



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50706 (13) C2

(51) B A01N35/04,35/10,C07C49/786,251/48

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) СПОСІБ ПРИГНІЧЕННЯ ФІТОПАТОГЕННИХ ГРИБКІВ, ПОХІДНІ БЕНЗОФЕНОНУ, СПОСІБ ЗАХИСТУ РОСЛИН ВІД УШКОДЖЕНЬ ВИКЛИКАНИХ ФІТОПАТОГЕННИМ ГРИБКОМ, ФУНГІЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ ТА СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ БЕНЗОФЕНОНІВ**

1

2

(21) 96010197

(22) 16 01 1996

(24) 15 11 2002

(31) 95100792 1

(32) 20 01 1995

(33) EP

(31) 08/479502

(32) 07 06 1995

(33) US

(46) 15 11 2002, Бюл. №11, 2002 р

(72) Куртце Юрген, DE, Рудольф Крістіне Хелене, DE, Шрьодер Людвіг, DE, Альберт Гvido, DE, Реніг Аннерозе Едіт, DE, Зівердінг Евальд Герхард, DE

(73) АМЕРІКАН ЦІАНАМІД КОМПАНІ, US

(56) US, A, 4 329 360, 1982

US, A, 4 304 789, 1981

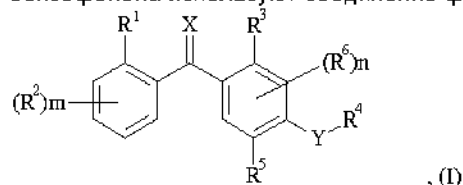
GB, A, 1 419 421, 1975

US, A, 3 548 005, 1970

EP, A, 0 379 059, 1990

EP, A, 0 273 528, 1988

US, A, 3 954 875, 1976

(57) 1 Способ подавления фитопатогенных грибов или вызываемых ими заболеваний путем обработки их производным бензофенона, **отличающийся** тем, что в качестве производного бензофенона используют соединение формулы (I)где R¹ представляет собой атом галогена, C₁-C₁₀-алкильную группу, возможно замещенную галогеном, цианогруппу,

m - 0 или целые числа 1,2,3,

R² независимо представляет собой атом галогена, C₁-C₁₀-алкильную группу, возможно замещенную галогеном, C₁-C₁₀-алкоксигруппу, нитрогруппу или, когда R¹ и R² присоединены к соседним атомам углерода, могут вместе образовывать цепочку -CH=CH-CH=CH-,R³ представляет собой атом водорода или галогена, цианокарбокси-, гидроксид- или нитро-группу,C₁-C₁₀-алкильную группу, возможно замещенную галогеном, C₁-C₁₀-алкоксигруппу, C₁-C₁₀-алкилтиогруппу, C₁-C₁₀-алкилсульфинил, C₁-C₁₀-алкилсульфонил или аминогруппу, возможно замещенную C₁-C₆-алкилом или формилом,R⁴ представляет собой C₁-C₁₀-алкильную группу, возможно замещенную галогеном, или бензоил, замещенный двумя атомами галогена,R⁵ представляет собой атом водорода или галогена, нитрогруппу, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₁₀-алкокси, возможно замещенный галогеном, циано-, гидроксигруппой, фенилом (возможно замещенным C₁-C₆-алкилом или трифторметилом), фенокси, пиридилом, карбамоилом, ди(C₁-C₆)алкилкарбамоилом, фенилкарбамоилом, бензилкарбамоилом, метоксифенилкарбамоилом,фенилтиазолилом (замещенным в фенильной части 1-2 заместителями, выбранными из галогена C₁-C₆-алкокси, трифторметила), три(C₁-C₆)алкилсилилолом, C₃-C₁₀-циклоалкилом, или R⁶ представляет C₂-C₆-алкинилокси-, C₂-C₆-алкинилокси-, C₃-C₁₀-циклоалкилокси-, гидроксид-, фенокси-, три(C₁-C₆)алкилсилилоксигруппу, -ONa, -OK, OC(O)R⁷, OCH⁸R⁸C(O)R⁷, SO₂-(C₁-C₆)алкил, либоSO₂-(C₁-C₆)алкил, либо R⁴ и R⁵ могут вместе образовывать (C₁-C₄)алкиленокси-цепочку,n равно 0 или целое число 1 или 2, R⁶ независимо представляет собой атом галогена или C₁-C₁₀-алкил, C₂-C₆-алкинилокси, возможно замещенный фенилом, C₂-C₆-алкинилокси-, C₃-C₁₀-циклоалкокси-, гидроксид-, OC(O)R¹⁰-группу, C₁-C₁₀-алкокси, необязательно замещенный фенилом (возможно замещенным 1-2 заместителями, выбранными из C₁-C₆-алкила, галогена, нитро-, циано-, C₁-C₆-алкокси, карбамоила, C₁-C₆-алкоксикарбонила), C₃-C₁₀-циклоалкилом, C₁-C₆-алкокси, морфолинокарбонилом, (C₁-C₆)диалкиламино, (C₁-C₆)алкокси-(C₁-C₆)алкокси, бензоксазолилом, нафтилом, фенокси, либоR⁵ и R⁶ вместе могут образовывать окси-(C₁-C₄)алкиленокси-цепочку,R⁷ представляет собой атом водорода, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₁₀-алкокси,R⁸ представляет собой атом водорода, C₁-C₁₀-алкил,R⁹ представляет собой атом водорода, C₁-C₁₀-алкил,R¹⁰ представляет собой атом водорода, C₁-C₁₀-алкил,R¹¹ представляет собой атом водорода, C₁-C₁₀-алкил,

(13) C2

(11) 50706

(19) UA

R^{10} представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, бензил,
X представляет собой атом кислорода или NOR-
группу,

Y представляет собой атом кислорода или суль-
фонил- или сульфинилгруппу,

R представляет собой атом водорода, C_1 - C_{10} -
алкильную, ацетильную группу,
в фунгицидно-эффективном количестве

2 Способ по п 1, отличающийся тем, что соеди-
нение формулы (I) выбирают из группы, вклю-
чающей

2,3,5,6-тетраметил-4',5',6'-триметокси-2'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенон-О-
метилоксим,

2,6-дихлор-5'-трет-бутоксид-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-5',6'-ди-н-бутоксид-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

2'-бензоилметокси-2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-
метилбензофенон,

2'-аллилметокси-2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-
метилбензофенон,

2'-бензилметокси-2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-
метилбензофенон,

2'-бутоксид-2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-
метилбензофенон,

2'-циклогексилметокси-2,6-дихлор-3',4'-диметокси-
6'-метилбензофенон,

2'-циклопентилметокси-2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-2',3',4'-триметокси-6'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-2'-этоксид-3',4'-диметокси-6'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-2'-гептилоксид-3',4'-диметокси-6'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-2'-гексилоксид-3',4'-диметокси-6'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-3',4'-диметокси-2'-(2-метоксиэтоксид)-6'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метил-2'-(3-
метилбутоксид)-бензофенон,

2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метил-2'-(проп-2-
инилоксид)-бензофенон,

2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метил-2'-
пентилоксибензофенон,

2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метил-2'-
пропоксибензофенон,

2,6-дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенон,

2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-(3-
метилбутоксид)-бензофенон,

2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-(проп-2-илоксид)-
бензофенон,

2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-(октилоксид)-
бензофенон,

2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-(пентилоксид)-
бензофенон,

2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-
пропоксибензофенон,

2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-
триметилсилилметоксибензофенон,

2,6-дихлор-5'-(1-этилпропоксид)-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-5'-диформметокси-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-5'-этоксид-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-5'-гептилоксид-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-5'-гексилоксид-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенон-О-
н-пропилоксим,

2,6-дихлор-5'-изобутоксид-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

2,6-дихлор-5'-изопропоксид-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

5'-бутоксид-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

5'-циклогексилметокси-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

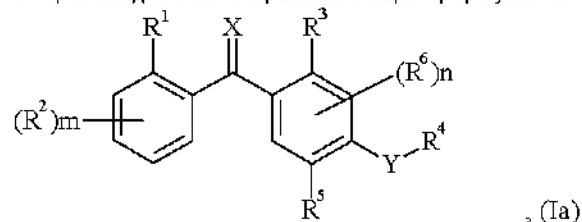
5'-циклопентилоксид-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

5'-циклогексилоксид-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-
метилбензофенон,

5'-циклопропилметокси-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-
метилбензофенон, или

5'-децилоксид-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-
метилбензофенон

3 Производное бензофенона общей формулы Ia



где

R^1 представляет собой атом галогена, C_1 - C_{10} -
алкил, возможно замещенный галогеном, или ци-
аногруппу,

R^2 независимо представляет собой атом галогена,
 C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный галогеном,
 C_1 - C_{10} -алкокси или, когда R^1 и R^2 присоединены к
соседним атомам углерода, они могут вместе об-
разовывать цепочку $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$,
m принимает целые значения 1,2,3,4,

R^3 представляет собой атом водорода, галогена,
 C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный галогеном,
 C_1 - C_{10} -алкоксигруппу, C_2 - C_6 -алкиленил, C_1 - C_{10} -
алкилтио, C_1 - C_{10} -алкилсульфинил, C_1 - C_{10} -
алкилсульфонил, циано-, карбокси-, гидрокси-,
нитрогруппу или аминогруппу, возможно заме-
щенную C_1 - C_6 -алкилом или формилем,

R^4 представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, возможно
замещенный галогеном, или бензоил, замещен-
ный двумя атомами галогена,

R^5 представляет собой группу OH, атом галогена,
возможно замещенный C_1 - C_{10} -алкокси, C_2 - C_6 -
алкинилокси, C_2 - C_6 -алкинилоксид, C_1 - C_{10} -алкилтио,
цикло- C_3 - C_{10} -алкилоксигруппу, три- C_1 - C_6 -
алкилсилилоксигруппу, $-\text{ONa}$, $-\text{OK}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^7$,
 $\text{OCHN}^8\text{C}(\text{O})\text{R}^7$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^8$, $-\text{SO}_2\text{R}^8$,

или R^4 и R^5 могут вместе образовывать C_1 - C_4 -
алкиленоксид-цепочку,

n равно 0 или принимает целые значения 1 или 2,
 R^6 независимо представляет гидроксильную груп-
пу,

$-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{10}$ -группу или необязательно замещенную
 C_1 - C_{10} -алкоксигруппу или, когда R^5 и R^6 присоеди-

нены к соседним атомам углерода, они могут образовывать цепочку $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ или окси- (C_1-C_4) алкипенокси-цепочку, R^1 представляет собой атом водорода, C_1-C_{10} -алкил, C_1-C_{10} -алкоксигруппу, R^8 и R^{10} независимо друг от друга представляют собой атом водорода или C_1-C_{10} -алкил, X представляет собой атом кислорода или серы или NOR-группу,

Y представляет собой атом кислорода или серы или сульфонил- или сулфинилгруппу, R представляет собой атом водорода, C_1-C_{10} -алкил, ацетил при условии, что когда X представляет собой атом кислорода или серы и

i) когда R^1 представляет собой атом галогена, тогда R^2 должен отличаться от атома галогена или должен представлять собой не более чем одну C_1-C_{10} -алкильную или C_1-C_{10} -алкоксильную группу,

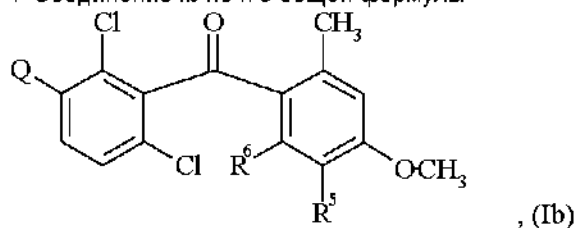
ii) когда R^1 представляет C_1-C_{10} -алкильную группу, тогда R^2 должен отличаться от C_1-C_{10} -алкила,

iii) когда $m=1$, тогда R^2 не должен представлять собой C_1-C_{10} -алкоксигруппу,

iv) когда R^3 представляет собой галоген- C_1-C_{10} -алкильную группу, тогда R^1 и R^2 не должны представлять собой галоген- C_1-C_{10} -алкильную группу,

v) когда Y представляет собой O , то R^3 должен отличаться от водорода, а n должно быть равно 1 или 2

4 Соединение Ib по п 3 общей формулы

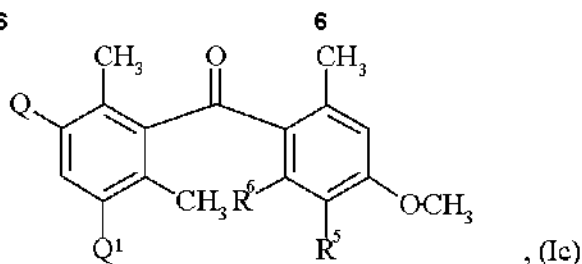


где Q представляет собой атом водорода или хлора,

R^6 представляет собой атом водорода или C_1-C_8 -алкоксигруппу, необязательно замещенную одним или более атомами фтора, или одним заместителем из группы, включающей фенил-, фенокси-, фенилтио- или бензилоксигруппу, где фенильный фрагмент может содержать заместитель из группы, включающей галоген, C_1-C_4 -алкил, C_1-C_4 -алкокси, трифторметил, трифторметокси, R^5 -группа OR^1 ,

где R^1 представляет собой водород или C_1-C_4 -алкил, необязательно содержащий один или более заместителей из группы, включающей галоген, C_1-C_4 -алкокси-, фенил-, фенокси- или фенилтиогруппу, где фенильный фрагмент может содержать заместитель из группы, включающей галоген, C_1-C_4 -алкил, C_1-C_4 -алкокси-, трифторметил или трифторметоксигруппу, при условии, что когда Q и R^6 представляют собой водород, R^1 не должен быть метилом

5 Соединение Ic по п 3 общей формулы

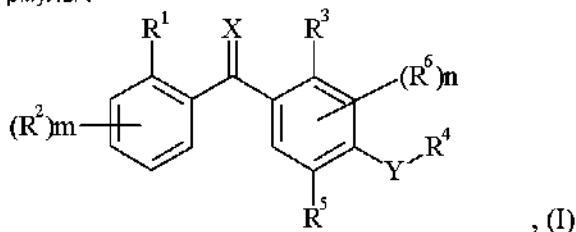


где Q и Q^1 независимо представляют собой атом водорода или метильную группу,

R^6 представляет собой атом водорода или C_1-C_8 -алкоксигруппу, необязательно замещенную одним или более атомами фтора, фенилом, фенокси-, фенилтио- или бензилоксигруппой, где фенильный фрагмент может содержать один или более заместителей из группы, включающей галоген, C_1-C_4 -алкил, C_1-C_4 -алкокси-, трифторметил или трифторметоксигруппу, R^5 -группа OR^1 ,

где R^1 представляет собой водород или C_1-C_{10} -алкил, необязательно содержащий один или более заместителей из группы, включающей галоген, C_1-C_4 -алкокси-, фенил-, фенокси- или фенилтиогруппу, где фенильный фрагмент может содержать один или более заместителей из группы, включающей галоген, C_1-C_4 -алкил, C_1-C_4 -алкокси-, трифторметил или трифторметоксигруппы

6 Способ защиты растения от повреждения, вызванного фитопатогенным грибом, или от заболевания, которое им вызывается, отличающийся тем, что включает нанесение на растение фунгицидно-эффективного количества соединения формулы I

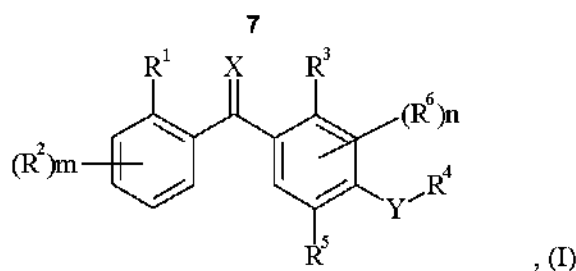


где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X , Y , m и n определены в п 1

7 Фунгицидная композиция, включающая производное бензофенона и сельскохозяйственно-приемлимый носитель, отличающаяся тем, что в качестве производного бензофенона она содержит соединение формулы (I) по п 1, где X , Y , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , m и n имеют значения, указанные в п 1, в фунгицидно-эффективном количестве

8 Композиция по п 7, где X представляет собой атом кислорода или группу NOR, Y является атомом кислорода, R^1 , R^2 , R^3 каждый независимо представляет собой атом галогена или C_1-C_6 -алкил, R^4 - C_1-C_6 -алкил, R^5 и R^6 независимо представляют собой необязательно замещенную C_1-C_6 -алкоксигруппу, m принимает целые значения 1 или 3 и n равно 0 или 1

9 Способ получения соединения формулы I



где

R^1 представляет атом галогена, C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный галогеном, C_1 - C_{10} -алкокси, цианогруппу,

m означает 0 или целые числа 1,2,3,4,

R^2 независимо представляет собой атом галогена, C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный галогеном, C_1 - C_{10} -алкокси, нитрогруппу или, когда R^1 и R^2 присоединены к соседним атомам углерода, они вместе образуют цепочку $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$,

R^3 представляет собой атом водорода, галогена, циано-, карбокси-, гидроксид- или нитрогруппу, C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный галогеном, C_1 - C_{10} -алкоксигруппу, C_2 - C_6 -алкенил, C_1 - C_{10} -алкилтио, C_1 - C_{10} -алкилсульфинил, C_1 - C_{10} -алкилсульфонил, аминогруппу,

R^4 представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный галогеном или бензоил, замещенный двумя атомами галогена,

R^5 представляет собой OH группу, атом водорода или галогена, нитрогруппу, C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный галогеном, возможно замещенный C_1 - C_{10} -алкокси или C_2 - C_6 -алкенилокси, C_2 - C_6 -алкинилокси, C_3 - C_{10} -циклоалкилокси, $-\text{ONa}$, $-\text{OK}$, $-\text{OC(O)}R^7$, C_1 - C_{10} -алкилтио-, гидроксид-, фенилокси-, три- C_1 - C_6 -алкилсилилоксигруппу, $-\text{OCH(R}^8\text{)C(O)R}^7$, $-\text{S(O)}_2R^8$, $-\text{SOR}^8$, или R^4 и R^5 могут вместе образовывать C_1 - C_4 -алкиленокси-цепочку,

n равно 0 или целому числу 1 или 2,

R^6 независимо представляет собой атом галогена, C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный C_1 - C_{10} -алкокси-, C_2 - C_6 -алкенилокси-, C_2 - C_6 -алкинилокси-, гидроксид-, $-\text{OC(O)}R^{10}$ -группу,

или, когда R^5 и R^6 присоединены к соседним атомам углерода, они могут образовывать цепочку $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ или окси- C_1 - C_4 -алкиленокси-цепочку,

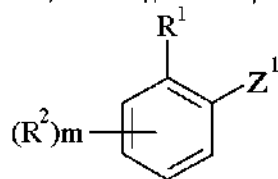
R^7 представляет собой атом водорода, C_1 - C_{10} -алкил, C_1 - C_{10} -алкоксигруппу,

R^8 и R^{10} независимо представляют атом водорода, C_1 - C_{10} -алкил,

X представляет собой атом кислорода,

Y представляет собой атом кислорода или серы или сульфонил- или сулфинилгруппу,

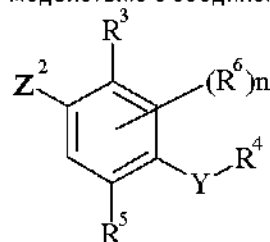
R представляет собой атом водорода, C_1 - C_{10} -алкил, C_1 - C_{10} -ацильную группу, отличающийся тем, что соединение формулы II



50706

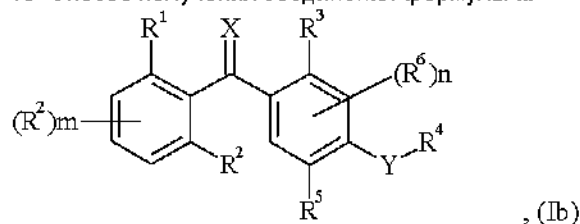
8

где Z^1 представляет собой COCl , R^1 и R^2 имеют значения, определенные выше, подвергают взаимодействию с соединением формулы III



где Z^2 означает водород, R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , n приведены выше

10 Способ получения соединения формулы Ib



где

X представляет собой группу NOH ,

Y представляет собой атом кислорода,

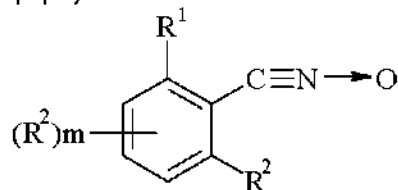
m равно 0 или целое число 1,2,3,

R^1 представляет атом галогена, C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный галогеном, C_1 - C_{10} -алкокси, цианогруппу,

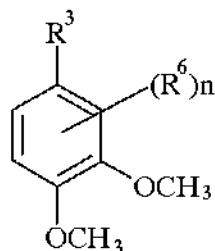
R^2 независимо представляет собой атом галогена, C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный галогеном, C_1 - C_{10} -алкокси, нитрогруппу или, когда R^1 и R^2 присоединены к соседним атомам углерода, они вместе образуют цепочку $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$,

R^3 - галоген, водород, циано-, карбокси-, гидроксид- или нитрогруппа, C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный галогеном, C_1 - C_{10} -алкокси, C_2 - C_6 -алкенил, C_1 - C_{10} -алкилтио, C_1 - C_{10} -алкилсульфинил, C_1 - C_{10} -алкилсульфонил или аминогруппа,

R^6 независимо представляет собой атом галогена, C_1 - C_{10} -алкил, возможно замещенный галогеном, C_1 - C_{10} -алкокси, C_2 - C_6 -алкенилокси, C_2 - C_6 -алкинилокси, гидроксид-, $-\text{OC(O)}R^{10}$ -группу или, когда R^5 и R^6 присоединены к соседним атомам углерода, они могут вместе образовывать цепочку $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ или окси- C_1 - C_4 -алкиленокси-цепочку, отличающийся тем, что соединение формулы VI



где значения R^1 , R^2 , m , приведенные выше, подвергают взаимодействию с, по меньшей мере, одним молярным эквивалентом соединения формулы VII



Производство продуктов питания для обеспечения потребностей населения, численность которого постоянно увеличивается остается важной проблемой и осуществляется с использованием разнообразных сельскохозяйственных технологий. При этом продукты питания должны быть доступными, питательными и хорошо храниться. Одним из таких методов, используемых во всем мире, является применение в сельском хозяйстве фунгицидов. Фунгициды представляют собой химические вещества, которые защищают сельскохозяйственные культуры и продукты питания от грибов и грибковых заболеваний. В настоящее время существует постоянная угроза воздействия на сельскохозяйственные культуры и продукты питания грибковых организмов, которые, при отсутствии надлежащего контроля, могут привести к потере урожая.

В частности, аскомицеты, вызывающие заболевания мучнистой росой, повсеместно распространенные представляют собой угрозу, особенно для зерновых культур и фруктов. При этом применение фунгицидных агентов в дозах, контролируемых, может вызвать фитотоксическое повреждение полезных растений (посевов).

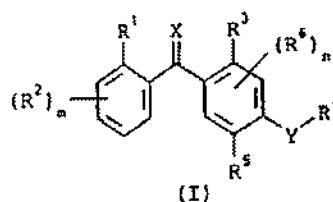
Поэтому объектом данного изобретения является разработка способа контроля (подавления) фитопатогенных грибов без фитотоксического повреждения растения-хозяина.

Другим объектом данного изобретения является эффективный и безопасный способ защиты важных с сельскохозяйственной точки зрения растений от ущерба, причиняемого заражением фитопатогенными грибами и болезнями, которые возникают вследствие такого заражения.

Еще одним объектом данного изобретения являются фунгициды на основе производных бензофенона соединений и фунгицидные композиции, содержащие бензофенон-производное. Эти и другие объекты данного изобретения, а также их характерные черты представлены в подробном описании, которое следует далее.

Данное изобретение предлагает способ подавления фитопатогенных грибов или обусловленных их действием заболеваний, который включает контактирование указанных грибов с фунгицидно-эффективным количеством соединения производного бензофенона - формулы 1

где значения R^3 , R^6 , n приведенные выше, в присутствии, по меньшей мере, одного молярного эквивалента хлорида алюминия и неполярного растворителя для образования промежуточного продукта и его гидролизуют в присутствии кислоты и воды с получением продукта соединения формулы 1b



где R^1 - атом галогена, необязательно замещенная алкильная или алкоксигруппа, циано- или нитрогруппа, m равно 0 или принимает целые значения 1, 2, 3, или 4,

R^2 - независимо атом галогена, необязательно замещенная алкильная или алкоксигруппа, нитрогруппа или, когда R^1 и R^2 присоединены к соседним атомам углерода, R^1 и один из R^2 могут вместе образовывать цепочку $-CH=C-CH=CH-$ или необязательно замещенную алкилен или оксиалкиленокси, такой как $O-CF_2-O$,

R^3 - водород, галоген, необязательно замещенный алкил, алкокси, алкенил, алкилтио, алкилсульфинил, алкилсульфонил, цианогруппа, карбоксильная, гидроксигруппа, или необязательно замещенная аминогруппа,

R^4 - водород или необязательно замещенная алкильная или ацильная группа,

R^5 - водород, галоген, необязательно замещенный алкил, алкокси, алкенилокси, алкинилокси, алкилтио, циклоалкил, циклоалкилокси, нитро-, гидроксигруппа, фенокси-, триалкилсилилокси-группа, $-ONa$, $-OK$, $-OC(O)R^7$, $-OCHR^8(O)R^7$, $-OC(O)NR^8R^9$, $-OS(O)_2R^8$, $-OS(O)_2NR^8R^9$, $-OP(X^1)(OR^8)OR^9$, $-OP(X^1)(R^8)R^9$, $-S(O)R^8$, $-S(O)_2R^8$, $-(O)_2R^8$, или R^4 и R^5 могут вместе образовывать необязательно замещенную алкиленовую или алкиленокс цепочку, n равно 0 или принимает целые значения 1, 2, R^6 - независимо представляет собой атом водорода или необязательно замещенный алкил, алкенил, алкинил, алкокси, алкенилокси, алкинилокси, циклоалкил, циклоалкокси, гидроксигруппа, или когда R^5 и R^6 присоединяются к соседним атомам углерода, R^5 и один R^6 вместе могут образовывать цепочку $-CH=CH-CH=CH-$ или необязательно замещенную оксиалкиленокси-цепочку,

R^7 - атом водорода или необязательно замещенный алкил, алкокси или арил,

R^8 , R^9 и R^{10} независимо друг от друга - атом водорода, алкил, арил или алкил, или R^8 и R^9 вместе могут образовывать алкиленовую цепочку, необязательно включающую атом кислорода или

азота, X - атом кислорода или серы или NOR-группа,

X¹ представляет собой атом кислорода или серы,

Y - атом кислорода или серы или сульфонил- или сульфинилгруппа,

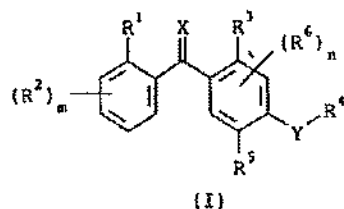
R - представляет собой атом водорода или необязательно замещенный алкил, арилалкил, арил или ацильный группу

Используемый в описании и формуле изобретения термин "бензофенон" включает оксимпроизводные бензофенона (X = NOR) бензотиофеноны (X = S) и дериватизированную кетонную форму бензофенона (X = O)

Данное изобретение предлагает также способы защиты урожая, производные бензофенона формулы 1а, обладающие фунгицидной активностью, и фунгицидные композиции, включающие по меньшей мере одно соединение формулы 1 или 1а и сельскохозяйственно-приемлемый носитель

Огромный урон наносится сельскому хозяйству в результате гибели и повреждения важных сельскохозяйственных и плодово-овощных культур, которые вызываются грибковым заражением. Стратегия борьбы с вредителями, полевая устойчивость и вирулентные штаммы входят в круг особой заботы со стороны специалистов в сельском хозяйстве в их борьбе с грибковыми заболеваниями. В частности агентами, которые продолжают представлять собой серьезную опасность для зерновых культур и фруктов, являются аскомицеты, вызывающие заболевания мучнистой росы. Кроме того, можно видеть, что применение различных фунгицидных агентов часто наносит фитотоксическое повреждение растению-хозяину.

Было установлено, что производные бензофенона формулы 1 являются высокоэффективными фунгицидами и особенно эффективны в борьбе с заболеваниями мучнистой росы, такими как настоящая мучнистая роса. Соединениями формулы 1, которые полезны для применения в способах борьбы с грибами, являются производные бензофенона, имеющие структуру



где X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, m и n принимают значения, описанные выше

Алкил, используемый в качестве заместителя или как часть других заместителей, таких как алкокси- или алкилтио-группа, может иметь прямую или разветвленную цепочку и содержать до восемнадцати, предпочтительно до 14, наиболее предпочтительно до 10 атомов углерода. Конкретными примерами алкильных радикалов являются метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил и т.д., а также их изомеры, такие как изопропил, изобутил, трет-бутил, изопентил и т.п. Низшие алкильные или алкоксигруппы содержат от 1 до 10 атомов углерода. Циклоалкильный фрагмент, используемый как заместитель или как часть других заместителей,

в общем случае содержит от 3 до 10, предпочтительно от 3 до 6 атомов углерода

Алкенильная или алкинильная группа в общем случае содержит от 2 до 6, предпочтительно от 2 до 4 звеньев цепи, например, этенил, пропенил, аллил, бутенил и т.п., что справедливо также для цепочек с более чем одной связью, такой как пентадиенил и т.п. Алкиленовая цепь обычно содержит от 1 до 5, предпочтительно от 1 до 4 атомов

Ацильную группу сначала получают удалением гидроксильной группы из карбоксильной группы и используют для введения формулы или необязательно замещенных алкилкарбонильной и арилкарбонильной групп

Атом галогена представляет собой атом фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно хлора. Предпочтительными галогеналкильными фрагментами являются дифторметил и трифторметил

Необязательно замещенные фрагменты могут быть незамещенными или содержать от одного до максимального химически возможного числа заместителей. Возможными заместителями могут быть любые из тех заместителей, что применяются на практике для получения биоцидных соединений, и/или видоизменения таких соединений для изменения их активности, персистентности, проникновения или любого другого свойства. Конкретными примерами таких заместителей являются галоген, в частности, фтор, хлор или бром, нитро-, цианогруппа, гидроксильная, карбоксильная, аминогруппа, алкил- или арилалкиламино, диалкиламино, циклоалкиламино, пиперидил, пиперидинил, морфолинил, карбамоил, арил- или бензилкарбамоил, моно- или диалкилкарбамоил, морфоинокарбонил, триалкилсиллил, алкил, алкенил, алкинил, алкокси, алкоксиалкил, алкоксиалкокси, циклоалкил, циклоалкокси, ацил, необязательно замещенный бензоил, бензоксазолил, алкоксикарбонил, необязательно замещенный пиперидил, фенокси или нафтил, фенил или фенил, содержащий один или более заместителей, выбранных из группы, включающий галоген, алкил, алкокси, алкоксиалкил, алкоксиалкокси, алкилтио, фенилтио, бензилтио, арилалкокси, гидроксил, карбоксил, карбалкокси, цианогруппу, необязательно замещенную аминогруппу, нитрогруппу, трифторметил, трифторметокси и т.п. Алкильный фрагмент таких необязательных заместителей может содержать от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно 1 или 2 атома углерода. Если замещенная группа, указанная здесь, содержит два или более заместителей, такие заместители могут быть как одинаковыми, так и разными. Производные бензофенона, соответствующие формуле 1 представляют собой масла, смолистые вещества или, подавляющем большинстве, твердые кристаллические вещества и обладают ценными фунгицидными свойствами. Например, они могут использоваться в сельском хозяйстве или смежных областях, таких как садоводство и виноградарство, для контроля фитопатогенных грибов, в частности, аскомицет, и возбудителей мучнистой росы, таких как *Bryopsis graminis*, *Podospaera leucotricha*, *Uncinula necator* и т.п. Указанные производные бензофенона обладают высокой фунгицидной активностью в широкой области концен-

траций и могут использоваться в сельском хозяйстве без вредного фитотоксического воздействия на полезные растения

Предпочтительными соединениями формулы 1 используемыми в способе данного изобретения, являются соединения, в которых R^1 представляет собой атом галогена или необязательно замещенную алкильную или алкоксигруппу, m равно 0 или принимает целые значения 1, 2, или 3, R^2 независимо представляет собой атом галогена или необязательно замещенную алкильную или алкоксигруппу, или R^1 и R^2 вместе образуют фрагмент $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, оксиалкиленокси, дифтороксиметиленокси или алкилен, R^3 представляет собой атом галогена, необязательно замещенный алкил, алкенил, алкилтио- или алкилсульфонильную группу, нитрогруппу или необязательно замещенную аминогруппу, R^5 представляет собой атом галогена, необязательно замещенный алкил, алкокси, алкенилокси, алкинилокси, циклоалкокси или алкилтио-группу, гидроксильную группу, триалкилсилилэри-группу или $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^7$, $-\text{OCH}(\text{R}^8)\text{C}(\text{O})\text{R}^7$, $-\text{OC}(\text{O})\text{NR}^8\text{R}^9$, $\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^7$, $-\text{OS}(\text{O})_2\text{R}^8$ или $-\text{OS}(\text{O})_2\text{NR}^8\text{R}^9$ группы, или R^4 и R^5 вместе образуют необязательно замещенную алкиленокси-цепочку, n равно 0 или 1, R^6 представляет собой необязательно замещенный алкил, алкенил, алкинил, алкилокси, алкенилокси, алкинилокси, циклоалкил или циклоалкоксигруппу или $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{10}$ группу, R^7 представляет собой атом галогена, алкильную или алкоксигруппу, X представляет собой атом кислорода или NOR группу, R является водородом или необязательно замещенной алкильной группой

Хороший контроль (подавление) фитопатогенных грибов получают при использовании фунгицидно эффективного количества соединения формулы 1, в котором R^1 представляет собой атом галогена или необязательно замещенный низший алкил, m принимает целые значения 1 или 3, R^2 независимо представляет собой атом галогена или необязательно замещенный низший алкил, R^3 представляет собой атом галогена, необязательно замещенную алкильную или алкенильную группу или необязательно замещенную аминогруппу, R^5 представляет собой необязательно замещенные алкил, алкокси, алкенилокси, алкинилокси, циклоалкокси или алкилтиогруппу, или R^4 и R^5 вместе могут образовывать необязательно замещенную алкиленокси-цепочку, n принимает значения 0 или 1, R^6 представляет собой необязательно замещенные алкил, алкенил, алкинил, алкокси, алкенилокси, алкинилокси, циклоалкил или циклоалкоксигруппу или $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{10}$ группу, R^7 представляет собой алкил или алкоксигруппу, X является атомом кислорода или группой NOR , Y является атомом кислорода, R является водородом или $\text{C}_1\text{-C}_4$ алкилом

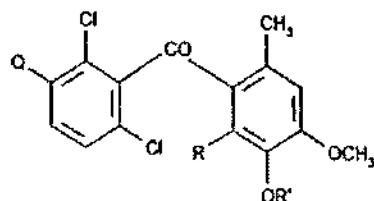
Особенно предпочтительными являются те соединения формулы 1, в которых R^1 представляет собой атом галогена или $\text{C}_1\text{-C}_4$ алкильную группу, R^2 независимо представляет собой атом галогена или необязательно замещенную $\text{C}_1\text{-C}_4$ алкильную группу, R^3 представляет собой атом галогена или необязательно замещенную $\text{C}_1\text{-C}_4$ алкильную группу, R^4 представляет собой необя-

зательно замещенную $\text{C}_1\text{-C}_4$ алкильную группу, R^5 представляет собой необязательно замещенные низший алкил, алкокси, алкенилокси, алкинилокси или циклоалкоксигруппу, R^6 представляет собой необязательно замещенные $\text{C}_1\text{-C}_4$ алкокси, алкенилокси, алкинилокси или циклоалкоксигруппу

Эффективный контроль фитопатогенных грибов может быть достигнут, например, при применении фунгицидно эффективного количества одного или более соединений из группы, включающей

2,3,5,6-тетраметил-4',5',6'-триметокси-2'-метилбензофенон,
2,6-дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенон-О-метилоксим,
2,6-дихлор-5'-трет-бутоксид-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
2,6-дихлор-5'-6'-ди-н-бутоксид-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
2'-аллилокси-2,6-дихлор-3'-4'-диметокси-6'-метилбензофенон,
2'-бензилокси-2,6-дихлор-3'-4'-диметокси-6'-метилбензофенон,
2'-бутоксид-2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метилбензофенон,
2'-циклогексилметокси-2,6-дихлор-3'-4'-диметокси-6'-метилбензофенон,
2'-бензоилметокси-2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метилбензофенон,
2'-циклопентилокси-2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метилбензофенон,
2,6-дихлор-2',3',4'-триметокси-6'-метилбензофенон,
2,6-дихлор-2'-этоксид-3',4'-диметокси-6'-метилбензофенон,
2,6-дихлор-2'-гептилокси-3',4'-диметокси-6'-метилбензофенон,
2,6-дихлор-2'-гексиллокси-3',4'-диметокси-6'-метилбензофенон,
2,6-дихлор-3',4'-диметокси-2'-(2-метоксиэтоксид)-6'-метилбензофенон,
2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метил-2'-(3-метилбутоксид)-бензофенон,
2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метил-2'-(проп-2-инилокси)-бензофенон,
2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метил-2'-пентилоксибензофенон,
2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метил-2'-пропоксибензофенон,
2,6-дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенон,
2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-(3-метилбутоксид)-бензофенон,
2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-(проп-2-инилокси)-бензофенон,
2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-(октилокси)бензофенон,
2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-(пентилокси)-бензофенон,
2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-пропоксибензофенон,
2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-триметилсиланилметоксибензофенон,
2,6-дихлор-5'-(1-этилпропоксид)-4'-метокси-2'-метилбензофенон,

2,6-дихлор-5'-дифторметокси-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
 2,6-дихлор-5'-этокси-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
 2,6-дихлор-5'-гептилокси-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
 2,6-дихлор-5'-гексилокси-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
 2,6-дихлор-5'-изобутокси-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
 2,6-дихлор-5'-изопропокси-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
 5'-бутокси-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
 5'-циклогексилметокси-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
 5'-циклогексилокси-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
 5'-циклопентилокси-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метилбензофенон,
 5'-циклопропилметокси-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метилбензофенон, или
 5'-децилокси-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метилбензофенон. Особенно полезными в качестве фунгицидов являются соединения формулы 1 В



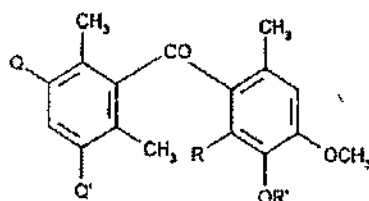
(I B)

где Q представляет собой атом водорода или хлора, R - атом водорода, C₃-C₈циклоалкоксигруппа или C₁-C₈-алкоксигруппа, необязательно содержащая один или более атомов фтора, или один заместитель из группы включающей фенил, фенокси, фенилтио или бензилоксигруппу, где фенильный фрагмент содержит заместитель из группы, включающей галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄алкокси, трифторметил или трифторметокси-группы, и R' представляет собой водород или C₁-C₁₀алкил, необязательно содержащий один или более заместителей из группы, включающей атомы галогенов, C₁-C₄алкокси-, фенил, фенокси- или фенилтиогруппу, где фенильный фрагмент может содержать заместитель из группы, включающей галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-алкокси-, трифторметил или трифторметокси-группу, при условии, что когда Q и R представляют собой водород, R' не должен быть метилом

Предпочтительными соединениями формулы 1 В являются соединения, где Q представляет собой атом водорода или хлора, R представляет собой атом водорода, C₅-C₇ циклоалкильную группу, C₁-C₆-алкоксигруппу, необязательно содержащую один или более атомов фтора, или один заместитель из группы, включающей фенил, фенокси, фенилтио или бензилокси-группу, где фенильный фрагмент может содержать заместитель из группы, включающей галоген, метил, ме-

токси-, трифторметил или трифторметокси-группу, R' представляет собой водород или C₁-C₈ алкил, необязательно содержащий заместитель из группы, включающей фтор, хлор, C₁-C₄-алкокси, фенил, фенокси- или фенилтио-группу, где фенильный фрагмент может содержать заместитель из группы, включающей фтор, хлор, бром, метил, метокси-, трифторметил или трифторметокси-группу

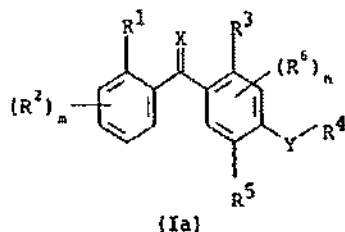
Также, особенно ценными соединениями являются соединения формулы 1 С



(I C)

где Q и Q' независимо представляют собой атом водорода или метильную группу, R представляет собой атом водорода, C₃-C₈-циклоалкильную группу или C₁-C₈-алкоксигруппу, необязательно содержащую один или более заместителей из группы, включающей фтор, фенил, фенокси-, фенилтио- или бензилокси-группу, где фенильный фрагмент может содержать один или более заместителей из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄ алкокси-, трифторметил или трифторметокси-группу, R' представляет собой водород или C₁-C₁₀-алкил, необязательно содержащий один или более заместителей из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкокси, фенил, фенокси или фенилтиогруппы, где фенильный фрагмент может содержать один или более заместителей из группы, включающей галоген, C₁-C₄ алкил, C₁-C₄-алкокси, трифторметильную или трифторметокси-группы

Предпочтительными соединениями формулы 1С являются соединения, в которых Q и Q' независимо представляют собой атом водорода или метильную группу, R представляет собой атом водорода, C₅-C₇-циклоалкоксигруппу или C₁-C₆-алкоксигруппу, необязательно содержащую один или более атомов фтора или заместители из группы, включающей фенильную, фенокси, фенилтио или бензилоксигруппу, где фенильный фрагмент может содержать заместитель из числа фтора, хлора, брома, метила, метокси, трифторметила или трифторметокси-группы, R' представляет собой водород или C₁-C₈алкил, необязательно содержащий один или более заместителей из числа фтора, хлора, C₁-C₄алкокси, фенила, фенокси или фенилтиогруппы, где фенильный фрагмент может содержать один или более заместителей из группы, включающей бром, метил, метокси, трифторметил или трифторметокси-группу. Данное изобретение относится также к новым производным бензофенона формулы 1а



где R^1 представляет собой атом галогена, необязательно замещенную алкильную группу или цианогруппу, m представляет собой целые числа 1, 2 или 4, R^2 независимо представляет собой атом галогена, необязательно замещенный алкил или алкоксигруппу или, когда R^1 и R^2 присоединяются к соседним атомам углерода, R^1 и R^2 вместе могут образовывать $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ или необязательно замещенную алкиленовую или оксиалкиленокси группу, R^3 представляет собой атом водорода или галогена, необязательно замещенный алкил, алкокси, алкенил, алкилтио, алкилсульфинил, алкилсульфонил, циано, карбокси, гидроксильную группу или необязательно замещенную аминогруппу, R^4 представляет собой необязательно замещенную алкильную или ацильную группу, R^5 представляет собой атом галогена, необязательно замещенный алкокси, алкенилокси, алкинилокси, алкилтио, циклоалкил, циклоалкилокси, триалкилсилилокси, $-\text{ONa}$, $-\text{OK}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^7$, $-\text{OCH}(\text{R}^8)\text{C}(\text{O})\text{R}^7$, $-\text{OC}(\text{O})\text{NR}^9$, $-\text{OS}(\text{O})_2\text{R}^8$ или $-\text{OS}(\text{O})_2\text{NR}^9$ — $\text{OP}(\text{X}^1)(\text{OR}^8)\text{OR}^9$, $-\text{OP}(\text{X}^1)(\text{R}^8)\text{R}^9$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^8$ или $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^8$ группу или R^4 и R^5 взятые вместе могут представлять собой необязательно замещенную алкиленовую или алкиленокси цепочку, n равно 0 или представляет собой целые числа 1 или 2, R^6 независимо представляет собой необязательно замещенную алкоксигруппу, гидроксильную группу или $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{10}$ группу, когда присоединяются к соседним атомам углерода, или R^5 и один R^6 могут объединяться и представлять собой $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ или необязательно замещенную оксиалкиленокси цепочку, R^7 представляет собой атом водорода или необязательно замещенную алкил, арил или алкокси-группу, R^8 , R^9 и R^{10} независимо представляют собой атом водорода или алкильную группу или R^8 и R^9 могут вместе образовывать алкиленовую цепочку, необязательно включающую атом кислорода или азота, X представляет собой атом кислорода, атом серы или NOR группу, X^1 представляет собой атом кислорода или серы, Y представляет собой атом кислорода или серы или сульфонильную или сульфинильную группу, R представляет собой атом водорода или необязательно замещенный алкил, аларкил, арил или ацильную группу, при условии, что когда X представляет собой атом кислорода или серы и

i) когда R^1 представляет собой атом галогена, тогда $(R^2)_m$ не должен представлять собой атом галогена или должен представлять собой не более чем одну алкильную или алкоксильную группу

(ii) когда R^1 представляет собой алкильную группу, тогда R^2 не должен представлять собой алкил,

(iii) когда m равно 1, тогда R^2 не должен представлять собой алкоксигруппу,

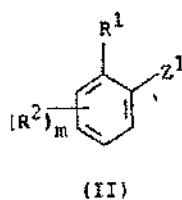
(iv) когда R^3 представляет собой алкенильную группу, тогда R^3 не может содержать в качестве заместителя алкокси- или ацильную группу,

(v) когда R^3 представляет собой галогеналкильную группу, тогда R^1 и R^2 не должны представлять собой галогеналкильную группу, и

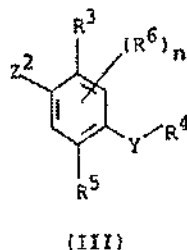
(vi) когда Y представляет собой атом кислорода, тогда R^3 и R^5 не должны представлять собой водород и n должно равняться 1 или 2

Соединения формулы 1 могут быть получены общеизвестными способами

Соединения, отвечающие формуле 1 (включая соединения формулы 1a), могут быть получены способом, который включает взаимодействие соединения формулы II



с соединением формулы III



где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Y , m и n принимают значения, определенные ранее, один из Z^1 и Z^2 представляет собой атом водорода, а другой представляет собой группу COCl , или один представляет собой группу галогенида магния MgHal , в которой Hal представляет собой атом галогена, предпочтительно брома или йода, а другой представляет собой альдегидную, нитрильную группу или группу COCl , в двух последних случаях с последующим окислением или гидролизом, соответственно, и необязательно с последующей дериватизацией

Исходные вещества формул II и III являются продуктами, и могут быть получены в соответствии с известными способами или согласно общепринятой практике их получения. Заместители от R^1 до R^9 , которые не совместимы с выбранными условиями реакции, могут вводиться после образования структуры бензофенона. Они могут получаться известными способами такими, как последовательное получение производного, замещение соответствующей группы или расщепление подходящей защитной группы

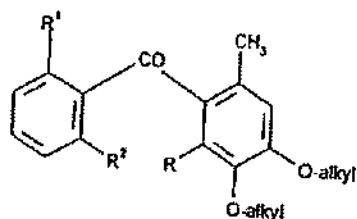
В том случае, когда один из Z^1 и Z^2 является водородом, а другой представляет собой COCl , таким способом является реакция Фриделя-Крафтса, которую проводят в присутствии катализатора — кислоты Льюиса по хорошо известным методикам. Подходящими катализаторами являются FeCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiCl_4 , SbCl_5 и BF_3 , которые могут присутствовать в молярном эквивалентном количестве (в пересчете на ацилхлорид).

рид) Однако можно использовать меньшие количества катализатора при повышенных температурах, приемлемо - до температур кипения, причем предпочтительными катализаторами при этих условиях являются FeCl_3 , I_2 , ZnCl_2 , железо, медь, сильные сульфоновые кислоты такие, как $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$, и кислотные ионно-обменные смолы такие, как Amberlyst 15 и Nafion. Предпочтительным катализатором является FeCl_3 в молярном отношении от 0,001 до 0,2 при температуре приблизительно от 50 до 180°C. Реакция может проводиться в растворителе, который в условиях реакции является инертным, например, в этилене или метиленхлориде, бензоле, октане, декане, в смеси растворителей или в отсутствии растворителя, при этом удобно использовать избыток одного из реагирующих веществ, например в интервале от 1:5 до 5:1. В том случае, когда в качестве катализатора используется AlCl_3 , предпочтительное молярное соотношение имеет значение в интервале от 0,5 до 2, подходящими растворителями являются метиленхлорид или этиленхлорид и в общем случае используется температура в интервале от -10 до -70°C. Если в исходном соединении R_3 является метилом, а R_6 или один R_6 представляет собой 5-алкокси-группу (формула III), то для получения 6-гидроксипроизводного осуществляют расщепление эфирной группы, и полученное то производное может далее преобразовываться с получением соответствующих новых производных согласно известным способам.

Если соединение формулы II представляет собой 2,6-дихлорбензоилхлорид, а соединение формулы III представляет собой 1,2,3-триалкокси-5-алкилбензол, для получения различных продуктов (в зависимости от условий проведения реакции) может использоваться реакция Фриделя-Крафтва с AlCl_3 . В случае, когда молярное количество хлорида алюминия находится в интервале от 0,5 до 2, температура равна приблизительно от 0 до 25°C и в качестве растворителя используется метилен или этилен, расщепление эфирной группы имеет место в шестом положении (орто-положение) соединения формулы I в течение интервала времени, составляющего приблизительно от 1 до 20 часов, при более высокой температуре (около 40°C) и в большем времени реагирования (приблизительно от 2 до 24 часов), расщепление эфирной группы может также осуществляться и в 5-(мета)-положении.

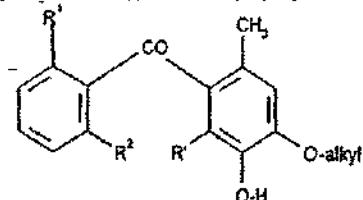
При необходимости, описанный ниже процесс может осуществляться с использованием других исходных веществ.

При использовании в качестве исходного, соединения формулы



(VIII)

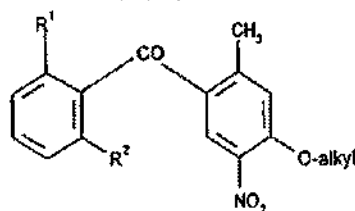
где R^1 , R^2 предпочтительно представляют собой хлор, метил, R представляет собой водород или О-алкил, и алкил предпочтительно представляет собой метил, расщепление эфирной группы при температуре в интервале приблизительно от 50 до 100°C с HBr /уксусной кислотой приводит к получению соединений формулы



(IX)

где R' представляет собой H или OH.

При использовании в качестве исходного соединения формулы



(X)

где R^1 и R^2 принимают значения, определенные ранее, расщепление О-алкильной группы может осуществляться с использованием AlCl_3 (0,5 - 2 моля) в инертном растворителе, таком, как метиленхлорид, при температуре около 20 - 50°C, в результате образуется соответствующее ОН-производное.

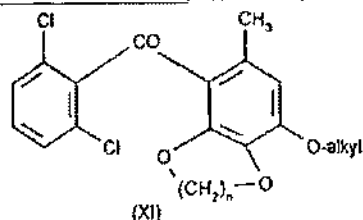
Алкилирование соединений формулы VIII, IX или продукта эфирного расщепления, полученного из X, может выполняться в соответствии с обычно используемыми способами.

Соединения формулы IX, где R' является водородом, может быть подвергнуто реакции с алкилгалогенидом (в котором алкильный фрагмент может быть замещенным) в низшем спирте в присутствии основного соединения такого, как карбонат калия, при повышенных температурах (например 60 - 150°C). В том случае, когда гидроксильные группы находятся в других положениях (как в соединении VIII, $\text{R}' = \text{OH}$ или продукте реакции, полученном из X) необходимо получить соль металла посредством взаимодействия гидрокси-соединения с, например, хлоридом калия. Затем соль используют в реакции с необязательно замещенным алкилгалогенидом в полярном растворителе (например, в диметилформамиде) в отсутствие воды.

Диалкилирование соединений формулы IX, где R' представляет собой OH, с такими же необязательно замещенными алкильными группами может осуществляться с использованием в качестве исходного материала соответствующей двойной соли щелочного металла, предпочтительно ди-натриевой соли, которая может быть получена из ди-гидрокси-соединения и гидроксида натрия в инертном растворителе (например, тетрагидрофуране), затем на соль действуют избыток

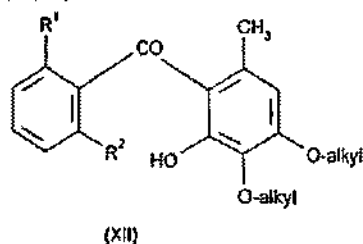
ком необязательно замещенного алкилгалогенида при температуре в интервале приблизительно от 80 до 120°C в инертном полярном растворителе (например диметилформамиде)

Диалкилирование дигалоген-производного соединения формулы Hal - (CH₂)_n - Hal (Hal = Cl, Br или I, n = от 1 до 4) приводит к циклизации (соединение XI, n как определено ранее)



Взаимодействие дигидрокси-соединения IX (R' = OH) с дигалогенпроизводным проводят в присутствии избытка карбоната калия и оксида меди в качестве катализатора при температурах в интервале приблизительно от 10 до 50°C, предпочтительно при комнатной температуре

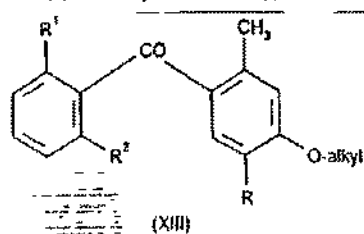
Для получения ацилированных соединений соответствующее гидрокси соединение, например, формулы XII



где R¹ и R² представляют собой хлор или метил, в форме его соли (например, калиевой соли), подвергают взаимодействию в инертном полярном растворителе таком, как диметилформамид, с необязательно замещенным хлоридом кислоты при температуре в интервале приблизительно от 10 до 50°C

Ацилирование соединений формулы IX (R' = H) может быть проведено посредством нагревания этого соединения с ангидридом кислоты в присутствии или без инертного растворителя при температурах в интервале приблизительно от 80 до 120°C

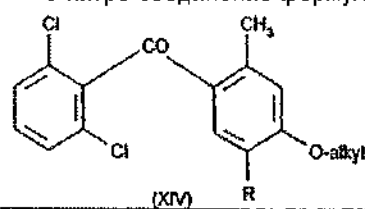
Для получения соединений формулы XIII



где R представляет собой трет-бутоксигруппу, R¹ и R² принимают значения, указанные ранее, но предпочтительно представляют собой Cl, соответствующее гидрокси-соединение (XIII, R = OH) растворяют в инертном растворителе, раствор охлаждают до приблизительно - 70°C, и после добавления каталитического количества трифторметансульфоновой кислоты через реакционную смесь в течение периода, составляющего от 2

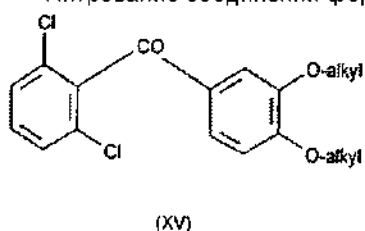
до 6, пропускают 2-метилпропен. После нейтрализации кислоты образующееся трет-бутоксипроизводное может быть выделено известными способами

5-нитро-соединение формулы XIV



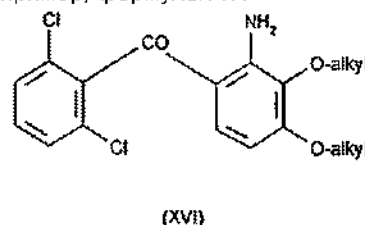
(R = NO₂) может быть получено нитрованием соответствующего соединения, незамещенного в положении 5 (R = H), концентрированной (65%) азотной кислотой при температуре в интервале от 50 до 100°C

Нитрование соединений формулы XV



во второе положение может быть выполнено с использованием концентрированной (65%) азотной кислоты при температуре в интервале приблизительно от 30 до 60°C

Образующиеся или полученные другим способом нитро-соединения могут быть восстановлены до соответствующих амино-соединений, например, формулы XVI



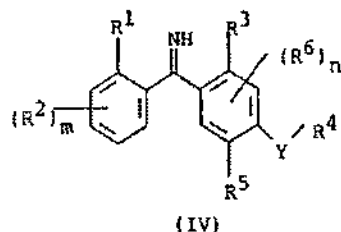
с избытком порошкообразного железа в смеси воды с уксусной кислотой в соотношении 50/1 при повышенной температуре (от 60 до 100°C)

Взаимодействие соединений, содержащих аминогруппу, с избытком муравьиной кислоты при температуре кипения приводит к формилированию аминогруппы

Соединения формулы XIV (R = H) могут быть бромированы в положении 5 при добавлении по каплям к раствору этого соединения в трихлорметане эквимолярного количества брома (например, в трихлорметане) при температуре от 10 до 30°C

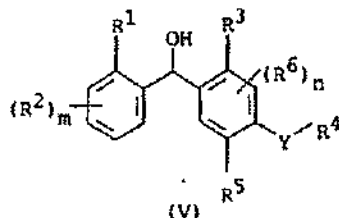
Бензофенотионы (I, X = S) могут быть получены из соответствующих бензофенонов при нагревании их с пентасульфидом фосфора в инертном растворителе до температуры кипения в течение периода времени, составляющего от 2 до 10 часов

При взаимодействии галогенида магния с нитрилом, т.е. группа Z¹ или Z² формулы II, III) представляет собой CN, непосредственным продуктом реакции является имин формулы IV



Этот продукт посредством кислотного гидролиза легко превращают в нужные производные бензофенона формулы 1, где X представляет собой атом кислорода, причем в качестве минеральных кислот можно использовать такие кислоты, как соляная или серная

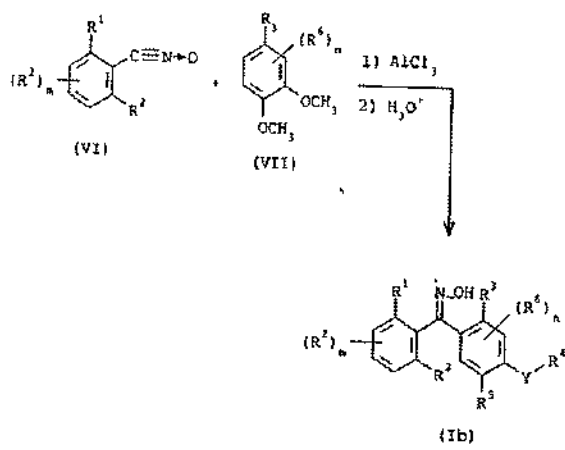
В том случае, когда галогенид магния реагирует с альдегидом, т.е. группа Z¹ или Z² представляет собой группу CHO, непосредственным продуктом реакции является четвертичный спирт формулы V



Промежуточный продукт формулы V легко превращают в нужные производные бензофенона формулы 1, где X - представляет собой атом кислорода, при помощи окисления, при этом приемлемо использование производных, содержащих Mn (IV), Mn (VII), Ce (IV) или Cr (VI), азотной кислоты или кислорода в присутствии катализатора

Некоторые оксим-производные формулы 1 могут быть получены взаимодействием соответственно замещенного нитрилоксида формулы VI с подходящим О-диметоксибензолом формулы VII в присутствии хлорида алюминия и в инертном растворителе для образования промежуточного продукта с последующим гидролизом этого промежуточного продукта в водном растворе кислоты для получения нужных продуктов - соединений формулы 1b. Этот способ показан на схеме 1

Схема 1



Для соединений формулы 1b заместители R¹, R², R³, R⁶ и n принимают значения, определенные ранее для формулы 1 и 1a, m равно 0 или принимает значение целых чисел 1, 2, 3. Оксими формулы 1b могут быть О-алкилированы или О-ацилированы с использованием общеизвестных способов алкилирования и ацилирования

Заместители, содержащиеся в бензофенонах, полученных в соответствии с данным изобретением, могут далее подвергаться различным превращениям таким, как реакция гидрирования, ацилирования, расщепление эфирных мостиков, алкилирование или нитрование

Соединения формулы 1a данного изобретения являются превосходными фунгицидами, особенно для контроля фитопатогенных грибов в сельском хозяйстве или смежных областях. Они полезны для контроля заболеваний мучнистой росы, особенно *Erysiphe graminis*, *Podosphaera leucotricha* или *Uncinula necator*. Благодаря хорошей устойчивости растений к данным соединениям, они могут применяться на всех культурных растениях, где нежелательно заражение грибами, которые могут быть уничтожены, например, на зерновых злаках, на яблонях, на винограде. Характерной особенностью данного изобретения является отсутствие фитотоксического воздействия на целевую сельскохозяйственную культуру при использовании фунгицидно-эффективных доз

Данное изобретение относится также к фунгицидной композиции, которая включает соединение формулы 1 или 1a, которые описаны выше, и сельскохозяйственно-приемлемый носитель. Указанная композиция может содержать одно или более соединений данного изобретения. Предпочтительно по меньшей мере один из носителей в композиции согласован данному изобретению является поверхностно-активным агентом. Например, композиция может содержать по меньшей мере два носителя, из которых по меньшей мере один является поверхностно-активным агентом

Соединения, соответствующие формуле 1 или формуле 1a, могут применяться в виде технического продукта, однако указанные соединения предпочтительно применяют в виде композиции, включающей помимо соединений формулы 1 или 1a адъюванты и вспомогательные вещества, которые широко известны и используются в композициях. Указанные композиции выпускаются в виде эмульсионных концентратов, растворов, которые могут распыляться сразу или разбавляться непосредственно перед применением, разбавленных эмульсий, смачивающих порошков, растворимых порошков, дустов, гранул, микрокапсулированных препаратов. Методы изготовления этих композиций достаточно хорошо известны. Способ применения, такой как опрыскивание, распыление, диспергирование, опудривание, может выбираться, как и композиции, в зависимости от объектов, где требуется применение, и условий применения

Соединения формулы 1 или формулы 1a могут быть введены в композицию или применяться либо отдельно, либо в смеси с одним или более пестицидами или регуляторами роста растений. Пестициды, которые могут использоваться в сме-

си, могут быть гербицидами, инсектицидами или другими фунгицидами или их комбинациями. В том случае, когда соединения формулы 1 или формулы 1а применяются в смеси с другим пестицидом или пестицидами, они могут быть применены одновременно или последовательно. Фунгицидами, которые могут использоваться в смеси с соединениями формулы 1 являются 4,6-динитро-о-крезол, беналаксил, беномип, каптафол, каптан, карбендазим, хлорталонил, медь, цимоксанил (сумохапил), дихлорфлуанид, дихлон, дифенокназол (difenconazole), диметоморф (dimethomorph), диникозол (diniconazole), динокап (dinocap), дитианон, фенпиклонил (fenpiclone), фенпропиоморф (fenpropimorph), гимаксазол (hymexazol), имазапил (imazalil), ипродион (iprodion), изопроотиоплан (isoprothioplan), касугамицин (kasugamycin), манкоцеб, мепронил, оксид ртути, оксидиксил, оксолиновая кислота, пенконазол, пропинеб, прониноб, пирифенокс (pyrifenoxy), тиабендазол, тирам, толкофос-метил, триадимефон, трифлумизол, трифорин валидамицин А (triforin validomycin A), винклозолин (vinclozolin), цинеб, цирам и т.п.

Фунгицидные композиции данного изобретения могут быть получены с помощью широко известных методов, например, при интенсивном смешивании и/или измельчении активных ингредиентов с другими веществами такими, как наполнители, растворители, твердые носители и необязательно поверхностно-активные вещества (тензиды).

В качестве растворителей могут использоваться ароматические углеводороды, предпочтительно фракции с C_8 по C_{12} , например, ксилол или ксилоловые смеси, замещенные нафталины, эфиры фталевой кислоты такие, как дибутил- и диоктилфталат, алифатические углеводороды, например, циклогексан или парафины, спирты и гликоли, а также их простые и сложные эфиры, например, этанол, моно- и диэтиловый эфир этиленгликоля, кетоны такие, как циклогексанон, высокополярные растворители такие, как N-метил-2-пирролидон, диметилсульфоксид, алкилформамиды, эпоксициклические растительные масла, например, эпоксициклическое кокосовое или соевое масло, вода.

В качестве твердых носителей для дустов или диспергируемых порошков, могут использоваться минеральные наполнители такие, как кальцит, тальк, каолин, монтмориллонит, аттапулгит. Физические свойства могут быть улучшены добавлением тонко-диспергированного силикагеля или тонко диспергированных полимеров.

В качестве носителей для гранулированных препаратов может использоваться пористый материал, например, пемза, толченый кирпич, сепиолит, бентонит, в качестве несорбционных носителей могут использоваться кальцит или песок. Кроме указанных веществ, может использоваться большое количество предварительно гранулированных неорганических и органических материалов таких, как доломит или измельченные остатки растений (древесная стружка).

В качестве подходящих поверхностно-активных веществ могут использоваться неионогенные, анионные или катионные ПАВ с хорошими

диспергирующими, эмульгирующими и смачивающими свойствами в зависимости от природы бензофенонового производного, которое необходимо ввести в композицию. ПАВ могут также представлять собой смесь нескольких ПАВ.

Подходящими ПАВ могут быть так называемые водорастворимые мыла, а также водорастворимые синтетические поверхностно-активные вещества. Мыла обычно являются солями щелочных, щелочно-земельных металлов, а также необязательно замещенных солей аммония и высших жирных кислот (C_{10} - C_{20}), например, натриевая или калиевая соли олеиновой или стеариновой кислот или смеси натуральных жирных кислот, которые получают, например, из кокосового масла или таллового масла. Однако предпочтительно использовать так называемые синтетические ПАВ такие как жирные сульфонаты, жирные сульфаты, сульфонируемые бензимидазольные производные или алкиларилсульфонаты. Жирные сульфаты или жирные сульфонаты обычно используют в виде солей щелочных, щелочно-земельных металлов или необязательно замещенных солей аммония, и как правило они включают алкильные фрагменты с 8 - 22 атомами углерода, поэтому алкил означает также алкильный фрагмент ацильных остатков, такие как натриевая или кальциевая соль лигнинсульфоновой кислоты, додецилат серной кислоты или смесь жирных спиртов, полученных из натуральных жирных кислот. К ним относятся также соли эфиров серной кислоты, сульфоновых кислот и аддукты жирных спиртов и этиленоксида. Сульфированные производные бензимидазола предпочтительно содержат 2 остатка сульфокислоты и остаток жирной кислоты с 8 - 22 атомами углерода. Алкиларилсульфонатами являются, например, натриевые, кальциевые или триэтиламмонийные соли додецилбензолсульфоновой кислоты, дибутилнафталинсульфоновой кислоты или продукта конденсирования нафталинсульфоновой кислоты и формальдегида. Кроме этого могут использоваться фосфаты такие, как соли эфирного аддукта п-нонилфенол-4-14-этиленоксида фосфорной кислоты или фосфолипиды.

Неионными ПАВ предпочтительно являются полигликольэфирные производные алифатических и циклоалифатических спиртов, насыщенных или ненасыщенных жирных кислот и алкилфенолов, которые включают от 2 до 10 гликольных эфирных групп и от 8 до 20 атомов углерода в (алифатической) углеводородном остатке и от 6 до 18 атомов углерода в алкильном остатке алкилфенолов. Другими подходящими неионными ПАВ являются водорастворимые 20 - 250 этиленгликольные эфирные группы, содержащие полиаддукты этиленоксида и полипропиленгликоля, этилендиаминополипропиленгликоля и алкилполипропиленгликоля с 1 - 10 атомами углерода в алкильном фрагменте. Эти вещества обычно содержат от 1 до 5 этиленгликольных единиц на пропиленгликольную единицу. Примерами неионных ПАВ являются нонилфенолполиэтоксиэтанола, полигликолевый эфир касторового масла, полиаддукты этиленоксида и полипропилена, трибутилфеноксиполиэтоксиэтанола, поли-

этиленгликоль, октилфеноксиполиэтоксизанол. Кроме того могут использоваться эфиры жирных кислот полиоксиэтилен-сорбитан такие, как полиоксиэтиленсорбитантриопеат.

Катионными поверхностно-активными веществами предпочтительно являются четвертичные аммониевые соли, содержащие по меньшей мере один алкильный остаток с 8 - 22 атомами углерода и, кроме того, низшие необязательно галогенированные алкильные, бензильные или гидроксиалкильные остатки. Соли предпочтительно являются галогенидами, метилсульфатами или алкилсульфатами, например, стеарилтриметил хлорид аммония или бензил-бис-(2-хлорэтил)этил бромид аммония.

Перечень поверхностно-активных веществ, которые обычно используются для композиций, аналогичных композициям данного изобретения приведен в следующих публикациях.

"McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgeurood, NJ, USA 1981,

H. Stache, "Tensid-Faschentuch", 2nd ed., C. Hanser, Munich, Vienna, 1981,

M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I - III, Chemical Publishing Co., New York, NJ, USA 1980 - 1981.

Пестицидные композиции данного изобретения могут содержать от 0,1% до 95%, предпочтительно от 0,1% до 80% по меньшей мере одного соединения формулы 1 или 1а, от 1% до 99,9% твердого или жидкого адьюванта и от 0% до 25%, предпочтительно от 0,1% до 25% поверхностно-активного вещества.

Примерами композиций данного изобретения являются

Эмульсионные Концентраты

Активный ингредиент от 1% до 20%, предпочтительно от 5% до 10%,

Поверхностно-активное вещество от 5% до 30%, предпочтительно от 10% до 20%,

Жидкий носитель от 50% до 94%, предпочтительно от 70% до 85%

Суспензионные концентраты

Активный ингредиент от 5% до 75%, предпочтительно от 10% до 50%

Вода от 94% до 24%, предпочтительно от 88% до 30%

Поверхностно-активное вещество от 1% до 40%, предпочтительно от 2% до 30%

Смачиваемые порошки

Активный ингредиент от 0,5% до 90%, предпочтительно от 1% до 80%

Поверхностно-активное вещество от 0,5% до 20%, предпочтительно от 1% до 15%

Твердый носитель от 5 до 95%, предпочтительно от 15% до 90%

Дусты

Активный ингредиент от 0,1% до 10%, предпочтительно от 0,1% до 1%

Твердый носитель от 99,9% до 90%, предпочтительно от 99,9% до 99%

Гранулированные препараты

Активный ингредиент от 0,5 до 30%, предпочтительно от 3% до 15%

Твердый носитель от 99,5 до 70%, предпочтительно от 97% до 85%

Предпочтительно композиции находятся в концентрированной форме, а пользователь их разбавляет перед применением. Обычно композиции разбавляют до концентрации 0,001% а и Обычные дозы внесения 0,01 - 10кг а и /га

Указанные композиции могут также включать другие вспомогательные вещества такие, как стабилизаторы, пеногасители, контролирующие вязкость агенты, загустители, адгезивы, удобрения или другие активные ингредиенты для получения специфических эффектов.

Далее приводятся примеры, которые только иллюстрируют, но не ограничивают область данного изобретения и основные принципы данного изобретения. В самом деле, различные модификации изобретений в дополнение к показанным и описанным, станут очевидными для квалифицированного специалиста из приведенных далее примеров и приведенного выше описания. Такие модификации также охватываются областью данного изобретения и формулой изобретения. Термины ПМР, МС и ИК, используемые в данных ниже примерах, означают протонно-магнитный резонанс, масс-спектроскопию и инфракрасный спектр соответственно.

ПРИМЕР 1

2,6-Дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенон

(Соединение I)

($R^1 = Cl$, $R^2 = 6-Cl$, $R^3 = CH_3$, $R^4 = CH_3$, $R^5 = OCH_3$, $X = O$, $Y = O$, $m = 1$, $n = O$)

Смесь 4-метилвератрола (76,6г, 500ммоль), 2,6-дихлорбензоилхлорида (120,4г, 575ммоль) и хлорида железа (III) (0,5г) нагревают при перемешивании. Реакция начинается при температуре 90°C, показателем чего является образование хлористого водорода, при этом основная реакция завершается по истечении 10 минут при температуре 95°C. Реакционную смесь перемешивают еще 30 минут при температуре 100°C, затем охлаждают до 65°C. После добавления метанола (350мл) начинается кристаллизация соединения 1. К смеси при температуре 40°C медленно добавляют смесь вода/метанол (1:1 объем-объем, 300мл), а затем охлаждают до комнатной температуры и перемешивают в течение 30 минут. Твердое вещество выделяют фильтрованием под вакуумом, трижды промывают смесью метанол/вода (3:1 объем/объем, 3x100мл) и сушат, в результате получают 148,6г продукта в виде бесцветных кристаллов (91,4% выход), т.пл. 101,5°C.

Получение производных бензофенона

А) 2,6-Дихлор-4',5'-диметокси-2'-нитробензофенон

(Соединение 2)

($R^1 = Cl$, $R^2 = 6-Cl$, $R^3 = NO_2$, $R^4 = CH_3$, $R^5 = OCH_3$, $X = O$, $Y = O$, $m = 1$, $n = O$)

Порцию

2,6-дихлор-3',4'-диметоксибензофенона (6,22г, 20ммоль), полученного способом, аналогичным приведенному в примере 1, добавляют в течение 15 минут к азотной кислоте (65%, 40мл), нагретой до 40°C. Прозрачный раствор перемешивают в течение 10 минут при температуре 40°C, а затем в течение 1

часа при комнатной температуре. Реакционную смесь выливают в воду, после чего образуется медленно отвердевающее масло. Этот продукт растворяют в небольшом количестве N,N-диметилформамида при нагревании, затем добавляют метанол, смесь охлаждают и фильтруют, в результате получают 5,57г (выход 78%) соединения 2 в виде твердого кристаллического вещества желтого цвета, т.пл. 143°C.

В) 2'-Амино-2,6-дихлор-4',5'-диметоксибензофенон

(Соединение 3)

($R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = 6\text{-Cl}$, $R^3 = \text{NH}_2$, $R^4 = \text{CH}_3$, $R^5 = \text{OCH}_3$, $X = \text{O}$, $Y = \text{O}$, $m = 1$, $n = 0$)

Порцию 2,6-дихлор-3',4'-диметокси-2'-нитробензофенона (соединение 2, 3,56г, 10ммоль) в течение 15 добавляют к смеси воды (50мл), ледяной уксусной кислоты (1мл) и порошкообразного железа (3,30г, 60ммоль), которая нагрета до 70°C. Реакционную смесь перемешивают при температуре 95°C еще 3 часа. После охлаждения к смеси добавляют толуол (50мл) и образующийся твердый осадок выделяют фильтрованием под вакуумом. Осадок на фильтре промывают толуолом. Фильтрат и промывной раствор соединяют и промывают водой, сушат и вносят в колонку флэш-хроматографии (силикагель, 50г). Колонку последовательно элюируют толуолом, и затем толуолом, содержащим 1%, 2%, 5% и 10% ацетона (по 250мл). Фракцию, элюированную 10%-ным раствором ацетона в толуоле упаривают под вакуумом до конечного объема 10мл, в результате чего соединение 3 кристаллизуется в виде желтых кристаллов. Получают 1,61г продукта (выход 49%), т.пл. 181°C.

С) 2,6-Дихлор-4',5'-диметокси-2'-формиламино-бензофенон

(Соединение 4)

($R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = 6\text{-Cl}$, $R^3 = \text{NHCHO}$, $R^4 = \text{CH}_3$, $R^5 = \text{OCH}_3$, $X = \text{O}$, $Y = \text{O}$, $m = 1$, $n = 0$)

Смесь 2'-амино-2,6-дихлор-4',5'-диметоксибензофенона (соединение 3, 0,82г, 2,5ммоль) и муравьиной кислоты (30мл) нагревают до температуры кипения и кипятят в течение 24 часов, после чего упаривают под вакуумом. Остаток растворяют в небольшом количестве толуола. После добавления циклогексана соединение 4 кристаллизуется, в результате получают 0,64г соединения 4 в виде бесцветного кристаллического вещества (выход 72%), т.пл. 152°C.

Д) 2,6-Дихлор-5'-гидрокси-4'-метокси-2'-метилбензофенон

(Соединение 5)

($R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = 6\text{-Cl}$, $R^3 = \text{CH}_3$, $R^4 = \text{CH}_3$, $R^5 = \text{OH}$, $X = \text{O}$, $Y = \text{O}$, $m = 1$, $n = 0$)

Смесь 2,6-дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенона (соединение 1, 2,5г, 7,7ммоль), раствора бромистого водорода в уксусной кислоте (33%, 10мл) и ледяной уксусной кислоты (10мл) перемешивают в течение полутора часов при температуре 75°C, затем выливают в воду (100мл) и экстрагируют дихлорметаном (2x50мл). Экстракты соединяют, сушат и упаривают под вакуумом. Образующееся масло вносят в верхнюю часть колонки для быстрой хроматографии (силикагель, 30г). Элюируют толуолом и сме-

сью толуол/ацетон (9/1) (по 500мл). Фракции, содержащие продукт с $R = 0,54$ (силикагель, толуол/ацетон, 9/1), соединяют, растворитель упаривают под вакуумом до конечного объема смеси 20мл. После этого раствор экстрагируют три раза водным раствором гидроксида натрия (2N, 2x30мл). Водный слой подкисляют соляной кислотой (6M), выделившийся осадок фильтруют под вакуумом и сушат, в результате получают 1,1г (выход 45,9%) соединения 5 в виде бесцветного кристаллического вещества, т.пл. 152°C.

Е) 2,6-Дихлор-4'-метокси-2'-метил-5-н-пропоксибензофенон

(Соединение 6)

($R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = 6\text{-Cl}$, $R^3 = \text{CH}_3$, $R^4 = \text{CH}_3$, $R^5 = \text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$, $X = \text{O}$, $Y = \text{O}$, $m = 1$, $n = 0$)

Смесь 2,6-дихлор-5'-гидрокси-4'-метокси-2'-метилбензофенона (соединение 5, 1,0г, 3,3ммоль), н-пропилбромида (0,5г, 4ммоль), карбоната калия (2,8г, 20ммоль) и этанола (10мл) перемешивают в течение 6 часов при температуре 80°C, фильтруют и фильтрат упаривают под вакуумом. Остаток подвергают очистке методом быстрой хроматографии в колонке для быстрой хроматографии (силикагель (30г), элюирование толуолом (750мл)). В результате получают 800мг (70,7% выход) соединения 6 в виде коричневого масла, которое медленно кристаллизуется (т.пл. 73 - 75°C).

Ф) 2,6-Дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофентиион

(Соединение 7)

($R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = 6\text{-Cl}$, $R^3 = \text{CH}_3$, $R^4 = \text{O}-\text{CH}_3$, $R^5 = \text{OCH}_3$, $X = \text{S}$, $Y = \text{O}$, $m = 1$, $n = 0$)

Смесь 2,6-дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенона (соединение 1, 3,25г, 10,0ммоль), пентасульфида фосфора (2,22г, 10,0ммоль) и толуола (50мл) перемешивают при температуре 110°C в течение 5 часов, затем обрабатывают п-диоксаном и перемешивают еще 24 часа при температуре 100°C. Супернатант отделяют от черных дегтеобразных продуктов реакции, добавляют силикагель (15г) и растворитель отгоняют под вакуумом. Силикагель с продуктами реакции помещают в верхнюю часть колонки для мгновенной (флэш) хроматографии, которая заполнена силикагелем (100г). Колонку последовательно элюируют смесью петролейный эфир/ацетон (98/2, объем/объем) и смесью петролейный эфир/ацетон (95/5, объем/объем, 750мл), в результате получают 40мг (выход 1,2%) соединения 7 в виде темно-зеленого масла. После этого масло растирают в порошок и трижды обрабатывают циклогексаном, в результате получают продукт в виде твердого вещества с т.пл. 142°C.

ПРИМЕР 3

Используя по существу методики, описанные в примерах 1 и 2, и применяя стандартные последовательности превращений, получают соединения, приведенные в таблице 1.

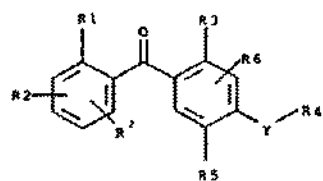


Таблица 1

Соед No	R ¹	R ²	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Y	T пл, °C
8	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	O	87
9	Cl	6-Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	O	106
10	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	Cl	H	O	168
11	Cl	6-Cl	3-NO ₂	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	масло
12	Br	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	69 - 71
13	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC(O)C ₂ H ₅	H	O	142 - 145
14	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	89
15	I	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	66 - 68
16	Cl	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	58
17	Cl	6-CH ₃	H	F	CH ₃	OCH ₃	H	O	95
18	(CH=CH) ₂	6-Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	
19	I	3-I	5-I	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	масло
20	Br	5-Br	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	масло
21	Cl	4-NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	126 - 128
22	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	H	S	105
23	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2-OCH ₃	O	92
24	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O	H	O	142
25	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	I	H	O	
26	Br	5-OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	oil
27	Cl	5-Br	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	94 - 96
28	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC(O)CH-(CH ₃) ₂	H	O	132 - 135
29	Cl	5-Cl	6-OCH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	масло
30	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	Cl	H	O	
31	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	H	O	126 - 128
32	CF ₃	5-CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	98 - 101
33	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	3-OCH ₃	O	100 - 125
34	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC(O)C-(CH ₃) ₃	H	O	167
35	Cl	6-Cl	H	CH ₃	H	OH	H	O	201 - 203
36	Cl	6-Cl	H	SCH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	185
37	Cl	6-Cl	H	S(O ₂)CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	163
38	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	O	78
39	Cl	6-Cl	H	S(O)CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	178
40	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H	O	Oil
41	Cl	3-Cl	5-Cl	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	99 - 101
42	Cl	6-Cl	H	CH ₃	(CH ₂) ₂ O	OCHF ₂	H	O	Масло
43	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CHF ₂	OCHF ₂	H	O	65 - 68
44	CF ₃	6-CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	105 - 107
45	Cl	6-Cl	H	CH=CH ₂	CH ₃	OCH ₃	H	O	
46	I	6-F	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	
47	Cl	3-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	O	97
48	Cl	6-Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	O	77
49	Cl	6-Cl	H	CH=CH-CN	CH ₃	OCH ₃	H	O	

50	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	3-Br	O	86
51	Cl	4-Cl	5-Cl	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	160
52	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉ -t	H	O	124
53	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉ -n	H	O	51
54	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉ -l	H	O	масло
55	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	S	
56	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅	H	O	119 - 121
57	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC ₅ H ₁₁ -n	H	O	46 - 48
58	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC ₃ H ₇ -l	H	O	
59	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2-OH	O	161
60	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ C(O)-OC ₂ H ₅	H	O	105 - 108
61	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	2-OCH ₃	O	135
62	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2-OC ₂ H ₅	O	72
63	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	Cl	H	O	
64	Cl	4-Cl	6-Cl	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	108 - 109
65	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	Br	H	S	
66	F	6-F	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	75 - 77
67	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	масло
68	Cl	4-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	
69	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	135 - 138
70	Cl	6-Cl	H	CF ₃	CH ₃	Br	H	O	
71	Cl	5-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	100 - 102
72	Cl	6-Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	H	O	
73	Cl	3-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	
74	Cl	6-Cl	H	CN	CH ₃	OCH ₃	H	O	120
75	F	6-CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	oil
76	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CN	H	O	127
77	Cl	6-F	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	72 - 73
78	Cl	6-Cl	H	I	CH ₃	OCH ₃	H	O	101
79	Cl	6-Cl	H	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	OCH ₃	H	O	72
80	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC(O)CH ₃	H	O	156 - 159
81	Cl	6-Cl	H	Br	CH ₃	OCH ₃	H	O	124
82	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ C=CH	H	O	87
83	Cl	6-Cl	H	H	CH ₃	H	3-OCH ₃	O	127
84	Cl	6-Cl	H	CH ₃	H	H	3,6-di-CH ₃	O	122
85	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	3,6-di-CH ₃	O	111
86	Cl	6-Cl	H	CF ₃	C(O)-2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	O	186
87	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	3-OCH ₃	O	84
88	Cl	6-Cl	H	H	CH ₃	H	3-Br	O	129
89	Cl	6-Cl	H	H	CH ₃	Br	3-OCH ₃	O	140
90	Cl	6-Cl	H	OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	124
91	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC(O)H	H	O	156
92	OCH ₃	6-OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	113
93	Cl	6-Cl	H	COOH	CH ₃	OCH ₃	H	O	174
94	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	5(O) ₂ CH ₃	H	SO ₂	233
95	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	SOCH ₃	H	SO	227
96	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O-C ₇ H ₁₅	H	O	масло
97	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC ₈ H ₁₇	H	O	масло
98	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC ₁₀ H ₂₁	H	O	масло
99	CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	74
100	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ -C-C ₃ H ₅	H	O	масло
101	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ -C-C ₆ H ₁₁	H	O	108
102	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	H	O	масло
103	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH=C-(CH ₃) ₂	H	O	масло

104	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	90 - 92
105	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC-C ₅ H ₉	H	O	масло
106	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC-C ₆ H ₁₁	H	O	масло
107	Cl	6-Cl	H	H	CH ₃	[3]-(CH=CH) ₂ -[2]	H	O	155 - 157
108	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	ONa	H	O	
109	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OSi(CH ₃)	H	O	масло
110	Br	6-Br	H	CH ₃	CH ₃	3OCH ₃	H	O	102
111	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OK	H	O	98
112	Cl	6-Cl	H	OCH ₃	CH ₃	Br	2-OCH ₃	O	183
113	CN	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	76
114	Cl	6-Cl	H	CH ₃		-CH ₂ O-	2-OCH ₃	O	98
115	Cl	6-Cl	H	NH-CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	163
116	Cl	6-Cl	H	OH	CH ₃	OCH ₃	H	O	80
117	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ -Si(CH ₃) ₃	H	O	масло
118	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	62 - 64
119	Cl	3-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2-OCH ₃	O	
120	Cl	4-Cl	6-Cl	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	126
121	F	6-F	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	84
122	Cl	5-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	масло
123	Cl	6-Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	6-OCH ₃	O	115
124	I	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2-OCH ₃	O	масло
125	Br	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	34
126	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	On-C ₆ H ₁₃	H	O	масло
127	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2On-C ₃ H ₇	O	46
128	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	20n-C ₇ H ₁₅	O	масло
129	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	20n-C ₁₀ H ₂₁	O	масло
130	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2-OC(O)-CH ₃	O	184
131	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	20n-C ₅ H ₁₁	O	масло
132	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2O(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₃) ₂	O	101
133	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2OCH ₂ -CH=CH ₂	O	73
134	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2OCH ₂ C=CH	O	123
135	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2OC-C ₅ H ₉	O	89
136	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	6OCH ₂ -C ₆ H ₅	O	80
137	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	20n-C ₁₂ H ₂₅	O	масло
138	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2OCH ₂ -C-C ₆ H ₁₁	O	88
139	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	20n-C ₆ H ₁₃	O	масло
140	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	On-C ₁₂ H ₂₅	H	O	масло
141	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ C(O)N-(C ₂ H ₅) ₂	H	O	97
142	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ C(O)N-H ₂	H	O	136
143	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2O(CH ₂) ₂ -OCH ₃	O	84
144	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH-(C ₂ H ₅) ₂	H	O	масло
145	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O(CH ₂) ₂ -OH	H	O	87
146	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O(CH ₂) ₃ -OH	H	O	86
147	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ -P-C ₆ H ₄ -CH ₃	H	O	
148	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ -P-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃	H	O	119
149	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2OCH ₂ C(O)-морфолоид	O	масдо
150	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	H	O	масло
151	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ -C(O)-морфолиде	H	O	183
152	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ -P-C ₆ H ₄ -OCH ₃	H	O	масло
153	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O(CH ₂) ₃ OC ₆ H ₅	H	O	масло
154	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2O(CH ₂) ₃ морфолипу x HCl	O	225
155	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2O(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂ x HCl	O	103
156	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2O(CH ₂) ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂ x HCl	O	144
157	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	2-OCH ₃	O	68
158	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2O(CH ₂) ₃ Cl	O	87
159	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	2O(CH ₂) ₃ пиперидил x HCl	O	70
160	Cl	6-Cl	H	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	OCH ₃	H	O	51

161	Cl	6-Cl	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	OCH ₃	H	O	80
162	Cl	6-Cl	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	OCH ₃	H	O	89
163	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	O	96
164	CH ₃	3-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	6-OCH ₃	O	82
165	CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	6-OCH ₃	O	масло
166	Cl	6-Cl	H	Cl	CH ₃	OCH ₃	H	O	114
167	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O(CH ₂) ₃ -CO ₂ C ₂ H ₅	H	O	масло
168	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₄ -CF ₃ -p	H	O	115 - 117
169	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ SiC ₂ H ₅ (CH ₃) ₂	H	O	85
170	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC(CH ₃) ₃	H	O	102
171	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH	H	O	мало
172	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O(CH ₂) ₄ Br	H	O	масло
173	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	6-O(CH ₂) ₃ N-(C ₂ H ₅) ₂	O	масло
174	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	6-OCH-(CH ₃) ₂	O	108
175	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	6-OCH ₂ CH ₂ - OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	O	масло
176	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OCOC ₆ H ₃ Cl ₂ -2,6	6-OCH ₃	O	186 - 189
177	Cl	6-Cl	H	H	CH ₃	OCH ₃	6-OCH ₃	O	97
178	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-OCH ₃	O	106
179	Cl	6-Cl	H	OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	6-OCH ₃	O	121 - 123
180	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	NHCOCH ₃	H	O	155
181	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OH	6-OH	O	182
182	CF ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	6-OCH ₃	O	масло
183	CF ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	масло
184	Cl	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉ -n	6-OC ₄ H ₉ -n	O	масло
185	Cl	6-Cl	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	O	110
186	Cl	6-Cl	H	CH ₃	H	NO ₂	H	O	170
195	O-CF ₂ -O	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	O	

ПРИМЕР 4

2'-н-Бутокси-2,6-дихлор-3',4'-диметокси-6'-метилбензофенон

(Соединение 187)

(R¹ = Cl, R² = 6-Cl, R³ = CH₃, R⁴ = CH₃, R⁵ = OCH₃, R⁶ = 2-O-(CH₂)₃-CH₃, X = O, Y = O, m = 1, n = 1)

а) 2,6-Дихлор-3',4'-диметокси-2'-гидрокси-6'-метилбензофенон

(соединение 59)

Хлорид алюминия (14,67г, 0,1моля), 2,6-дихлорбензоилхлорид (20,95г, 0,1моля) и раствор 3,4,5-триметокситолуола (18,22г, 0,1моля) в дихлорметане (50мл) медленно и равномерно добавляют к дихлорметану при перемешивании при температуре 0°C, смесь перемешивают в течение 1 часа при температуре ледяной бани, затем 16 часов при комнатной температуре, после чего выливают в лед. Органический слой отделяют, промывают разбавленной соляной кислотой и водой, сушат и после добавления силикагеля (100г) упаривают под вакуумом. Колонку для быстрой хроматографии наполняют силикагелем (400г) и помещают в верхнюю часть силикагель из реакционной смеси и элюируют смесью петролейный эфир/этилацетат (90/10, 1л, 80/20, 1л, 50/50, 1л). В результате получают 10,35г (выход 30%) 2,6-дихлор-3',4'-диметокси-2'-гидрокси-6'-метилбензофенона, т.пл. 161°C.

б) Натриевая соль 2,6-дихлор-3',4'-диметокси-2'-гидрокси-6'-метилбензофенон

(соединение 188)

(R¹ = Cl, R² = 6-Cl, R³ = CH₃, R⁴ = CH₃, R⁵ = OCH₃, R⁶ = 2-OK, X = O, Y = O, m = 1, n = 1)

Раствор 2,6-дихлор-3',4'-диметокси-2'-гидрокси-6'-метилбензофенона (10,24г, 30ммоль) растворяют в растворе гидроксида калия в этаноле (1,98г, 30ммоль, 85% в этаноле (100мл) и перемешивают при температуре 70°C в течение 15 минут. После этого этанол упаривают под вакуумом. Остаток растворяют в теплом этаноле (50мл), добавляют толуол и растворитель снова упаривают под вакуумом. В результате получают 11,7г соединения 188.

с) 2'-н-Бутокси-2,6-дихлор-3',4'-диметокси-2'-гидрокси-6'-метилбензофенон

(соединение 187)

Смесь калиевой соли 2,6-дихлор-3',4'-диметокси-2'-гидрокси-6'-метилбензофенона (1,13г, 3ммоль), 1-бромбутана (0,69г, 5ммоль) и диметилформамида (5мл) перемешивают при температуре 100°C в течение 8 часов, после чего упаривают под вакуумом. Остаток смешивают со взбалтыванием со смесью толуол/вода, органическую фракцию выделяют, промывают водой и сушат. После добавления силикагеля (5г) растворитель упаривают. Колонку для флэш-хроматографии заполняют силикагелем (25г), сверху помещают силикагель из реакционной смеси и элюируют смесью петролейный эфир/этилацетат (95/5, 500мл). В результате получают 0,82г (69% выход) указанного в заглавии соединения в виде

бесцветного кристаллического вещества, т пл 70°C

ПРИМЕР 5

Используя методики, описанные в примерах 1, 2 и 4, и стандартные последовательности превращений, получают соединения, приведенные в таблице II

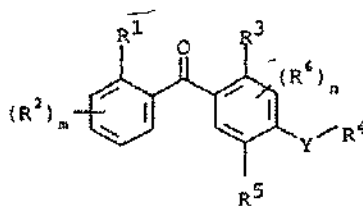


Таблица II

Соед No	R ¹	R ²	m	R ³	Y-R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	Т пл, °C
189	CH ₃	3,5,6-CH ₃	3	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	0	103
190	CH ₃	CH ₃	4	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	0	142 - 144,5
191	CH ₃	3,5,6-CH ₃	3	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	6-OCH ₃	1	113
192	CH ₃	3,5,6-CH ₃	3	CH ₃	OCH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	0	73
193	CH ₃	3,5, 6-CH ₃	3	CH ₃	OCH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	0	85
194	CH ₃	3,5,6-CH ₃	3	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	6-OH	1	137

ПРИМЕР 6

2,6-Дихлор-3',4'-диметокси-бензофенон оксим (соединение 195)

(R¹ = Cl, R² = 6-Cl, R³ = H, R⁴ = CH₃, R⁵ = H, R⁶ = 4-OCH₃, Y = O, R = H)

Дисперсию безводного хлорида алюминия (2,93г, 22ммоль) в метиленхлориде при температуре педяной бани последовательно обрабатывают раствором 2,6-дихлорбензонитрилоксида (3,76г, 20ммоль) в метиленхлориде и, по каплям раствором вератрола (3,22г, 24ммоль), в метиленхлориде, перемешивают полчаса, оставляют нагреваться до комнатной температуры, а затем перемешивают еще 4 - 5 часов при комнатной температуре. Реакционный раствор выливают в смесь соляной кислоты сольдом. Полученную фазовую смесь разделяют. Органическую фазу промывают 2М-ным раствором соляной кислоты, обрабатывают силикагелем и упаривают досуха под вакуумом. Остаток переносят в верхнюю часть колонки, наполненной силикагелем и элюируют смесью петролейного эфира и этилацетата (5%, 10% и 20% пет эфира соответственно), в результате получают 1,25г (выход 19%) указанного в заглавии соединения в виде твердого вещества белого цвета, т пл 153°C

ПРИМЕР 7

2,6-Дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенон

н-О-пропилоксим

(соединение 196)

(R¹ = Cl, R² = 6-Cl, R³ = CH₃, Y = O, R⁴ = CH₃, R⁵ = OCH₃, R⁶ = H, R = CH₂CH₂CH₃)

Раствор 2,6-дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенон оксима (1,5г, 4,5ммоль) в безводном тетрагидрофуране обрабатывают 60%-ной дисперсией гидрида натрия в минеральном масле (0,2г, 4,8ммоль NaH). После прекращения выделения газообразного водорода реакционную смесь обрабатывают н-пропилиодидом (0,82г, 5,3ммоль), выдерживают 12 часов при комнатной температуре и разбавляют водой. Полученную фазовую смесь экстрагируют этилацетатом. Органические фазы соединяют и упаривают под вакуумом до получения остатка. Остаток, хромато-

графируют, используя силикагель и смесь петролейный эфир/этилацетат (8/2), в результате получают 0,4г (выход 23,8%) указанного в заглавии вещества в виде желтого масла, которое идентифицируют методом ядерно-магнитного резонанса (67 32, отношение изомеров Σ/Z)

ПРИМЕР 8

2,6-Дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенон

н-О-ацетилоксим

(соединение 197)

(R¹ = Cl, R² = 6-Cl, R³ = CH₃, Y = O, R⁴ = CH₃, R⁵ = OCH₃, R⁶ = H, R = COCH₃)

Раствор 2,6-дихлор-4',5'-диметокси-2'-метилбензофенон оксима (2,3г, 6,8ммоль) в безводном тетрагидрофуране обрабатывают 60%-ной дисперсией гидрида натрия в минеральном масле (0,3г, 7,5ммоль NaH). После прекращения выделения газообразного водорода реакционную смесь обрабатывают ацетилхлоридом (0,55г, 7,5ммоль) при комнатной температуре, дают смеси экзотермически нагреться до температуры 30°C, перемешивают при температуре окружающей среды в течение 2 часов, упаривают под вакуумом, обрабатывают водой и фильтруют. Осадок на фильтре промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из метанола, в результате получают 1,0г (выход 38,5%) указанного в заглавии соединения в виде белого кристаллического вещества, т пл 158 - 149°C. Идентификация методом ЯМР показывает 100%-ное содержание Е-изомера

ПРИМЕР 9

Используя методики, описанные в примерах 6 - 8, получают соединения, представленные в таблице III

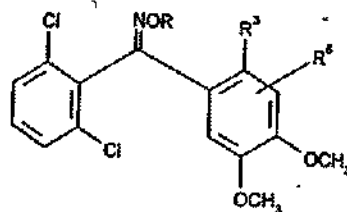


Таблица III

Соед No	R	R ³	R ⁶	Т пл, °C
198	H	F	H	

199	H	H	H	153
200	H	CH ₃	H	60 – 70
201	H	CH ₃	6-OCH ₃	219 – 220
202	CH ₃	CH ₃	H	112 – 115
203	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	117
204	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	

ПРИМЕР 10

2,6-Дихлор-2',3',4'-триметокси-6'-метилбензофенон

Смесь 3,4,5-триметокситолуола (9,11г, 50ммоль), октана (25мл) и хлорида железа (III) (50мг) перемешивают при температуре 105°C, и пропуская азот, по каплям в течение 15 минут добавляют 2,6-дихлорбензоилхлорид (12,04г, 57,5ммоль). Смесь перемешивают при температуре 105°C в течение еще 15 минут, и после охлаждения до 50°C добавляют 50мл этилацетата. Полученную смесь дважды промывают 2N-ной соляной кислотой, один раз водой и сушат. Этилацетат отгоняют (70°C), оставшуюся жидкость охлаждают при перемешивании. При температуре 50°C к смеси добавляют петролейный эфир (50мл). Выпавшие белые кристаллы выделяют, промывают петролейным эфиром и сушат, получают 12,55г (выход 70,7%) указанного в заглавии вещества, т пл 92°C

ПРИМЕР 11

2,6-Дихлор-2',3'-дигидро-4'-метокси-6'-метилбензофенон

Смесь 2,6-дихлор-2',3',4'-триметокси-6'-метилбензофенона (1,78г, 5ммоль), бромистоводородной кислоты (7,5мл, 30%-ный раствор в уксусной кислоте) и уксусной кислоты (7,5мл) перемешивают при температуре 75°C в течение 2 часов. К полученной смеси добавляют воду и экстрагируют метиленхлоридом. Экстракт промывают водой и смешивают при взбалтывании с 2N-ным раствором гидроксида натрия. Щелочной раствор подкисляют соляной кислотой, выделенное вещество растворяют в метиленхлориде, раствор промывают водой. После упаривания растворителя остаток подвергают очистке методом хроматографии (колонка для флэш-хроматографии с силикагелем (36г), элюирование 500мл смеси петролейный эфир/этилацетата (1:1, объем/объем). Целевую фракцию упаривают, продукт выпадает в виде желтых кристаллов. После промывки кристаллов петролейным эфиром и фильтрования получают 0,64г (выход 39%) указанного в заглавии соединения, т пл 182°C

ПРИМЕР 12

2'3'-Ди-н-бутокси-2,6-дихлор-4'-метокси-6'-метилбензофенон

Гидрид натрия (0,4г, 60%, 10ммоль) при перемешивании добавляют к раствору 2,6-дихлор-2',3'-дигидрокси-4'-метокси-6'-метилбензофенона (1,64г, 5ммоль) в тетрагидрофуране. Растворитель упаривают и остаток растворяют в 30мл диметилформамида, к полученной смеси добавляют 1-йод-н-бутан (4,6г, 25ммоль) и перемешивают полученную массу при температуре 100°C в течение 8 часов, после чего растворитель упаривают. Остаток смешивают со смесью толуол/2N соляная кислота, органический слой отделяют, промывают

водой и растворитель упаривают. Остаток очищают методом хроматографии (колонка для флэш-хроматографии, заполненная 35г силикагеля, элюирование 500мл петролейного эфира, содержащего 2% этилацетата), в результате получают желтое масло (0,7г, выход 32%)

ПРИМЕР 13

7-(2,6-Дихлорбензо-ил)-10-метокси-8-метил-2,3,4,5-тетрагидро-1,6-бензодиоксоцин
(R + R = -O-(CH₂)₄-O-)

Смесь 2,6-дихлорбензоил-2',3'-дигидрокси-4'-метокси-6'-метилбензофенон (3,27г, 10ммоль), карбоната калия (4г), оксида меди (II) (50г), 1,4-Дибромбутана (2,38г, 11ммоль) и диметилформамида (25мл) перемешивают при комнатной температуре в течение 15 часов. Затем добавляют воду и экстрагируют дважды этилацетатом. Фракцию этилацетата промывают водой, растворитель упаривают. Остаток подвергают очистке методом хроматографии (колонка для флэш-хроматографии, наполненная силикагелем, элюирование смесью петролейный эфир/этилацетат в соотношении 8:2 (объем/объем)). Из обогащенных фракций продукт может быть кристаллизован с метанолом. Продукт представляет собой белое кристаллическое вещество (0,56г, выход 14,7%), т пл 103 - 104°C

ПРИМЕР 14

2,6-Дихлор-3',4'-диметокси-6'-метил-2'-фенилацетоксибензофенон

К раствору гидроксида калия (0,66г, 85%) в метаноле (30мл) добавляют 2,6-дихлор-3',4'-диметокси-2'-дигидрокси-6'-метилбензофенон (3,41г, 10ммоль). Метанол упаривают, остаток растворяют в диметилформамиде (30мл), добавляют фенилацетилхлорид (1,70г, 11ммоль) и смесь перемешивают в течение 15 часов. Затем добавляют воду и смесь экстрагируют три раза этилацетатом. После упаривания растворителя к остатку добавляют метанол, в результате получают 1,95г (выход 42,5%) продукта в виде белого кристаллического вещества, т пл 106°C

ПРИМЕР 15

2,6-Дихлор-5'-дифторметокси-4'-метокси-2'-метилбензофенон

К раствору 2,6-Дихлор-5'-гидрокси-4'-метокси-2'-метилбензофенона (1,0г, 3,2ммоль) в диметоксизтане (7мл) добавляют раствор гидроксида натрия (0,6г, 15ммоль) в воде (1мл). Смесь при перемешивании нагревают до температуры 60°C, а затем пропускают через нее в течение 20 минут газообразный поток хлордифторметана. После дополнительного перемешивания в течение полутора часов растворитель упаривают. Остаток экстрагируют смесью трифторметана и воды. Органическую фазу отделяют, сушат и упаривают растворитель. Для очистки используют метод быстрой хроматографии (колонка для флэш-

хроматографии с силикагелем (30г), элюирование смесью петролейный эфир/этилацетат в соотношении 9 1, затем в соотношении 8 2, затем 7 3 (объем/объем)) Получают 0,6г продукта (выход 51,8%) в виде белого кристаллического вещества, т пл 126 - 128°C

ПРИМЕР 16

2,6-Дихлор-5'-пропокси-4'-метокси-2'-метилбензофенон

Смесь 2,6-дихлор-5'-гидрокси-4'-метокси-2'-метилбензофенона и ангидрида пропионовой кислоты (5мл) перемешивают при температуре 100°C в течение 5 часов Добавляют смесь толуол/вода Органическую фазу сушат и упаривают Остаток подвергают очистке методом хроматографии (колонка для флэш-хроматографии с силикагелем (30г), элюирование толуолом) Тoluол отгоняют После обработки остатка циклогексаном получают 0,5г продукта (выход 42,8%) в виде белого кристаллического вещества, т пл 142 - 145°C

ПРИМЕР 17

2,6-Дихлор-5'-трет-бутоксид-4'-метокси-2'-метилбензофенон

Раствор 2,6-дихлор-5'-гидрокси-4'-метокси-2'-метилбензофенона (3,0г, 9,6ммоль) в 50мл метилхлорида охлаждают до -70°C, добавляют трифторметансульфоновую кислоту (0,3мл), затем и через полученную смесь в течение 4 часов пропускают поток 2-метилпропена (5,5г, 100ммоль) Добавляют триэтиламин (12,2мл), и дают смеси нагреться до 20°C Раствор смешивают при взбалтывании с разбавленным раствором гидроксида натрия и растворитель упаривают Остаток подвергают очистке методом хроматографии (колонка для флэш-хроматографии с 30г силикагеля, элюирование смесью толуол/ацетон 20 1 (объем/объем)) Остаток обрабатывают петролейным эфиром, получают 0,7г продукта (выход 20%) в виде белого кристаллического вещества, т пл 102°C

ПРИМЕР 18

2,6-Дихлор-4'-метокси-2'-метил-5'-феноксибензофенон

Смесь 2-метокси-4-метил-дифенилэфира (2,1г, 10ммоль), 2,6-дихлорбензоилхлорида (2,5г, 12ммоль) и хлорида железа (III) нагревают до 100°C и перемешивают при этой температуре в течение 4 часов После охлаждения смесь смешивают при взбалтывании со смесью толуол/вода Органическую фракцию сушат и растворитель упаривают Остаток подвергают очистке методом хроматографии (колонка для флэш-хроматографии с силикагелем (30г), элюирование смесью толуол/петролейный эфир в соотношении 1 9, сменяется соотношением 1 1 (объем/объем)) Растворитель упаривают, остаток кристаллизуется, после обработки остатка диизопропиловым эфиром получают 1,5г (выход 39%) продукта в виде белого кристаллического вещества, т пл 113,5°C

ПРИМЕР 19

2,6-Дихлор-4'-метокси-2'-метилбензофенон
Смесь 2,6-дихлорбензоилхлорида (5,24г, 25ммоль), 2-метиланизола (2,44г, 20ммоль) и хлорида железа (III) (20мг) нагревают до 100°C и

перемешивают в течение 45 минут После охлаждения добавляют толуол, смесь смешивают со взбалтыванием с водой, органическую фазу отделяют, сушат и упаривают растворитель Остаток подвергают очистке методом хроматографии (колонка для флэш-хроматографии с силикагелем (70г), элюирование смесью петролейный эфир/толуол, начиная с соотношения 75 25, кончая соотношением 40 60 (объем/объем)) После упаривания растворителя из основной фракции остаток обрабатывают петролейным эфиром, в результате получают 1,33г продукта (выход 22,5%) в виде белого кристаллического вещества, т пл 89°C

ПРИМЕР 20

5'-Бром-2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метилбензофенон

К раствору 2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метилбензофенона (1,5г, 5ммоль) в 5мл трихлорметана) по каплям при перемешивании добавляют раствор брома (0,25мл в 3мл трихлорметана, после чего перемешивают в течение 15 минут при температуре 20°C Смесь смешивают со взбалтыванием с водой, раствором гидрокарбоната натрия и водой Органическую фазу сушат и упаривают Остаток подвергают очистке методом хроматографии (колонка для флэш-хроматографии с силикагелем (30г), элюирование смесью петролейный эфир/этилацетат в соотношении 20 1, 9 1, 8 2, 7 3 (объем/объем)) После упаривания растворителя остаток кристаллизуется, остаток обрабатывают смесью петролейный эфир/толуол, в результате получают 0,45г продукта (выход 24%), т пл 159°C

ПРИМЕР 20

2,6-Дихлор-5'-нитро-4'-метокси-2'-метилбензофенон

К азотной кислоте (10мл, 65%) добавляют 2,6-дихлор-4'-метокси-2'-метилбензофенон (0,75г, 2,5ммоль) Смесь перемешивают при температуре 80°C в течение 1 часа После добавления воды продукт реакции кристаллизуется В результате очистки продукта методом хроматографии (колонка для флэш-хроматографии с силикагелем (30г), элюирование толуолом) получают 0,35г продукта (выход 41%) в виде белого кристаллического вещества, т пл 156 - 160°C

ПРИМЕР 21

2,6-Дихлор-4'-гидрокси-5'-нитро-2'-метилбензофенон

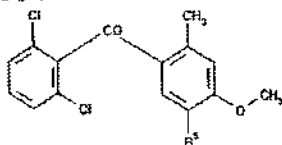
К раствору 2,6-дихлор-5'-нитро-4'-метокси-2'-метилбензофенона (1,8г, 5,3ммоль) в метилхлориде (6мл) добавляют хлорид алюминия (1,5г, 11ммоль) Смесь перемешивают в течение 30 минут при температуре 20°C и в течение 1 часа при температуре 45°C, затем добавляют 5мл концентрированной соляной кислоты в смеси со льдом После смешивания со взбалтыванием с 20мл метилхлорида органическую фракцию отделяют и обрабатывают 2N-ной соляной кислотой и водой, затем сушат, упаривают растворитель, осадок подвергают очистке методом быстрой хроматографии (колонка для флэш-хроматографии с силикагелем (30г), элюирование толуолом) Остаток, полученный после упаривания растворителя из основной фракции, обрабатывают диизопропи-

повым эфиром, в результате получают 1,2г продукта (выход 73%) в виде твердого кристаллического вещества желтого цвета, т.пл. 170°C

Соединения, представленные в таблицах с IV по X могут быть получены по методикам, аналогичным описанным в приведенных выше примерах

Таблица IV

Соединения формул



№	R ⁵	Т.пл. [°C]
1	O-C ₆ H ₅	113-5
2	Bx	159
3	NO ₂	156-60
4	O-CH ₂ -CONH-(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)	154
5	O-CH ₂ -CONH-C ₆ H ₅	133
6	O-CH ₂ -CONH-CH ₂ -C ₆ H ₅	150
7	O-CH ₂ -(2-ПИРИДИЛ)	114
8	O-CH ₂ -(3-ПИРИДИЛ)	119
9	O-CH ₂ -(4-ПИРИДИЛ)	142

10		134
11	O-(CH ₂) ₄ -O-C ₆ H ₅	86-9

12		124
----	--	-----

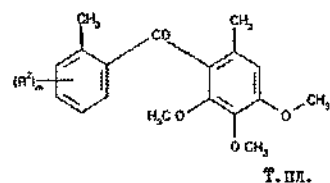
Продолжение таблицы IV

13		164
----	--	-----

14		94
----	--	----

Таблица V

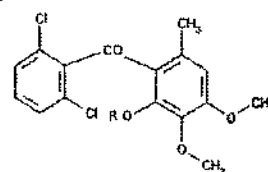
Соединения формул



№	(R ²) _n	Т.пл. [°C]
1	3-CH ₃	82
2	5-CH ₃	МЕЛО
3	5-CH ₃	85
4	4,6-(CH ₃) ₂	142

Таблица VI

Соединения формул



№	R	Т.пл. [°C]
1	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	105
2	CH ₂ -CH(C ₂ H ₅) ₂	65
3	CH ₂ -(2-CH ₃ -C ₆ H ₄)	73
4	CH ₂ -(3-CH ₃ -C ₆ H ₄)	88
5	CH ₂ -(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)	92
6	CH ₂ -(4-Cl-C ₆ H ₄)	121
7	CH ₂ -(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)	178
8	CH ₂ -(4-F ₃ CO-C ₆ H ₄)	120
9	CH ₂ -(4-CN-C ₆ H ₄)	189

10		119
11	CH ₂ -(3-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	МЕЛО
12	CH ₂ -(4-H ₂ CO-C ₆ H ₄)	106
13	CH ₂ -(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	77
14	B	161

15 No.	$\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ R	Т.пл. 84 [°C]
16	$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	МАСЛО
17	$\text{CH}_2-(4-\text{CO}_2\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)$	106
18	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	79
19	$\text{CH}_2-(2,5-(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3)$	86
20	$\text{CH}_2-(2,4-(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3)$	125
21	$\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	106
22	$\text{CH}_2-(2\text{-naphthyl})$	84
23	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	79
24	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	110
25	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	МАСЛО
26	$\text{CH}_2-(2\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)$	131
27	$\text{CH}_2-(3\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)$	124
28	$\text{CH}_2-(2\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4)$	88
29	$\text{CH}_2-(4\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4)$	102
30	$\text{CH}_2-(2\text{-CN}-\text{C}_6\text{H}_4)$	127
31	$\text{CH}_2-(3\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4)$	88
32	$\text{CH}_2-(3\text{-pyridyl})$	84
33	$\text{CH}_2-(2\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4)$	140
34	$\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	92
35	$\text{CH}_2-(4\text{-CF}_3-\text{C}_6\text{H}_4)$	125

Таблица УП

Соединения формулы

No	k	Т.пл. [°C]
1	1	119
2	2	123-5
3	3	133
4	4	103

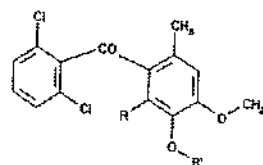
Таблица УП

Соединения формулы

No	R	R'	Т.пл. [°C]
1	H	n-C ₇ H ₁₅	МАСЛО
2	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	МАСЛО
3	H	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	63
4	H	CH ₂ -S-C ₆ H ₅	
5	CH ₃	CH ₂ -S-C ₄ H ₉	

Таблица IX

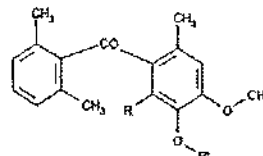
Соединения формулы



No.	R	R'	Т.пл. [°C]
1	O-CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	МАСЛО
2	O-CH ₂ -CH ₂ -S-C ₆ H ₅	CH ₃	
3	O-CH ₂ -CO-C(CH ₃) ₃	CH ₃	
4	H	CH ₂ -O-CH ₂ -C ₆ H ₅	
5	H	CH ₂ -S-CH ₃	
6	H	CH ₂ -SO ₂ -C ₆ H ₅	
7	H	CH ₂ -S-C ₆ H ₅	
8	CH ₃	CH ₂ -S-C ₄ H ₉	
9	OH	H	182
10	OH	CH ₃	
11	O-CH ₂ -O-C ₆ H ₅	CH ₃	

Таблица X

Соединения формулы



No	R	R'	Т.пл. [°C]
1	O-CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	
2	O-CH ₂ -CH ₂ -S-C ₆ H ₅	CH ₃	
3	O-CH ₂ -CO-C(CH ₃) ₃	CH ₃	
4	H	CH ₂ -O-CH ₂ -C ₆ H ₅	
5	H	CH ₂ -S-CH ₃	
6	H	CH ₂ -SO ₂ -C ₆ H ₅	
7	H	CH ₂ -S-C ₆ H ₅	
8	O-CH ₃	CH ₂ -S-C ₆ H ₅	
9	O-CH ₂ -O-CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₃	
10	O-CH ₂ -O-C ₆ H ₅	CH ₃	
11	H	OH	

Композиции

Эмульсионный Концентрат

Действующее вещество 200г/л

Этоксипированное касторовое масло 100г/л

Тетрагидрофуруриловый спирт 793г/л

РЕЗУЛЬТАТЫ БИОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Фунгицидная активность композиций и соединений данного изобретения исследовалась при помощи следующих опытов

а) Активность против мучнистой росы зерновых культур (Erysiphe graminis f.sp. hordei и f.sp. tritici)

В данном опыте определяется профилактическая активность испытываемых композиций и испытываемых соединений, примененных в виде листовного опрыскивания. Проростки зерновых культур (ячмень, CV Jolden Promise (Золотая на-

дежда), пшеница, CV Kangler (Канцлер)) выращивают до стадии развития одного листа. Растения опрыскивают раствором испытуемого соединения в воде, который получают из исходного раствора в ацетоне с концентрацией 5000ppm (ч/млн) содержащего 5000ppm TRITON X 155 (нейонный ПАВ - полиоксиэтилен-эфир). Растения обрабатывают при использовании автоматической линии опрыскивания с распыляющими соплами. Объем опрыскивающего раствора составляет 20мл. Через один - три дня после обработки проростки инокулируют мучнистой росой посредством встряхивания над ними культурных растений со спорулирующими патогенами (ячмень - *Erysiphe graminis* f.sp. hordei, пшеница - *Erysiphe graminis* f.sp. tritici). После этого растения выдерживают в течение трех часов без движения воздуха для того, чтобы дать возможность спорам осесть на листьях. Затем растения помещают в теплицу и выдерживают там до появления симптомов заболевания. Оценка основана на вычислении процента, который составляет площадь пораженных заболеванием листьев от площади контрольных листьев.

b) Активность против мучнистой росы яблони (*Podosphaera leucotricha*)

В данном опыте определяется профилактическая активность испытуемых композиций и испытуемых соединений, примененных при листовном опрыскивании. Ростки яблони (CV Morgenduft) выращивают до стадии развития 6 - 7 листьев, затем обрезают до трех листьев, удаляя наиболее старые и наиболее молодые листья. Растения опрыскивают раствором (20мл) испытуемого соединения в воде, который получают из исходного раствора в ацетоне с концентрацией 5000ppm, содержащего 5000ppm TRITON X 155. Растения обрабатывают при использовании автоматической линии опрыскивания с распыляющими соплами. Через один - три дня после обработки проростки инокулируют мучнистой росой посредством встряхивания культурных растений со спорулирующими патогенами. После этого растения выдерживают в течение трех часов без движения воздуха для осаждения спор на листьях. Затем

растения помещают в теплицу и выдерживают там до появления симптомов заболевания. Оценка основана на вычислении процента, который составляет площадь пораженных заболеванием листьев от площади контрольных листьев.

c) Активность против мучнистой росы виноградной лозы (*Uncinula necator*)

В данном опыте определяют непосредственную защитную активность испытуемых композиций и испытуемых соединений при листовном опрыскивании. Черенки виноградной лозы (CV Muller-Thurgau) выращивают до стадии развития 6 - 8 листьев и затем обрезают до четырех листьев равного размера. Растения опрыскивают до стекания в поливочной камере раствором (20мл) испытуемого соединения в воде, который получают из исходного раствора в ацетоне с концентрацией 5000ppm, содержащего 5000ppm TRITON X 155. Через два дня после обработки черенки инокулируют конидиями *Uncinula necator* специальной сушилке для осаждения спор. Споры выдувают из свежеспорулированных листьев виноградной лозы (исходная культура U. Necator) в верхнюю часть камеры и дают им осесть в течение 5 минут. Затем растения выдерживают в фитотроне при, ночной температуре 18°C и дневной температуре 22°C в течение интервалов 12 часов ночи и 12 часов дня. Освещенность, которую получают с использованием флуоресцентных трубок, составляет 11200 люкс. Оценку проводят через 21 день посредством визуального наблюдения путем вычисления процента, который составляет пораженная заболеванием площадь трех самых молодых листьев от площади трех самых молодых листьев контрольных растений. Результаты опытов представлены в таблицах А и В, которые следуют далее. Соединения идентифицированы номерами, которые присвоены им в описаниях Примеров 1 - 9 или в таблицах IV - X. Отсутствие оценки означает то, что ни один из описанных выше опытов с данным соединением не проводился. Оценка 0 означает наличие заболевания как у необработанного контрольного растения, оценка 100 означает отсутствие заболевания.

Таблица А

Табл /No	Erysiphe graminis		Podosphaera Uncinula leucotricha necator	
	ячмень 100 ppm	пшеница 100ppm	100ppm	200ppm
*1	100	100	98	84
*2	99	100	0	41
*3	0	0	0	
4	95	100	41	
5	94	99	41	
6	99	100		
*8	100	100	100	95
*9	0	70	95	
*10	85	100	44	88
*11	0	0	0	
*12	23	0	0	
13	87	100		
*14	0	36	0	
*15	99	73	0	
16	100	94		
17	25	5	77	
18	89	57	73	

	51	50706	52	
19	19	26	15	
20	100	100	28	
21	9	19	15	
23	100	100	100	
24	94	100	53	
26	82	79	33	
27	90	100	89	
28	100	98		
29	99	93	97	
31	99	100		
32	1	28	8	
33	39	98		
34	0	0		
35	0	22	9	
36	49	61		
37	70	37		
38	42	77		
39	28	85		
40	100	100		
41	49	99		
43	23	49		
44	89	38	10	
46	100	100		
47	95	100		
48	84	90	100	
50	4	6	94	
51	51	25		
52	0	0		
53	100	100		
*54	100	100		
56	100	100	11	
*57	99	100		
*58	100	100		
*59	0	1		
60	0	32		
62	100	100		
*64	95	99	71	63
*66	0	0	0	
*67	43	0	0	
*68	0	0	0	
*69	0	28	0	
*71	99	32	10	
*72	55	72	0	
*73	99	94	26	33
*74	0	0	16	
*75	61	34	0	
76	33	57		
*77	41	99	90	
*78	0	85	0	
*79	0	0	0	
80	76	100		
82	100	100		
84	0	0		
85	33	28		
86	0	17		
91	93	100		
*93	0	17		
*94	0	0		
*95	91	0		
*96	100	100	100	
*97	100	100	100	

53

50706

54

*98	100	100	100	
*99	86	6	29	
*100	100	100	100	
*101	100	100	87	
*102	100	100	100	
*103	100	100	10	
*104	100	14	27	
*105	100	100	100	
*106	100	100		
*107	0	21		
*108	100	100		
*109	100	100		
*110	100	100		
*111	95	100		
*112	0	19		
*113	0	28		
*114	0	17		
*115	100	60		
*116	100	64		
*117	100	100	6	
*118	99	13	66	
*119	100	89	98	
*120	100	89	46	
*121	100	100	37	
*122	100	100	28	
*123	0	44	9	
*124	100	100	89	
*125	100	28	8	
*126	100	100	100	
*127	100	100	100	
*128	100	100	100	
*129	100	100	100	
*130	0	78	0	
*131	100	100	100	
*132	100	100	100	
*133	100	100	100	
*134	100	100	100	
*135	100	100	100	
*136	100	100	100	
*137	100	100	97	
*138	100	100	100	
*139	100	100	100	
*140	100	100	100	
*141	97	100	0	
*142	97	100	53	
*143	100	100	100	
*144	100	100	100	
*145	84	97	80	
*146	65	91		
*147	100	100		
*148	100	100		
*149	39	66		
*161	48	77	100	
*162	23	4	100	
*163	97	90	7	
166	100	100		
167	100	97	20	
168	100	100	2	
169	100	100	0	
170	100	100	100	
171	97	100	0	

	55	50706	56	
172	100	97	100	
173	26	53	0	
174	100	100	98	
175	100	100	100	
176	0	0	8	
177	52	0	0	
178	100	100	100	
180	95	19		
181	5	0	6	
182	100	93	0	
183	100	74	0	
184	100	100	100	
185	0	0	0	
186	0	100	100	
189	100	100	100	
190	98	8	68	
191	100	100	99	
196	0	82	87	
197	71	78	1	
199	0	0		
200	100	100	41	
201	98	0		
202	0	92	92	

Таблица А

Табл /№	Erysiphe graminis		Podosphaera Uncinula leucotricha necator	
	ячмень 100 ppm	пшеница 100ppm	100ppm	200ppm
* Показывает, что заражение Erysiphe graminis и Podosphaera leucotricha проводилось в течение 72 часов после обработки				

Таблица В

Соед Табл /№	Erysiphe graminis		Podosphaera leucotricha
	ячмень 100ppm	пшеница 100ppm	100ppm
IV/1	100	100	-
2	100	100	0
3	100	100	48
4	51	100	5
5	11	25	-
6	26	23	-
7	100	100	-
8	95	92	-
9	98	100	-
10	100	100	0
11	100	100	6
12	96	100	0
13	100	90	0
V/1	100	100	97
2	100	99	63
3	100	100	25
4	100	100	0
VI/1	100	100	100
2	100	100	100
3	100	100	100
4	100	100	100
5	100	100	100
6	100	100	100
7	100	45	0
8	100	100	100
9	74	23	6
10	100	100	96
11	100	100	100

57		50706	58
12	100	0	0
VII/13	100	100	100
16	100	100	100
17	100	58	100
18	100	97	100
19	100	100	100
20	100	100	100
21	100	100	38
22	100	100	100
23	100	95	19
25	100	100	100
VII/3	100	100	93
4	100	100	100
IX/1	100	100	100

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71