výroba 4-chlór-2-(2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-
3-karbonitrilu



Roztok chlornanu sodného (12 ml, 5,25% roztoku, 17 mmol) sa pomaly prikvapká k roztoku 2-(2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrilu (2,00 g, 8,26 mmol) v tetrahydrofuráne. Reakčná zmes sa 2,25 hodiny mieša, rozloží sa prídavkom 1% roztoku hydrogensiričitanu sodného a zriedi éterom. Oddelia sa vrstvy a organická vrstva sa postupne premyje vodou a roztokom chloridu sodného, vysuší síranom horečnatým a skoncentruje pri zníženom tlaku na žltú pevnú látku. Flash chromatografiou tejto pevnej látky na silikagélu pri použití 15% roztoku etylacetátu v hexáne ako elučného činidla sa získa pevná látka, ktorá sa prekryštalizuje z etylacetátu a hexánu. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme žltej pevnej látky (0,35 g, 15 %, teplota topenia 221 až 223 °C).

P r í k l a d 8

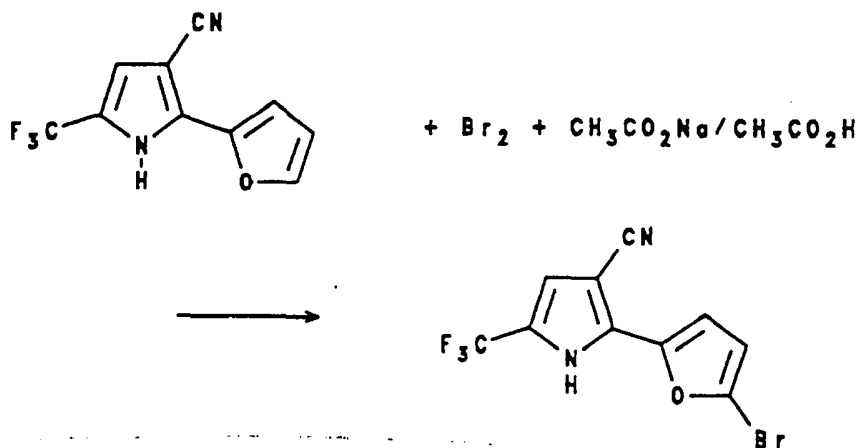
Výroba 5-bróm-2-tiofénkarbonitrilu



Roztok hydroxylamín-0-sulfónovej kyseliny (17,58 g, 157 mmol) sa pridá k roztoku 5-bróm-2-tiofénkarboxaldehydu (15,0 g, 78,5 mmol) vo vode a acetonitrilu. Reakčná zmes sa 17 hodín mieša, naleje sa do vody a extrahuje éterom a etylacetátom. Spojené organické extrakty sa postupne premyjú vodou a roztokom chloridu sodného, vysušia síranom horečnatým a skoncentrujú pri zníženom tlaku na hnedú olejovitú pevnú látku. Roztok tejto olejovitej pevnej látky acetanhydridu sa 5 hodín varí pod spätným chladičom, potom sa skoncentruje pri zníženom tlaku, naleje do vody a extrahuje éterom. Spojené organické extrakty sa postupne premyjú vodou, a spolu nasýteným roztokom hydrogenuhličitanu sodného, ďalej roztokom chloridu sodného, vysušia síranom horečnatým a skoncentrujú pri zníženom tlaku na hnedý olej. Flash chromatografiou tohto oleje na silikagélu pri použití 15% roztoku etylacetátu v hexáne ako elučného činidla sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme žltého oleje (3,6 g, 24 %).

P r í k l a d 9

Výroba 2-(5-bróm-2-furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-
3-karbonitrilu

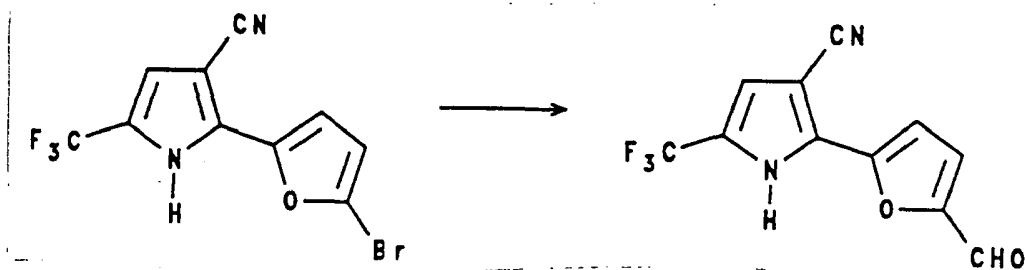


K roztoku 2-(2-furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrilu (1,00 g, 4,42 mmol) a octanu sodného (0,36 g, 4,42 mmol) v kyseline octovej sa pridá bróm (0,71 g, 4,42 mmol). Reakčná zmes sa 15 minút mieša a potom naleje do 1% roztoku hydrogensiričitanu sodného. Pevná látka sa odfiltruje z vodnej zmesi, vysuší cez noc za vysokého vákua a prekryštalizuje z etylacetátu a hexánu. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme červených kryštálov (1,21 g, 90 %, teplota topenia 224 až 226 °C).

Postupuje sa v podstate hore uvedeným spôsobom, pričom sa však použije 2-(2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril miesto 2-(2-furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrilu. Získa sa 2-(2-bróm-3-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril vo forme pevnej látky s teplotou topenia 170 °C.

P r í k l a d 1 0

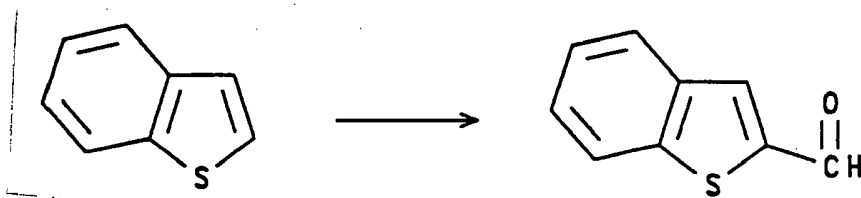
Výroba 2-(5-formyl-2-furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrilu



Butyllítium (3,45 ml roztoku, 7,78 mmol) sa prikvapká k roztoku 2-(5-bróm-2-furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrilu (1,13 g, 3,70 mmol) v tetrahydrofuráne pri teplote $-78\text{ }^{\circ}C$. Reakčná zmes sa 30 minút mieša pri $-78\text{ }^{\circ}C$, potom sa zohreje na teplotu miestnosti, pridá sa k nej N,N-dimetylformamid (1,35 g, 18,5 mmol) a naleje sa do 1M roztoku kyseliny chlorovodíkovej. Vzniknutá zmes sa extrahuje éterom a etylacetátom a spojené organické extrakty sa postupne premyjú vodou a roztokom chloridu sodného, vysušia síranom sodným a skoncentrujú pri zníženom tlaku. Výsledná oranžová pevná látka sa podrobí flash chromatografii na silikagélu pri použití 20 až 50% roztoku etylacetátu v hexáne. Získaná oranžová pevná látka sa prekryštalizuje z etylacetátu a tak sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme oranžových kryštálov (0,66 g, 70 %, teplota topenia $224\text{ až }225\text{ }^{\circ}C$).

P r í k l a d 1 1

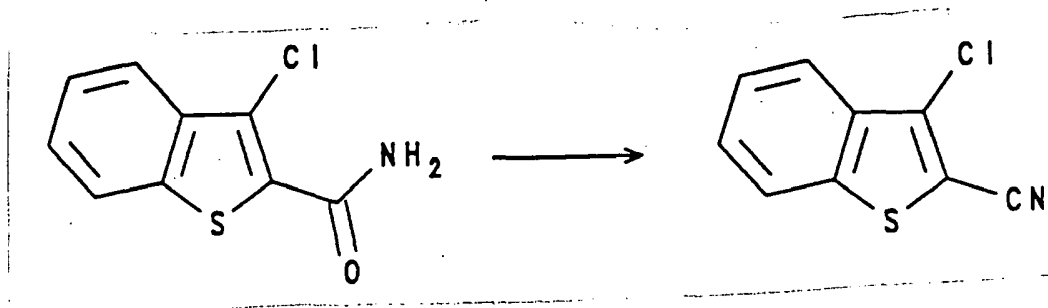
Výroba benzo[b]tiofén-2-karboxaldehydu



Butyllítium (54 ml roztoku, 134 mmol) sa prikvapká k roztoku N,N,N',N'-tetrametyletyléndiamínu (15,57 g, 134 mmol) v tetrahydrofuráne pri teplote 0 °C pod atmosférou dusíka. K reakčnej zmesi sa prikvapká roztok benzotiofénu (15,00 g, 112 mmol) v tetrahydrofuráne, zmes sa zohreje na teplotu miestnosti, pridá sa ďalší N,N,N',N'-tetrametyl-etyléndiamín (15,57 g, 134 mmol) a butyllítium (54 ml, 134 mmol), vzniknutá zmes sa 13 hodín mieša pri teplote miestnosti, ochladí sa na 0 °C a pridá sa k nej N,N-dimetylformamid (24,43 g, 336 mmol). Potom sa vzniknutá zmes zohreje na teplotu miestnosti, 5 hodín sa mieša a naleje sa do 1M roztoku kyseliny chlorovodíkovej. Vzniknutá zmes sa extrahuje éterom a spojené organické extrakty sa postupne premyjú vodou a roztokom chloridu sodného, vysušia síranom sodným a skoncentrujú pri zníženom tlaku. Výsledný oranžový olej sa podrobí flash chromatografii na silikagélu pri použití 15% roztoku etylacetátu v hexáne. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme oranžového oleje (12,51 g, 69 %).

P r í k l a d 1 2

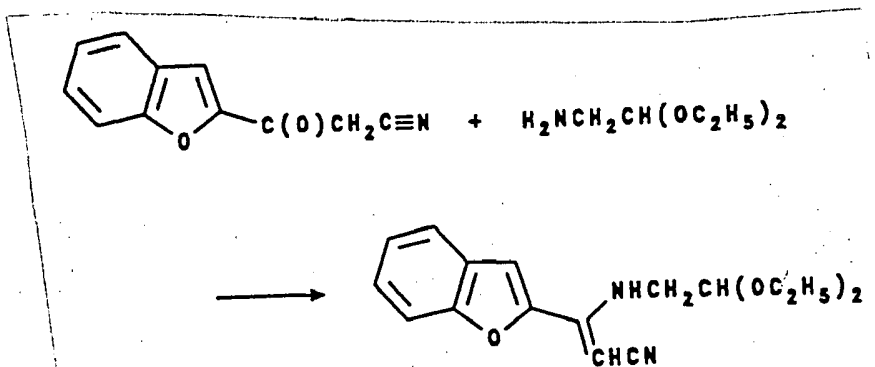
Výroba 3-chlórbenzo[b]tiofén-2-karbonitrilu



Anhydrid trifluóroctovej kyseliny (11,90 g, 56,6 mmol) sa prikvapká k zmesi pyridínu (5,23 g, 66,1 mmol) a 3-chlórbenzo[b]tiofén-2-karboxamidu (10,0 g, 47,2 mmol) v metylénchloride pri 0 °C. Reakčná zmes sa v priebehu 1 hodiny zohreje na teplotu miestnosti, zriedi sa vodou a extrahuje éterom. Spojené organické extrakty sa postupne premyjú vodou, 1M roztokom kyseliny chlorovodíkovej a roztokom chloridu sodného, vysuší síranom horečnatým a skoncentrujú pri zníženom tlaku. Získaná žltá pevná látka sa prekryštalizuje z etylacetátu a hexánu. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme špinavo bielych ihlíc (8,80 g, 96 %).

P r í k l a d 1 3

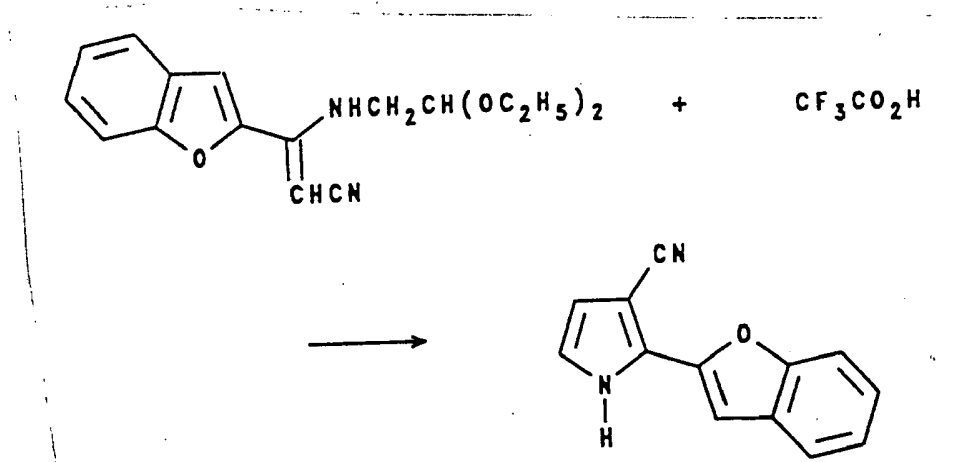
Výroba dietylacetalu β-[(formylmetyl)amino]-2-benzofuránakrylonitrilu



Zmes 2- ω -kyanoacetobenzofuránu (18,52 g, 100,0 mol) a dietylacetalu aminoacetaldehydu (14,50 ml, 13,28 g, 99,7 mmol) v toluéne sa varí cez noc pod spätným chladičom, pričom voda sa z reakčnej zmesi oddeľuje pomocou Dean-Starkova oddeľovače. Potom sa reakčná zmes skoncentruje pri zníženom tlaku na čierny olej. Chromatografiou vzniknutého oleje na suchom stĺpci silikagélu pri použití metylénchloridu sa získa načervene čierny olej. Tento olej sa zmieša s roztokom metylénchloridu v hexáne. Zmes sa prefiltruje a filtrát sa skoncentruje pri zníženom tlaku. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme načervene čierneho oleje (výťažok je 10,20 g).

P r í k l a d 1 4

Výroba 2-(2-benzofuranyl)pyrol-3-karbonitrilu

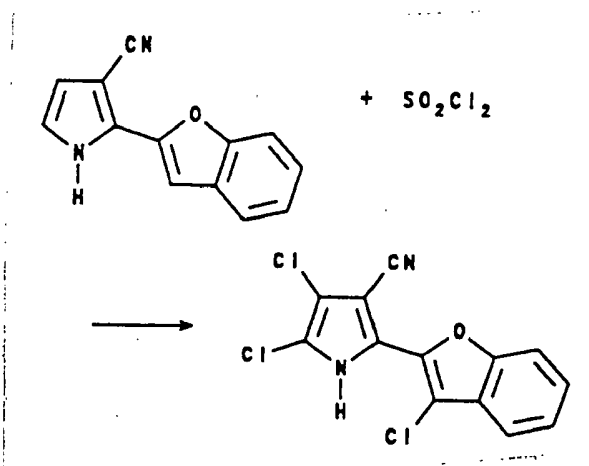


β -[(formylmethyl)amino]-2-benzofuránakrylonitril (1,00 g, 3,33 mmol) sa prikvapká do kyseliny trifluóroctovej (5 ml). Reakčná zmes sa 1 hodinu mieša pri teplote miestnosti, zriedi sa vodou a extrahuje etylacetátom. Organický extrakt sa postupne premyje nasýteným roztokom hydrogenuhličitanu sodného a roztokom chloridu sodného, vysuší síranom horečnatým,

odfarbí aktívnym uhlím a skoncentruje pri zníženom tlaku. Získa sa oranžová pevná látka. Táto pevná látka sa chromatografuje na suchom stĺpci silikagélu pri použití metylénchloridu ako elučného činidla. Získa sa titulná zlúčenina vo forme hnedobielej pevnej látky (0,32 g, 46 %, teplota topenia 157 až 160,5 °C).

P r í k l a d 1 5

Výroba 4,5-dichlór-2-(3-chlór-2-benzofuranyl)pyrol-3-karbonitrilu

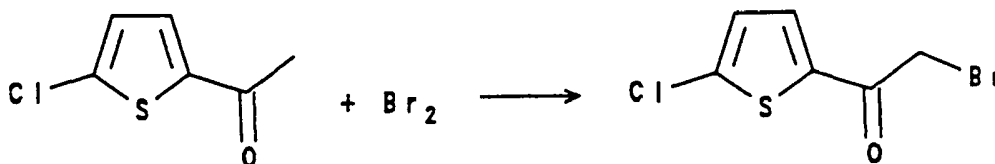


Sulfurylchlorid (1,20 ml, 2,02 g, 14,9 mmol) sa prikvapká k roztoku 2-(2-benzofuranyl)pyrol-3-karbonitrilu (1,00 g, 4,8 mmol) v kyseline octovej. Vzniknutá reakčná zmes sa 45 minút mieša pri teplote miestnosti a potom sa pevná látka oddelí filtráciou. Táto pevná látka sa premyje chladnou kyselinou octovou a vysuší cez noc na šedý prášok. Roztok tohto šedého prášku v tetrahydrofuráne sa vysuší síranom horečnatým, odfarbí aktívnym uhlím a skoncentruje pri zníženom tlaku na žltobielu pevnou látku. Táto žltobiela pevná látka sa suspenduje v metylénchloride, suspenzia sa 90 minút mieša a potom sa odfiltruje zlúčenina menovaná v nadpise vo forme špinavo bielej pevnej látky (0,74 g, teplota topenia 258 až 260,5 °C).

Postupuje sa hore opísaným spôsobom, s tým rozdielom, že sa použijú dva ekvivalenty sulfurylchloridu. Získa sa 5-chlór-2-(3-chlór-2-benzofuranyl)pyrol-3-karbonitril vo forme bielej pevnej látky s teplotou topenia 223,5 až 225,5 °C.

P r í k l a d 1 6

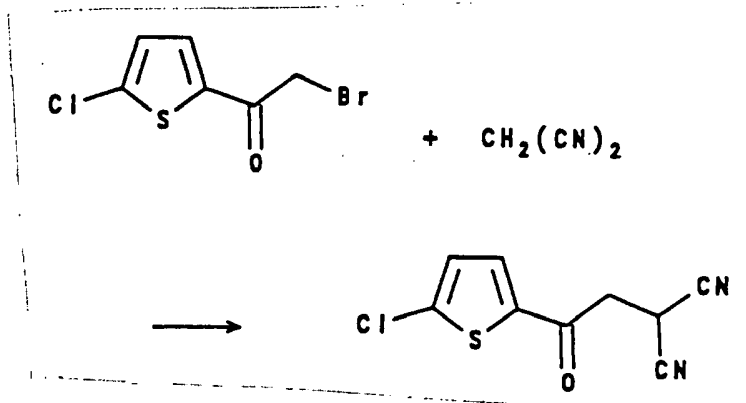
Výroba 2-bróm-1-(5-chlór-2-tienyl)etánonu



Roztok brómu (18,90 g, 118 mmol) v chloroformu sa pridá k roztoku 2-acetyl-5-chlórthiofénu (19,00 g, 118 mmol) v chloroformu pri 40 až 45 °C. Reakčná zmes sa 2 hodiny mieša pri teplote miestnosti a potom sa zriedi vodou. Organická vrstva sa oddelí, vysuší síranom horečnatým a skoncentruje pri zníženom tlaku. Ako zvyšok získaná pevná látka sa suspenduje v roztoku éteru v hexáne, suspenzia sa prefiltruje a pevná látka sa vysuší. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise (12,20 g, teplota topenia 68 až 70 °C).

P r í k l a d 1 7

Výroba [(5-chlór-2-tienyl)metyl]malónonitrilu

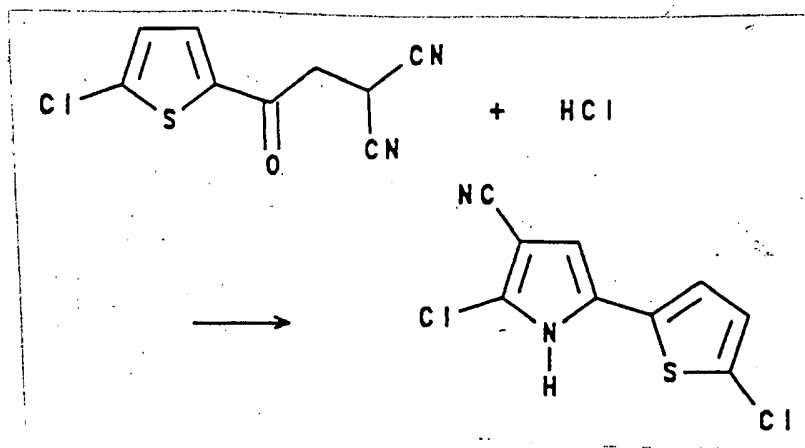


Roztok 2-bróm-1-(5-chlór-2-tienyl)etánonu

(11,50 g, 48 mmol) v tetrahydrofuráne sa pridá k roztoku malónonitrilu (3,17 g, 48 mmol) a terc.butoxidu draselného (5,70 g, 51 mmol) v tetrahydrofuráne pri teplote 0 °C. Reakčná zmes sa niekoľko minút mieša, skoncentruje sa pri zníženom tlaku, zriedi vodou a pevná látka sa odfiltruje. Táto pevná látka sa chromatografuje (flash chromatografia) na silikagélu pri použití zmesi hexánu a etylacetátu v pomere 4:1 ako elučného činidla. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme žltej pevnej látky s teplotou topenia 155 až 158 °C.

P r í k l a d 1 8

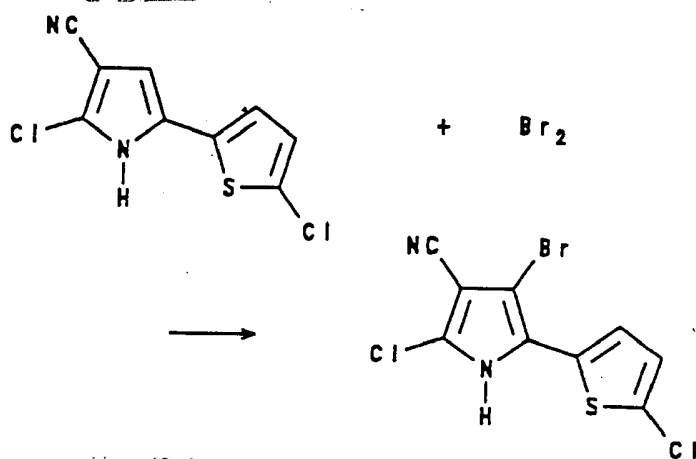
Výroba 2-chlór-5-(5-chlór-2-tienyl)pyrol-3-karbonitrilu



Zmesou [(5-chlór-2-tenoyl)metyl]malónonitrilu (4,60 g, 20,5 mmol), éteru a chloroformu sa 20 minút prebubláva malou rýchlosťou chlorovodík. Reakčná zmes sa naleje do zmesi ľadu a vody a extrahuje éterom. Spojené organické extrakty sa vysušia síranom horečnatým a skoncentrujú pri zníženom tlaku na hnedú pevnú látku. Táto pevná látka sa zmieša s roztokom hexánu v étere a odfiltruje. Titulná zlúčenina sa získa v podobe hnedej pevnej látky, jej teplota topenia je vyššia ako 200 °C.

P r í k l a d 1 9

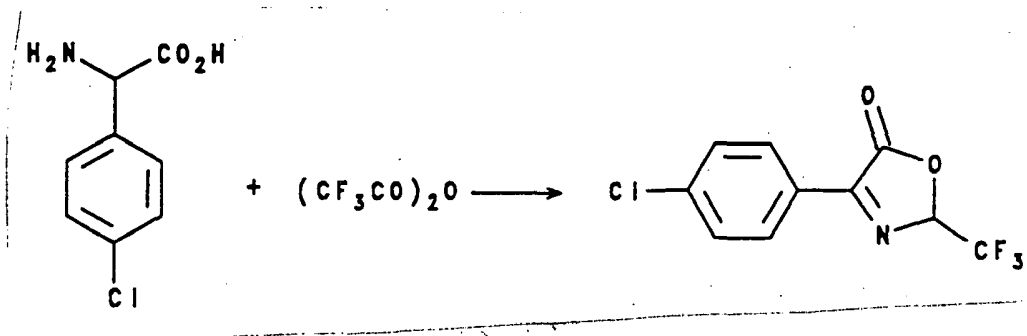
Výroba 4-bróm-2-chlór-5-(5-chlór-2-tienyl)pyrol-3-karbonitrilu



Roztok brómu (0,70 g, 4,3 mmol) v p-dioxáne sa prikvapká k roztoku 2-chlór-5-(5-chlór-2-tienyl)pyrol-3-karbonitrilu (1,0 g, 4,1 mmol) v p-dioxáne. Reakčná zmes sa mieša cez noc pri teplote miestnosti a potom sa skoncentruje pri zníženom tlaku. Získaný zvyšok sa podrobí flash chromatografii na silikagélu pri použití roztoku hexánu a etylacetátu v pomere 6:1 ako elučného činidla. Zlúčenina menovaná v nadpise sa získa vo forme žltej pevnej látky, jej teplota topenia je vyššia ako 200 °C.

P r í k l a d 2 0

Výroba 4-(p-chlórfenyl)-2-(trifluórmetyl)-
3-oxazolín-5-onu

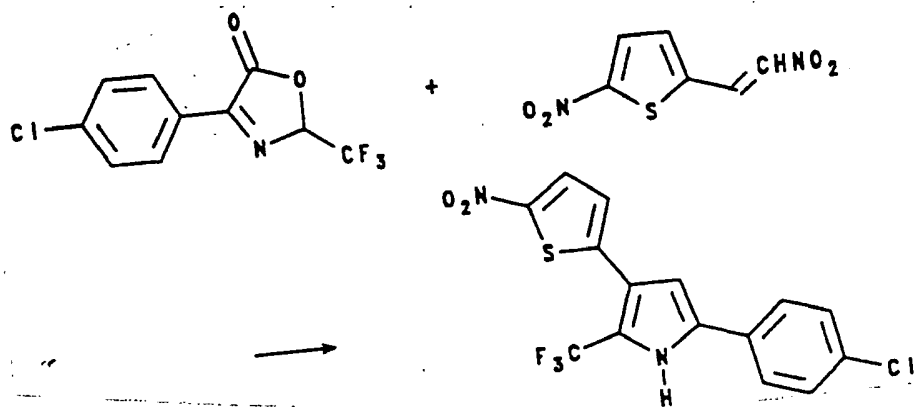


Roztok (p-chlórfenyl)glycínu (5,05 g, 27,3 mmol) a anhydridu kyseliny trifluóroctovej (22,90 g, 109,2 mmol) v toluéne sa 5 minút varí pod spätným chladičom a potom skoncentruje pri zníženom tlaku. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme číreho oranžového oleje. Identifikácia sa uskutočňuje analytickou vysoko účinnou kvapalinovou chromatografiou.

Postupuje sa v podstate hore uvedeným spôsobom, s tým rozdielom, že sa použije α -amino-2-tiofénocetová kyselina miesto (p-chlórfenyl)glycínu. Získa sa 4-(2-tienyl)-2-(trifluórmetyl)-3-oxazolín-5-on vo forme hnedého oleje.

P r í k l a d 2 1

Výroba 5-(p-chlórphenyl)-3-(5-nitro-2-tienyl)-2-(trifluórmetyl)pyrolu



Trietylamín (1,16 g, 11,3 mmol) sa pridá k roztoku 4-(p-chlórphenyl)-2-(trifluórmetyl)-3-oxazolín-5-onu (2,97 g, 11,3 mmol) a 2-nitro-5-(2-nitrovinyl)tiofénu (2,26 g, 11,3 mmol) v acetonitrile pri teplote blízkej teplote spätného toku. Reakčná zmes sa 1 hodinu varí pod spätným chladičom, mieša sa cez noc pri teplote miestnosti a potom sa skoncentruje pri zníženom tlaku na červený olej. Chromatografiou tohto oleje sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme svetle hnedej pevnej látky s teplotou topenia 166 až 169 °C.

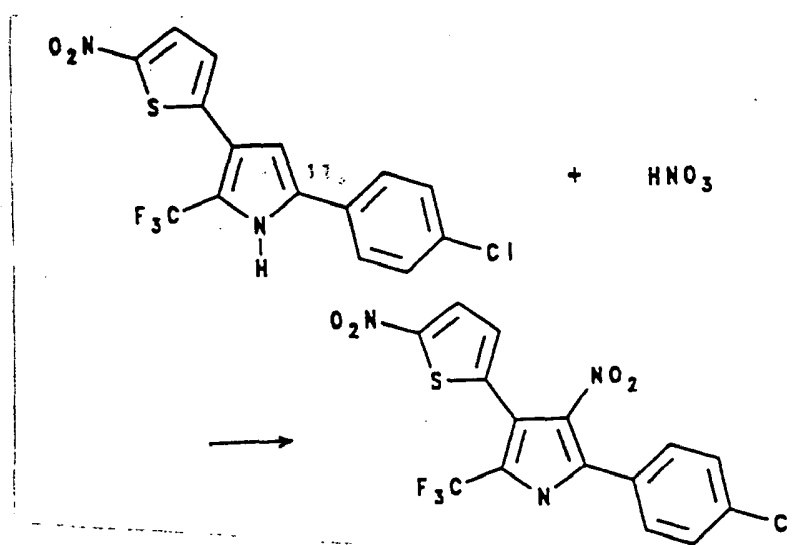
Postupuje sa v podstate hore uvedeným spôsobom, len s tým rozdielom, že sa použije 2-(2-nitrovinyl)furán miesto 2-nitro-5-(2-nitrovinyl)tiofénu. Získa sa 5-(p-chlórphenyl)-3-(2-furyl)-2-(trifluórmetyl)pyrol vo forme svetle hnedej pevnej látky s teplotou topenia 65 až 66 °C.

Postupuje sa v podstate hore uvedeným spôsobom, len s tým rozdielom, že sa použije 4-(2-tienyl)-2-(trifluórmetyl)-3-oxazolín-5-on miesto 4-(p-chlórphenyl)-2-(trifluórmetyl)-3-oxazolín-5-onu a 2-chlórakrylonitril

miesto 2-nitro-5-(2-nitrovinyl)tiofénu. Získa sa 2-(2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril vo forme svetle hnedej pevnej látky s teplotou topenia 210 °C.

P r í k l a d 2 2

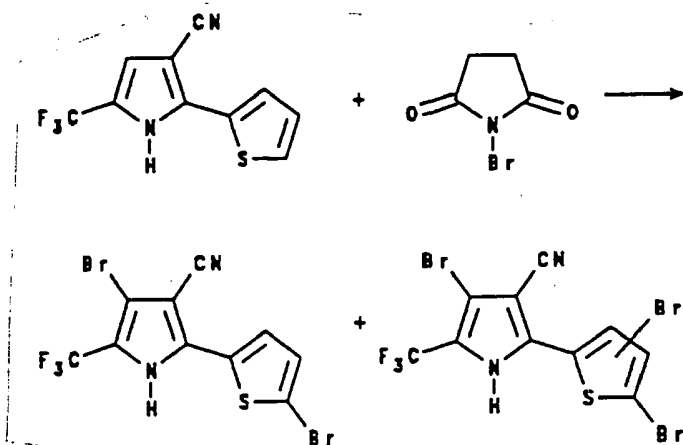
Výroba 2-(p-chlórphenyl)-3-nitro-4-(5-nitro-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrolu



90% roztok kyseliny dusičnej (0,02 g, 0,28 mmol) sa pridá k roztoku 5-(p-chlórphenyl)-3-(5-nitro-2-tienyl)-2-(trifluórmetyl)pyrolu (0,13 g, 0,34 mmol) v acetanhydride. Vzniknutá reakčná zmes sa 10 minút mieša pri teplote miestnosti, potom sa k nej pridá ďalší 90% roztok kyseliny dusičnej (0,02 g, 0,28 mmol) a v miešaní pri teplote miestnosti sa 15 minút pokračuje. Vzniknutá zmes sa naleje do vody, mieša sa cez noc pri teplote miestnosti a extrahuje sa éterom. Spojené organické extrakty sa vysušia síranom horečnatým a skoncentrujú pri zníženom tlaku. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme svetle hnedej pevnej látky, ktorá sa identifikuje ¹HNMR-spektrálnou analýzou.

P r í k l a d 2 3

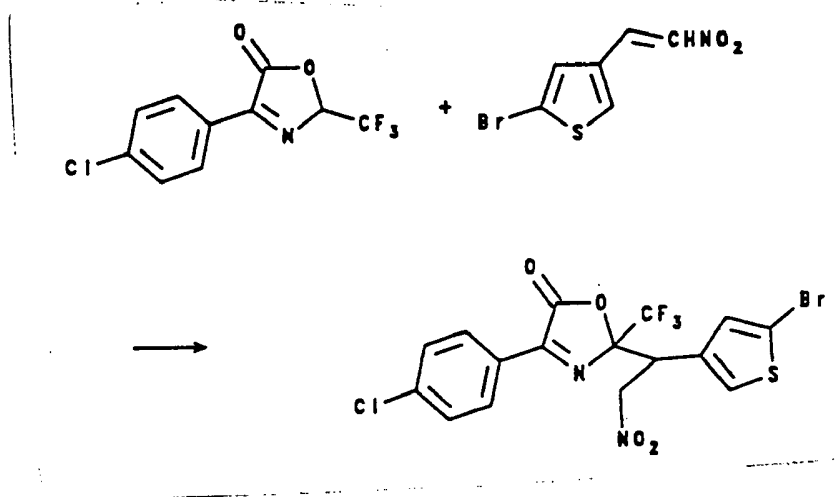
Výroba 4-bróm-2-(5-bróm-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)-
pyrol-3-karbonitrilu a 4-bróm-2-[3 (alebo 4),
5-dibróm-2-tienyl]-5-(trifluórmetyl)-
pyrol-3-karbonitrilu



Roztok N-brómsukcínimidu (0,84 g, 4,63 mmol) a 2-(2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrilu (1,02 g, 4,21 mmol) v tetrahydrofuráne sa 20 minút mieša pri teplote miestnosti, potom sa k nemu pridá ďalší N-brómsukcínimid (0,84 g, 4,63 mmol) a v miešaní pri teplote miestnosti sa pokračuje 20 minút. Ďalej sa zmes 2 hodiny mieša za varu pod spätným chladičom a naleje sa do vody. Vodná zmes sa prefiltruje, čím sa získa pevná látka a filtrát. Zmes pevnej látky s toluénom sa zohreje, prefiltruje a pevná látka sa vysuší, čím sa získa 4-bróm-2-(5-bróm-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril vo forme pevnej látky s teplotou topenia 254 °C (pri rozkladu). Filtrát získaný z vodnej zmesi sa skoncentruje pri zníženom tlaku a zvyšok sa chromatografuje na silikagélu pri použití roztoku hexánu a etylacetátu v pomere 4:1 ako elučného činidla. Získa sa a 4-bróm-2-[3(alebo4),5-dibróm-2-tienyl]-5-(trifluórmetyl)-pyrol-3-karbonitril vo forme pevnej látky s teplotou topenia 203 °C.

P r í k l a d 2 4

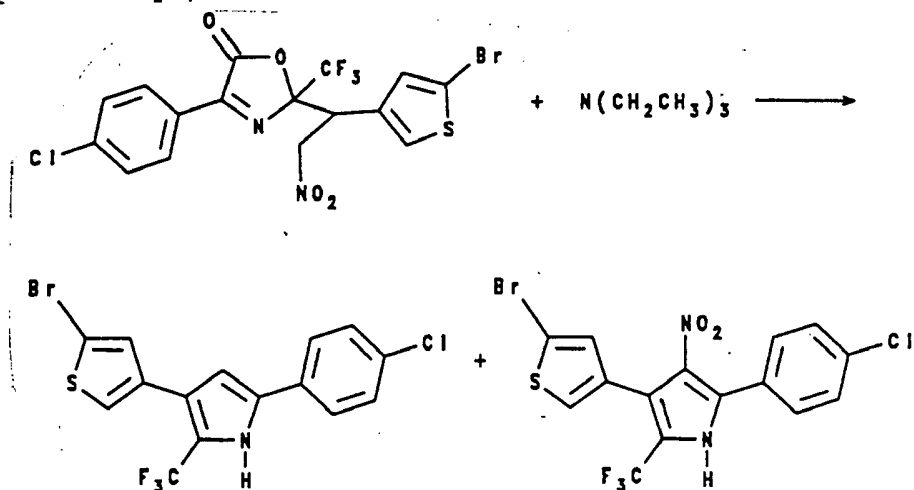
Výroba 2-[1-(5-bróm-3-tienyl)-2-nitroetyl]-
4-(p-chlórphenyl)-2-(trifluórmetyl)-3-oxazolín-5-onu



Roztok trietylamínu (0,30 g, 3 mmol) v toluéne sa pridá k roztoku 4-(p-chlórphenyl)-2-(trifluórmetyl)-3-oxazolín-5-onu (10,00 g, 38 mmol) a 2-bróm-4-(2-nitrovinylyl)-tiofénu (8,98 g, 32 mmol) v toluéne pri 0 °C. Reakčná zmes sa zohreje na teplotu miestnosti a zriedi zriedenou kyselinou chlorovodíkovou a éterom. Organická vrstva sa oddelí, vysuší síranom horečnatým a skoncentruje pri zníženom tlaku. Zvyšok sa zriedi hexánom, zmes sa varí pod spätným chladičom a potom ochladí na teplotu miestnosti. Dekantuje sa číry roztok, ktorý sa potom skoncentruje pri zníženom tlaku. Chromatografovaním zvyšku sa získa zlúčenina menovaná v nadpise.

P r í k l a d 2 5

Výroba 3-(5-bróm-3-tienyl)-5-(p-chlórphenyl)-
2-(trifluórmetyl)pyrolu a 3-(5-bróm-3-tienyl)-5-
(p-chlórphenyl)-4-nitro-2-(trifluórmetyl)pyrolu

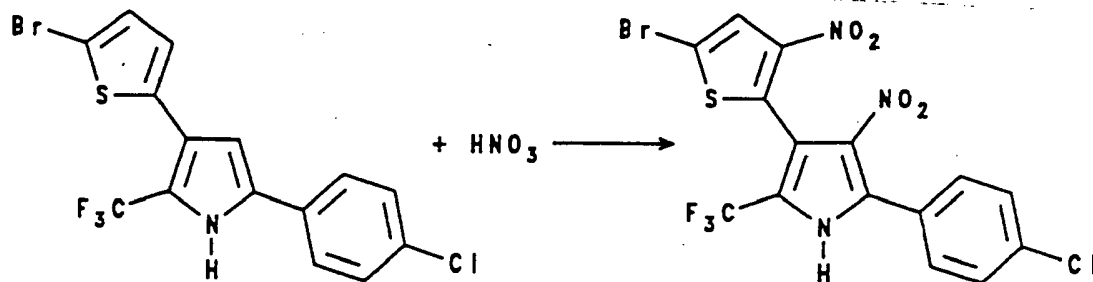


Roztok trietylaminu (3,24 g, 32,1 mmol) v

acetonitrile sa pomaly pridá k roztoku 2-[1-(5-bróm-3-tienyl)-2-nitroetyl]-4-(p-chlórphenyl)-2-(trifluórmetyl)-3-oxazolín-5-onu (13,30 g, 26,8 mmol) v acetonitrile. Reakčná zmes sa niekoľko minút mieša pri teplote miestnosti a potom sa zriedi zriedenou kyselinou chlorovodíkovou. Organická vrstva sa oddelí, vysuší síranom horečnatým a skoncentruje pri zníženom tlaku. Čierny zvyšok, ktorý sa pritom získa sa podrobí stĺpcovej chromatografii na silikagélu pri použití zmesi hexánu a etylacetátu v pomere 9:1 ako elučného činidla. Získa sa niekoľko pevných látok. Jedna z týchto pevných látok sa rozmieša v chladnom 1,2-dichlórétane, zmes sa prefiltruje a pevná látka sa vysuší. Získa sa 3-(5-bróm-3-tienyl)-5-(p-chlórphenyl)-2-(trifluórmetyl)pyrol vo forme svetle hnedej pevnej látky s teplotou topenia 112 až 115 °C. Ďalšia pevná látka sa zriedi hexánom, zmes sa varí pod spätným chladičom a potom ochladí na teplotu miestnosti. Filtráciou sa oddelí a 3-(5-bróm-3-tienyl)-5-(p-chlórphenyl)-4-nitro-2-(trifluórmetyl)pyrol vo forme žltej pevnej látky s teplotou topenia 174 až 176 °C.

P r í k l a d 2 6

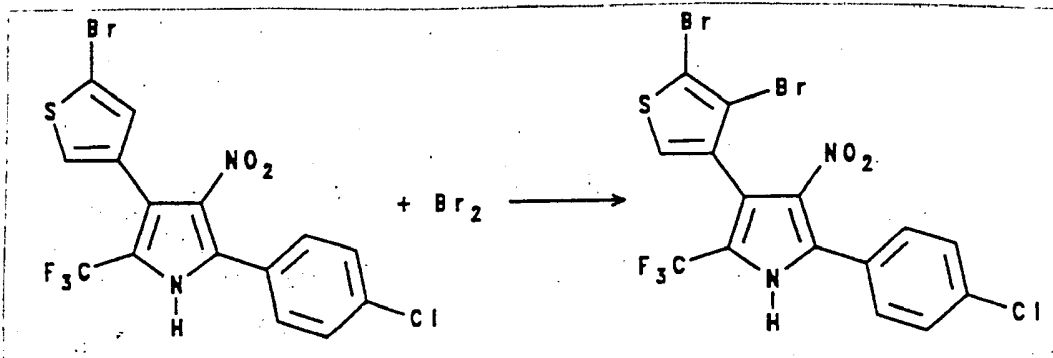
Výroba 3-(5-bróm-4-nitro-3-tienyl)-5-(p-chlórfenyl)-
4-nitro-2-(trifluórmetyl)pyrolu



Roztok 3-(5-bróm-3-tienyl)-5-(p-chlórfenyl)-
2-(trifluórmetyl)pyrolu (0,70 g, 1,7 mmol) a 90% kyseliny
dusičnej (0,145 g, 0,1 ml, 2,1 mmol) v acetanhydride sa 20
minút mieša pri teplote miestnosti. Potom sa k vzniknutej
zmesi pridá ďalšia 90% kyselina dusičná (niekoľko kvapiek)
a zmes se zriedi vodou. Pevná látka sa odfiltruje a vysuší
sušením cez noc pri 60 °C vo vákuovej sušiarni. Získa sa
zlúčenina menovaná v nadpise vo forme pevnej látky s teplotou
topenia 186 až 190 °C.

P r í k l a d 2 7

Výroba 2-(p-chlórfenyl)-4-(4,5-dibróm-3-tienyl)-
3-nitro-5-(trifluórmetyl)pyrolu



Roztok 3-(5-bróm-3-tienyl)-5-(p-chlórfenyl)-4-nitro-2-(trifluórmetyl)pyrrolú (0,50 g, 1,1 mmol), brómu (0,20 g, 1,3 mmol) a octanu sodného (0,11 g, 1,3 mmol) v kyseline octovej (10 ml) sa mieša cez noc pri 50 °C a potom sa naleje do vody. Pevná látka sa oddelí a prekryštalizuje z 1,2-dichlóretánu. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme žltej pevnej látky s teplotou topenia 241 až 242 °C.

P r í k l a d 2 8

Skúšky insekticídnej a akaricídnej účinnosti

Účinnosť zlúčenín podľa vynálezu ako insekticídov a akaricídov je možné demonštrovať nasledujúcimi testami. Hodnotenie sa vykonáva pri použití roztokov alebo disperzií skúšaných zlúčenín v zmesiach acetón/voda (50:50). Skúšané zlúčeniny vo forme technických produktov sa rozpustia alebo dispergujú v tejto vodne-acetónovej zmesi v takom množstve, aby sa dosiahla koncentrácia uvádzaná v tabuľke I, ktorá je uvedená ďalej.

Všetky uvádzané koncentrácie sa vzťahujú k účinnej prísade. Skúšky sa vykonávajú v laboratóriu, v ktorom sa udržiava teplota na asi 27 °C. Používa sa nasledujúci klasifikačný systém:

Klasifikačný systém

0 = žiadny účinok	5 = 56 až 65% usmrtenie
1 = 10 až 25% usmrtenie	6 = 66 až 75% "
2 = 26 až 35% "	7 = 76 až 85% "
3 = 36 až 45% "	8 = 86 až 99% "
4 = 46 až 55% "	9 = 100% usmrtenie
	- = neskúšané

Skúšobné druhy hmyzu a roztočov použité pri týchto hodnoteniach sú spolu so špecifickými podmienkami skúšok uvedené ďalej.

Spodoptera eridania - larvy v treťom instaru

List fazule mesačnej vzrastený do dĺžky 7 až 8 cm sa 3 sekundy pri miešaní máča v skúšobnom roztoku a potom sa umiestni do digestória, kde sa nechá povlak zaschnúť. Potom sa list umiestni do Petriho misky s rozmermi 100 x 10 mm obsahujúcej na dne vlhký filtračný papier a 10 lariev v treťom instaru. Miska sa uchováva 5 dní a potom sa sleduje mortalita, zníženie ožeru alebo iná interferencia s normálnym vývojom.

Spodoptera eridania - reziduálna účinnosť po 7 dňoch

Rastliny ošetrované pri hore uvedenej skúške sa sedem dní udržujú v skleníku osvetľovanom lampami s vysokou intenzitou. Tieto lampy simulujú účinky jasného slnečného dňa a nechávajú sa zapnuté každý deň počas 14 hodín. Po siedmich dňoch sa odoberú vzorky listov a skúšajú sa v podmienkach uvedených v hore opísanej skúške.

Tetranychus urticae (OP-rezistentný kmeň) (roztočec)

Vyberú sa rastliny fazule mesačnej s primárnymi listmi s dĺžkou 7 až 8 cm a odrezaním sa odstránia všetky zvyšné rastliny tak, aby vo vegetačnej nádobe bola vždy len jedna rastlina. Na každý list skúšobnej rastliny sa umiestni malý kúsok odrezaný z listu s hlavnou kolóniou. To sa urobí asi 2 hodiny pred ošetrením, aby sa umožnilo roztočom presťahovať sa na skúšobnú rastlinu a naklást vajíčka. Veľkosť odrezaného kúska lista je rôzna tak, aby na list pripadalo asi 100 roztočov. V čase ošetrenia sa kúsok lista

použitý na prenos roztočov odstráni a zahodí. Rastliny zamorené roztočmi sa 3 sekundy máčajú v miešanom roztoku skúšanej látky a potom sa nechá nános zaschnúť v digestóriu. Rastliny sa udržujú 2 dni a potom sa uskutoční odhad mortality dospelcov.

Heliothis virescens - larvy v treťom instaru

Kotyledóny bavlníka sa máčajú v skúšanom prostriedku a potom sa nechajú v digestóriu zaschnúť. Po usušení sa každý kotyledón rozreže na štvrtiny a 10 častí sa jednotlivito umiestni do 30 ml plastových medicínálnych pohárikov obsahujúcich kúsok navlhčeného dentálneho knôtu s dĺžkou 5 až 7 mm. Do každého pohárku sa vloží jedna larva v treťom instaru pohárky sa zakryjú lepenkovými viečkami. Pohárky sa uchovávajú 3 dni a potom sa zisťuje mortalita o odhaduje sa zníženie škôd spôsobených ožerom.

Diabrotica undecimpunctuata howardii - larvy v treťom instaru

Do širokohrdlej sklenenej nádoby so skrutkovacím uzáverom, ktorej objem je 30 ml, sa predloží 1 cm³ jemnozrnného mastenca. Na mastenec sa napipetuje 1 ml príslušného acetónového skúšaného roztoku v takom množstve, aby na jednu nádobu pripadalo 1,25 mg účinnej prísady. Nádoby sa umiestnia pod jemný prúd vzduchu, kým sa acetón neodparí. Usušený mastenec sa rozvolní, pridá sa k nemu 1 cm³ semen prosa, ako potrava pre hmyz a 25 ml vlhkej zeminy. Nádoby sa zaviečkujú a ich obsah sa dôkladne premieša v mixéru Vortex. Potom sa do každej nádoby pridá 10 lariev v treťom instaru a nádoby sa voľne zaviečkujú, aby sa umožnila výmena vzduchu pre larvy. Mortalita sa zisťuje po 6 dňoch. Predpokladá sa, že chýbajúce larvy sú usmrtené, pretože ich rozklad je veľmi rýchly a nedajú sa potom už naliezt'.

Koncentrácie použité pri tomto teste zodpovedajú stupni ošetrovania približne 50 ppm.

Zoznam zlúčenín použitých pri hore uvedených skúškach insekticídnej a akaricídnej účinnosti je uvedený ďalej. V tomto zoznamu je každej zlúčenine identifikovanej názvom pridelené určité číslo, ktoré sa používa pre jej označenie v nasledujúcej tabuľke I, v ktorej sú súhrnne uvedené výsledky hore opísaných skúšok..

Zlúčeniny skúšané ako insekticídne a akaricídne činidlá

Zlúčenina

číslo

-
- | | |
|---|--|
| 1 | 2-(p-chlórfenyl)-4-(4,5-dibróm-3-tienyl)-3-nitro-5-(trifluórmetyl)pyrol |
| 2 | 3-(5-bróm-3-tienyl)-5-(p-chlórfenyl)-4-nitro-2-(trifluórmetyl)pyrol |
| 3 | 5-(p-chlórfenyl)-3-(2-furyl)-2-(trifluórmetyl)-pyrol |
| 4 | 3-(5-bróm-3-tienyl)-5-(p-chlórfenyl)-2-(trifluórmetyl)pyrol |
| 5 | 2-(2-benzofuranyl)pyrol-3-karbonitril |
| 6 | 3-chlór-1-(etoxymetyl)-2-(2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril |
| 7 | 2-(2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril |

- 8 4-chlór-2-(2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)-
pyrol-3-karbonitril
- 9 2-(5-bróm-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-
3-karbonitril
- 10 4-bróm-2-(5-bróm-2-tienyl)-1-ehoxymetyl)-5-
(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 11 2-(5-chlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-
3-karbonitril
- 12 4-bróm-2-(5-chlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)-
pyrol-3-karbonitril
- 13 4-bróm-2-(5-chlór-2-tienyl)-1-(etoxymetyl)-
5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 14 2-(4-bróm-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-
3-karbonitril
- 15 2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)-
pyrol-3-karbonitril
- 16 4-bróm-2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-
(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 17 4-bróm-1-(etoxymetyl)-2-(3,4,5-trichlór-
2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 18 2-(2-bróm-3-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-
karbonitril
- 19 4-bróm-2-(2-bróm-3-tienyl)-5-(trifluórmetyl)-
pyrol-3-karbonitril

- 20 2-(2-furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 21 1-(etoxymetyl)-2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 22 2-(5-formyl-2-furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 23 4-bróm-2-(5-bróm-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)-pyrol-3-karbonitril
- 24 2-chlór-5-(5-chlór-2-tienyl)pyrol-3-karbonitril
- 25 4-bróm-2-(5-bróm-2-furyl)-1-(etoxymetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 26 4-bróm-2-(5-bróm-2-furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 27 2-(5-bróm-2-furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 28 4-bróm-2-(4,5-dibróm-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)-pyrol-3-karbonitril
- 29 4,5-dichlór-2-(3-chlór-2-benzofuranyl)pyrol-3-karbonitril
- 30 5-chlór-2-(3-chlór-2-benzofuranyl)pyrol-3-karbonitril
- 31 4-bróm-2-(3-chlór-2-benzo[b]tienyl)-1-(etoxymetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril

- 32 4-bróm-2-(3-chlór-2-benzo[b]tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 33 2-benzo[b]tien-2-yl-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 34 4-bróm-2-(3-brómbenzo[b]tien-2-yl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 35 4-bróm-2-(3-brómbenzo[b]tien-2-yl)-1-(etoxy-metyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 36 2-(p-chlórfenyl)-3-nitro-4-(5-nitro-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol
- 37 4-bróm-2-chlór-5-(5-chlór-2-tienyl)pyrol-3-karbonitril
- 38 2-(3-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 39 4-bróm-2-(2-bróm-3-tienyl)-1-(etoxymetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril
- 40 2-(3-chlór-2-benzo[b]tienyl)-5-(trifluórmetyl)-pyrol-3-karbonitril

T a b u l' k a I

Skúšanie insekticídnej a akaricídnej účinnosti

Spodoptera eridania

Zlúčenina číslo	Residuálna účinnosť 7. deň			OP resist. Tetranychus urticae		Heliothis verescens		Diabrotica undecimpunctuata Howardi (ppm) 50
	(ppm) 1000	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 100		
1	9	-	-	0	-	9	8	
2	9	-	-	0	-	0	0	
3	0	-	-	0	-	-	0	
4	0	-	-	0	-	-	0	
5	8	-	-	0	-	-	0	
6	-	0	0	4	0	0	9	
7	9	-	0	0	-	-	0	
8	9	8	9	7	9	6	9	
9	9	9	9	0	9	8	6	
10	-	0	9	9	9	8	9	

T a b u l' k a I (pokračovanie)

Skúšanie insekticídnej a akaricídnej účinnosti

Spodoptera eridania

Zlúčenina číslo	Residuálna účinnosť		7. deň		OP resist. Tetranychus urticae		Heliothis verescens		Diabrotica undecimpunctata Howardi (ppm) 50
	(ppm) 1000	(ppm) 300	(ppm) 1000	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 100	(ppm) 100	
11	9	9	-	9	0	9	9	9	7
12	9	9	-	9	0	9	9	7	9
13	9	9	-	9	9	3	-	-	9
14	-	-	-	9	0	9	8	8	8
15	9	-	-	9	8	9	9	9	8
16	9	9	-	9	9	9	9	9	9
17	9	9	-	9	9	9	9	9	9
18	2	-	-	-	0	-	-	-	0
19	9	9	-	9	8	9	6	6	9
20	-	0	-	0	0	0	0	0	9

T a b u l' k a I (pokračovanie)

Skúšanie insekticídnej a akaricídnej účinnosti

Spodoptera eridania

Zlúčenina / číslo.	Residuálna účinnosť 7. deň		OP resist. Tetranychus urticae		Heliothis verescens		Diabrotica undecimpunctata Howardi (ppm) 50
	(ppm) 1000	(ppm) 300	(ppm) 1000	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 100	
21	9	-	-	9	9	9	9
22	0	-	-	0	-	-	0
23	9	-	9	0	-	0	9
24	9	-	9	0	-	0	0
25	-	0	-	9	9	9	9
26	9	9	-	9	0	9	9
27	9	9	-	9	4	0	8
28	-	9	-	9	7	9	9
29	9	-	9	0	-	-	7
30	9	-	-	0	-	-	0

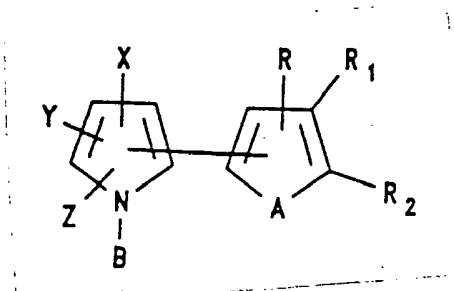
T a b u l' k a I (pokračovanie)

Skúšanie insekticídnej a akaricídnej účinnosti

Spodoptera eridania

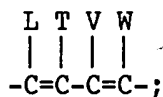
Zlúčenina, číslo.	Reziduálna účinnosť 7. deň			OP resist. Tetranychus urticae		Heliothis verescens		Diabrotica undecimpunctuata Howardi (ppm) 50
	(ppm) 1000	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 300	(ppm) 100		
31	-	-	9	0	-	-	9	
32	-	-	9	0	-	-	9	
33	-	-	7	0	-	-	0	
34	-	-	9	8	9	8	6	
35	-	-	9	9	5	0	8	
36	9	-	0	-	-	9	9	
37	9	-	9	0	-	9	0	
38	0	-	-	0	-	-	0	
39	9	2	-	0	2	0	9	
40	-	-	9	0	-	-	7	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Tienyl- alebo furylpyrolové zlúčeniny
všeobecného vzorca I

kde

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, nitroskupinu alebo aldehydickú skupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca



L, T, V a W nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu;

A predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

X predstavuje kyanoskupinu, nitroskupinu, halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, skupinu vzorca S(O)_mCF₂R₃ alebo C(S)NR₄R₅;

R₃ predstavuje atóm vodíka, fluóru, chlóru alebo brómu, difluórmetylskupinu, dichlórmetylskupinu, fluórchlórmetylskupinu, trifluórmetylskupinu alebo trichlórmetylskupinu;

- m predstavuje celé číslo s hodnotou 0, 1 alebo 2;
- R₄ a R₅ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;
- Y predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu, halogén-alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, skupinu vzorca $S(O)_mCF_2R_3$, kyanoskupinu alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;
- Z predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu alebo halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;
- B predstavuje zvyšok R₆, OR₆ alebo kyanoskupinu;
- R₆ predstavuje atóm vodíka, zvyšok vzorca C(O)R₇, CHR₈NHC(O)R₉, CH₂SQ alebo CHR₁₀OC(O)(CR₁₁R₁₂)_nQ₁, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, jednou trialkylsilylskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka

v každom z alkylových zvyškov, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou alebo dvoma alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú 1 až 3 atómy halogénu, jednou alkyltioskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou fenylskupinou, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou fenoxyskupinou, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou benzyloxyskupinou, ktorá ako substituenty fenylového kruhu prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, jednou alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, jednou fenylkarbonyloxyskupinou, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo jednou benzylkarbonyloxyskupinou, ktorá ako substituenty fenylového kruhu prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka,

ďalej R_6 predstavuje alkenylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou alebo alkynylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou;

R_7 predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, z ktorých každá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou alebo dvoma alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú 1 až 3 atómy halogénu, jednu alkyltio skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, jednu fenylskupinu, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednu fenoxyskupinu, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednu benzyloxyskupinu, ktorá ako substituenty fenylového kruhu prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednu alkylkarbonyloxyskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, jednu alkenylkarbonyloxyskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, jednu fenylkarbonyloxyskupinu, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3

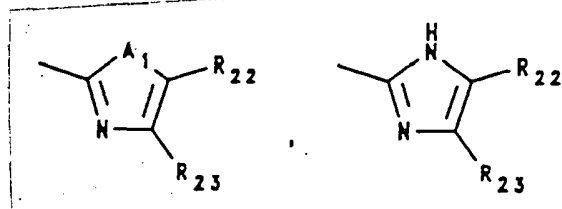
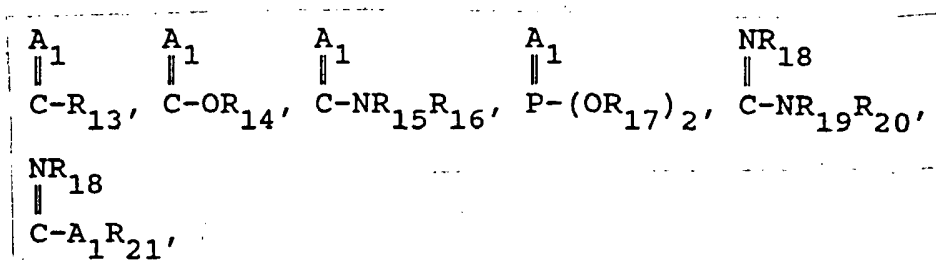
alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo jednou benzyloxykarbonylskupinou, ktorá ako substituenty fenylového kruhu prípadne obsahuje 1 až 3 atómy halogénu, 1 až 3 alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka alebo 1 až 3 alkoxyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, ďalej R_7 predstavuje alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou alebo alkynylskupinou s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, fenoxyskupinami, alkyltioskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, alkylsulfinylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylsulfonylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetylskupinami, fenoxyskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, alkylsulfinylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylsulfonylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetylskupinami, 1- alebo 2-naftylskupinu, 2-, 3- alebo 4-pyridylskupinu, ktorá je prípadne

substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, alkoxy-
skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá ako
substituenty prípadne obsahuje 1 až 3 atómy
halogénu alebo alkenyloxyskupinu s 2 až 6 atómami
uhlíka, ktorá ako substituenty prípadne obsahuje
1 až 3 atómy halogénu;

R₈ predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4
atómami uhlíka;

R₉ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka,
ktorá je prípadne substituovaná 1 až 3 atómami
halogénu, fenylskupinu, ktorá je prípadne
substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, kyano-
skupinami, nitroskupinami, alkylskupinami s 1 až
4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami
uhlíka alebo trifluórmetylskupinami, 2- alebo
3-tienylskupinu alebo 2- alebo 3-furylskupinu;

Q predstavuje skupinu vzorca



kyanoskupinu, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka,
ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými
atómami halogénu, kyanoskupinami alebo fenylskupinami
alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná

jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami, trifluórmetylskupinami alebo skupinami vzorca $NR_{24}R_{25}$;

- A₁ predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;
- R₁₃ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu;
- R₁₄ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;
- R₁₅ a R₁₆ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo obidva dohromady, spolu s atómom uhlíka, ku ktorému sú pripojené, predstavujú päť až sedemčlenný kruh;
- R₁₇ predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₁₈ predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo R₁₈, spoločne buď s R₁₉ alebo R₂₁ a atómami, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavuje päť až sedemčlenný kruh, ktorý je prípadne substituovaný jednou alebo dvoma alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₁₉ a R₂₀ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₂₁ predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo spoločne s R₁₈ a atómami, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavuje päť až sedemčlenný kruh, ktorý je prípadne substituovaný jednou alebo dvoma alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka;

- R₂₂ a R₂₃ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo obidva dohromady vytvárajú kruh, v ktorom R₂₂R₂₃ predstavuje zvyšok vzorca -CH=CH-CH=CH-;
- R₂₄ a R₂₅ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₁₀ predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₁₁ a R₁₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkoxykupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkyltioskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo fenylyskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo R₁₁ a R₁₂ dohromady, spolu s atómom, ku ktorému sú pripojené, predstavujú cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkenylskupinami s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylyskupinami, alebo R₁₁ alebo R₁₂, spolu so zvyškom R₂₆ a atómami, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavujú štyr až sedemčlenný heterocyklický kruh;

- n predstavuje celé číslo s hodnotou 0, 1, 2, 3 alebo 4;
- Q₁ predstavuje zvyšok vzorca A_2R_{26} , $O=P-(OR_{27})_2$, $NR_{28}R_{29}$, $CR_{30}R_{31}C(O)R_{32}$ alebo cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jednou alebo viacerými alkylskupinami s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinami s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinami, pričom tieto fenylskupiny sú prípadne substituované jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viaceré atómy halogénu;
- A₂ predstavuje atóm kyslíka alebo zvyšok vzorca $S(O)_p$;
- p predstavuje celé číslo s hodnotou 0, 1 alebo 2;
- R₂₆ predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkinylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viaceré atómy halogénu, skupinu vzorca $C(O)R_{33}$, za predpokladu, že p je číslo 0, skupinu vzorca $C(O)R_{34}$, za predpokladu že p je číslo 0, skupinu vzorca $(CH_2CH_2O)_qR_{33}$ alebo

orig. 135

alebo R_{26} spoločne buď s R_{11} alebo R_{12} a atómami, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavujú štyr až sedemčlenný heterocyklický kruh;

A_3 predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

R_{33} predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkinylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu;

q predstavuje celé číslo s hodnotou 1, 2 alebo 3;

R_{34} predstavuje zvyšok vzorca OR_{37} alebo $NR_{38}R_{39}$;

R_{37} predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu;

- R₃₈ a R₃₉ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₃₅ a R₃₆ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo obidva dohromady môžu vytvárať kruh, v ktorom R₃₅R₃₆ predstavuje zvyšok vzorca -CH=CH-CH=CH-;
- R₂₇ predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R₂₈ predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkinylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo R₂₈, spolu buď s R₁₁ alebo R₁₂ a atómami, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavuje štyr až sedemčlenný heterocyklický kruh;
- R₂₉ predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkinylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu, skupinu vzorca

$C(A_4)R_{40}$, kyanoskupinu, skupinu vzorca SO_2R_{41} alebo $C(O)CHR_{42}NHR_{43}$;

- A_4 predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;
- R_{40} predstavuje zvyšok vzorca OR_{44} , CO_2R_{44} alebo $NR_{45}R_{46}$, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkynylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu;
- R_{44} predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jednou fenylskupinou alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu;
- R_{45} a R_{46} nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;
- R_{41} predstavuje skupinu vzorca $NR_{47}R_{48}$, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkynylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná

jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu;

R₄₇ a R₄₈ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

R₄₂ predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jednou hydroxyskupinou, jednou skupinou SR₄₉, jednou skupinou C(O)NH₂, jednou aminoskupinou, jednou skupinou NHC(=NH)NH₂, jednou karboxyskupinou, jednou fenylskupinou, ktorá ako prípadný substituent nesie jednu hydroxyskupinu, jednu 3-indolylskupinu alebo jednu 4-imidazolylskupinu;

R₄₉ predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

R₄₃ predstavuje zvyšok vzorca C(A₄)R₅₀;

R₅₀ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkoxyalkylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, alkyltioskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty

nesú 1 alebo viaceré atómy halogénu, skupinu vzorca OR_{44} , CO_2R_{44} alebo $NR_{45}R_{46}$;

R_{30} a R_{31} nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkoxy skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkyltioskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo R_{30} a R_{31} dohromady, spolu s atómom, ku ktorému sú pripojené, predstavujú cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkenylskupinami s 2 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinami;

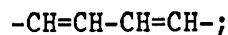
R_{32} predstavuje zvyšok vzorca OR_{51} , $NR_{47}R_{48}$, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu; a

R₅₁ predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu, alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;

pričom, keď A predstavuje atóm síry, X predstavuje skupinu vzorca $S(O)_mCF_2R_3$ a Z predstavuje atóm vodíka, potom Y predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu, halogénalkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, skupinu vzorca $S(O)_mCF_2R_3$ alebo kyanoskupinu a pričom ďalej, keď je pyrolový kruh substituovaný vodíkom na každom z pyrolových atómov uhlíka priliehajúcich ku kruhovému atómu dusíka, potom X nepredstavuje kyanoskupinu alebo nitroskupinu.

2. Tienyl- alebo furylpyrolové zlúčeniny podľa nároku 1, v ktorých

R, R₁ a R₂ nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo nitroskupinu alebo R₁ a R₂ dohromady, spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, tvoria kruh, v ktorom R₁R₂ predstavuje štruktúru všeobecného vzorca

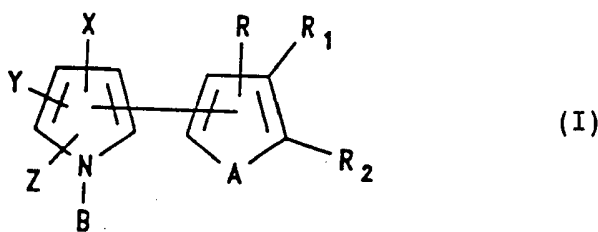


A predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

X predstavuje kyanoskupinu alebo nitroskupinu;

- Y predstavuje atóm halogénu, trifluórmetylskupinu, alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako substituenty prípadne obsahujú jeden alebo viaceré atómy halogénu;
- Z predstavuje atóm vodíka, atóm halogénu alebo trifluórmetylskupinu; a
- B predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je substituovaná jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atómami uhlíka.

3. Spôsob hubenia hmyzu a roztočov, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že sa tento hmyz a roztoče, miesto, v ktorom sa vyskytujú, ich zdroj potravy alebo habitat uvedie do styku s insekticídne alebo akaricídne účinným množstvom zlúčeniny všeobecného vzorca I



kde R, R₁, R₂, A, X, Y, Z a B majú význam uvedený v nároku 1.

4. Spôsob podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako tienyl- alebo furylpyrolová zlúčenina všeobecného vzorca I použije zlúčenina zvolená zo súboru zahŕňajúceho

4-bróm-1-(etoxymetyl)-2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

4-bróm-2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

4-bróm-2-(5-bróm-2-furyl)-1-(etoxymetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

4-bróm-2-(5-bróm-2-furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

1-(etoxymetyl)-2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

2-(5-chlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

2-(p-chlórfenyl)-4-(4,5-dibróm-3-tienyl)-3-nitro-5-(trifluórmetyl)pyrol;

2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

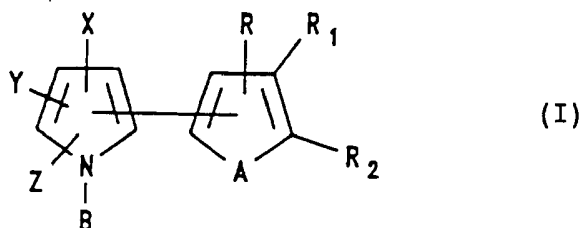
4-bróm-2-(4,5-dibróm-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

2-(p-chlórfenyl)-3-nitro-4-(5-nitro-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol; a

4-bróm-2-chlór-5-(5-chlór-2-tienyl)pyrol-3-karbonitril.

5. Spôsob podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa súčasne alebo postupne aplikuje insekticídne alebo akaricídne účinné množstvo jednej alebo viacerých iných biologicky účinných chemikálií.

6. Spôsob ochrany rastúcich rastlín pred napadnutím hmyzom a roztočmi, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa na listy týchto rastlín alebo do pôdy alebo vody, v ktorej rastú, aplikuje insekticídne alebo akaricídne účinné množstvo tienyl- alebo furylpyrolovej zlúčeniny všeobecného vzorca I



kde R, R₁, R₂, A, X, Y, Z a B majú význam uvedený v nároku 1.

7. Spôsob podľa nároku 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa ako tienyl- alebo furylpyrolová zlúčenina všeobecného vzorca I použije zlúčenina zvolená zo súboru zahŕňajúceho

4-bróm-1-(etoxymetyl)-2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

4-bróm-2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

4-bróm-2-(5-bróm-2-furyl)-1-(etoxymetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

4-bróm-2-(5-bróm-2-furyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

1-(etoxymetyl)-2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

2-(5-chlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitril;

2-(p-chlórfenyl)-4-(4,5-dibróm-3-tienyl)-3-nitro-5-(trifluórmetyl)pyrol;

2-(3,4,5-trichlór-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)-pyrol-3-karbonitril;

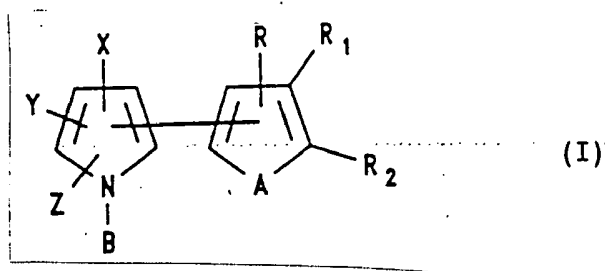
4-bróm-2-(4,5-dibróm-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)-pyrol-3-karbonitril;

2-(p-chlórfenyl)-3-nitro-4-(5-nitro-2-tienyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol; a

4-bróm-2-chlór-5-(5-chlór-2-tienyl)pyrol-3-karbonitril.

8. Spôsob podľa nároku 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa tienyl- alebo furylpyrolová zlúčenina všeobecného vzorca I aplikuje na rastliny alebo do pôdy alebo vody v ktorej tieto rastliny rastú v množstve od asi 0,1 do asi 4,0 kg/ha.

9. Insekticídny a akaricídny prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že obsahuje inertný kvapalný alebo pevný nosič a insekticídne alebo akaricídne účinné množstvo tienyl- alebo furylpyrolovej zlúčeniny všeobecného vzorca I



kde R, R₁, R₂, A, X, Y, Z a B majú význam uvedený v nároku 1.

10. Insekticídny a akaricídny prostriedok podľa nároku 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že ďalej obsahuje pesticídne účinné množstvo jedného alebo viacerých iných pesticídnych činidiel.

MP-1619-94-Če