



УКРАЇНА

(19) UA (11) 49864 (13) C2

(51) 6 C07C43/166, A01N31/04,
C07C43/215, 43/176,
C07D317/48, 307/79, 319/20,
A01N31/16, 43/30, 43/32, 43/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПЕСТИЦИДНІ СПОЛУКИ, СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ, КОМПОЗИЦІЇ НА ЇХ ОСНОВІ ТА СПОСІБ ЗНИЩЕННЯ ПАРАЗИТІВ

1

2

(21) 98063225

(22) 19 11 1996

(24) 15 10 2002

(46) 15 11 2000, Бюл. № 6, 2000 р

(86) PCT/HU96/00069, 19 11 1996

(31) P 95 03318

(32) 21 11 1995

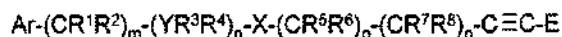
(33) HU

(72) Арвай Геза, HU, Баконьварі Ільдико, HU, Берток Бела, HU, Чіз Ласло, HU, Цудор Ірен, HU, Куруцне Р жужа, HU, Пап Ласло, HU, Секей Іштван, HU

(73) ЧІНОІН ДЬЙОДЬСЕР ЕШ ВЕД'ЄСЕТІ ТЕРМЕКЕК ДЬЯРА РТ, HU

(56) US, A, 3954793, 04 05 1976 US, A, 3718686, 27 02 1973 US, A, 3402179, 17 09 1968 GB, A, 2161163, 08 01 1986 JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol 16, no 5, 1968, WASHINGTON US, pages 779-786, XP002029949

(57) 1. Сполуки загальної формули I, їх оптично активні ізомери й солі



I

де

Ar - аlicyclic, ароматичний або гетероциклічний замісник, що містить один або більшу кількість гетероатомів і який, необов'язково, заміщений одним або декількома алкокси-, метилпендіокси-, алкіл-, галоген-, галоалкіл- або нітрогрупами і/або конденсований з бензольним кільцем,

R¹, R² - незалежно, H, алкіл, алкеніл, галоалкіл, феніл, заміщений феніл, циклоалкіл,

R³, R⁴ - незалежно, H, алкіл, алкеніл, галоалкіл, феніл, заміщений феніл, циклоалкіл, або

R³, R⁴ є, разом, =O,

Y - C, PO або

YR³R⁴ разом -CR⁹=N-група,

X - -O-, -NR¹⁰-,

R⁹ - H, алкіл, феніл, заміщений феніл,

R¹⁰ - H, алкіл,

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ є, незалежно, H, алкілом, алкенілом, галоалкілом або

Ar-(CR¹R²)_m-(YR³R⁴)_n-X- разом утворюють карбоксимідну групу,

E - H, галоген, метил,

m - 0, 1, 2,

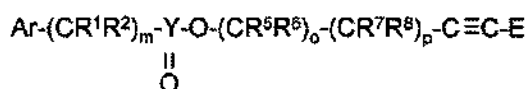
n - 0, 1,

o - 0, 1, 2,

p - 0, 1, 2,

за умови, що сума атомів або груп -(CR¹R²)_m-(YR³R⁴)_n-X-(CR⁵R⁶)_o-(CR⁷R⁸)_p місткового скелета дорівнює 3 і -C≡C-E скелет утворює з атомами містка лінійний ланцюг, що складається з 6 атомів та закінчується, переважно, метильною групою, з наступною умовою, що коли Ar відповідає нафтильній групі, Y означає C-атом, X означає O-атом, R³ і R⁴ спільно не можуть означати =O

2. Сполуки загальної формули IA і їх оптично активні ізомери

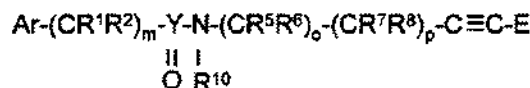


II
O

IA

де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, Y, E, m, o і p мають значення, вказані в пункті 1

3. Сполуки загальної формули IB і їх оптично активні ізомери

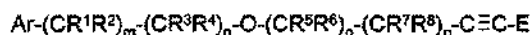


II I
O R¹⁰

IB

де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, Y, E, m, o і p мають значення, вказані в пункті 1

4. Сполуки загальної формули IC і їх оптично активні ізомери



IC

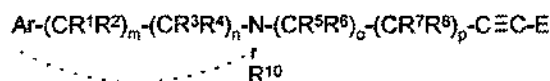
де Ar, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, E, m, n, o і p мають значення, вказані в пункті 1

(13) C2

(11) 49864

(19) UA

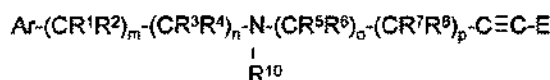
5 Сполуки загальної формули ID і їх солі і оптично активні ізомери



ID

де Ar, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, E, m, n, o і p мають значення, вказані в пункті 1

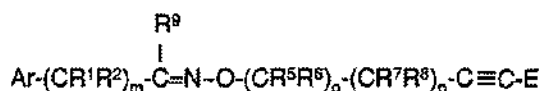
6 Сполуки загальної формули IE і їх солі і оптично активні ізомери



IE

де Ar, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, E, m, n, o і p мають значення, вказані в пункті 1

7 Сполуки загальної формули IF і їх оптично активні ізомери,

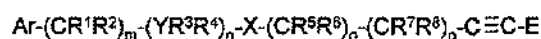


IF

де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, E, m, o і p мають значення, вказані в пункті 1

8 Сполуки згідно з пунктом 1,
1-нафтилметил-2-бутиліловий етер,
2-пропіл-1,3-бензодіоксол-5-карбоксипат,
1-[(2-бутилілокси)етил]-3,4-диметоксибензол,
2,6-дихлор-1-(2-бутилілоксиметил)бензол,
1-[1-(2-бутилілокси)пропіл]нафталін,
R-(+)-2-[1-(2-бутилілокси)етил]нафталін,
5-[(бут-2-инілокси)метил]-1,3-бензодіоксол,
5-[2-метил-1-(2-бутилілокси)пропіл]-1,3-бензодіоксол,
5-[(бут-2-инілокси)фенілметил]-1,3-бензодіоксол,
2-[(2-бутилілокси)метил]-1,4-бензодіоксан,
2,3-дигідро-2,2-диметил-7-(3-пентилокси)-бензофуран

9 Спосіб одержання сполук загальної формули I



I

де Ar, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, X, Y, E, m, n, o і p мають значення, вказані в пункті 1, який характеризується тим, що

а) для одержання сполук загальної формули IA, де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, Y, E, m, o і p мають значення, вказані в пункті 1, піддають взаємодії сполуки загальної формули II і III



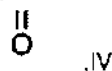
,II



,III

де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, Y, E, m, o і p мають значення, вказані в пункті 1, A і B є групами, придатними для утворення естерного зв'язку,

б) для одержання сполук загальної формули IB, де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, Y, E, m, o і p мають значення, вказані в пункті 1, піддають взаємодії сполуки загальної формули IV і V



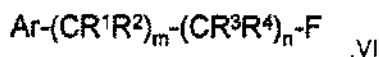
,IV



,V

де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, Y, E, m, o і p мають значення, вказані в пункті 1, і C і D є групами, придатними для утворення амідного зв'язку,

в) для одержання сполук загальної формули IC, де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, E, m, n, o і p мають значення, вказані в пункті 1, R³ і R⁴, незалежно, означають H, алкіл, алкеніл, галоалкіл, феніл, заміщений феніл, піддають взаємодії сполуки загальної формули VI і VII



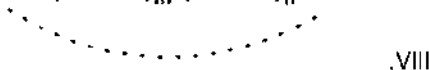
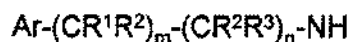
,VI



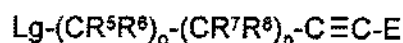
,VII

де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, E, m, n, o і p мають значення, вказані в пункті 1, R³ і R⁴, незалежно, означають H, алкіл, алкеніл, галоалкіл, феніл, заміщений феніл, F і G є групами, придатними для утворення етерного зв'язку,

г) для одержання сполук загальної формули ID, де Ar-(CR¹R²)_m-(CR³R⁴)_n-N є карбоксимідною групою, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, E, o і p мають значення, вказані в пункті 1, карбоксимід загальної формули VIII піддають реакції із сполукою загальної формули IX



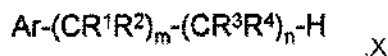
,VIII



,IX

де R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, E, o і p мають значення, вказані в пункті 1, і Lg є групою, що відходить,

д) для одержання сполук загальної формули ІЕ, де Ar , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{10} , E , m , n , o і p мають значення, вказані в пункті 1, піддають взаємодії сполуки загальної формули X і XI

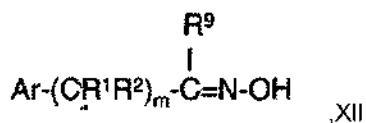
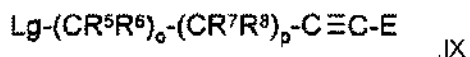


де Ar , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , E , m , n , o і p мають значення, вказані в пункті 1, H і I являють собою групи, придатні для утворення



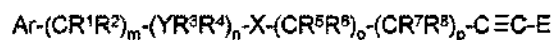
групи, де R^{10} має те ж значення, як визначено в пункті 1,

е) для одержання сполук загальної формули ІF, де Ar , R^1 , R^2 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , E , m , o і p мають значення, вказані в пункті 1, піддають взаємодії сполуки загальної формули XII і IX



де Ar , R^1 , R^2 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , E , m , n , o і p мають значення, вказані в пункті 1, і Lg є групою, що відходить, і, якщо бажано, одержану в такий спосіб сполуку трансформують у її солі або виділяють із її солей і, якщо бажано, відокремлюють оптично активні ізомери

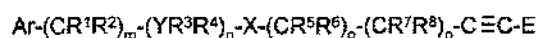
10 Пестицидна композиція, що містить як активний інгредієнт 0,0001 - 99,9 мас % сполуки загальної формули I



I

де Ar , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , E , m , n , o і p мають значення, вказані в пункті 1, і, необов'язково, інший(і) пестицидно активний(і) інгредієнт(и), крім носіїв і інших допоміжних матеріалів

11 Артроподицидна композиція, що містить як активний інгредієнт 0,0001 - 99,9 мас % сполуки загальної формули I



I

де Ar , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , E , m , n , o і p мають значення, вказані в пункті 1, і, необов'язково, інший(і) артроподицидно актив-

ний(і) інгредієнт(и), крім носіїв і інших допоміжних матеріалів

12 Композиція згідно з пунктом 11, яка **відрізняється** тим, що містить як інший активний інгредієнт похідні ацетаміду наприклад, оксаміл, бензоілсечовини наприклад, флуциклоксурон, гексафлумурон, тефлубензурон, трифлумурон, бензоілсечовиноподібні IGR сполуки, біциклопептадієни наприклад, гептенофос, дифеніли наприклад, етофенпрокс, бромпропілат, метоксихлор, темфос, тетрадифон, карбамати наприклад, амінокарб, алдікарб, алдоксикарб, асулам, бендіокарб, бенфуракарб, карбарил, карбетамід, карбофуран, карбосульфат, діетофенкарб, діоксикарб, етофенкарб, фенобукарб, феноксикарб, фураціокарб, ізопрокарб, метоміл, оксаміл, примікарб (піримор), пропоксур, тіодикарб, тіофанокс, ксилікарб, похідні карбамоілоксиму наприклад, аланікарб, бутікарбоксим, циклодієни наприклад, алдрин, хлордан, ендосульфат, гептахлор, діазоли фіпроніл, підазиди RH 5992, RH 5849, CGA 215'944, аналоги нерестоксину наприклад, бенсултал, нітроімідазолідинленаміни наприклад, імідаклоприд, органофосфорні сполуки наприклад, хіналфос, діазинон, фосалон, диметоат, азинфос-метил, оловоорганічні сполуки наприклад, азоциклотин, цигексатин, фенбутатин оксид SSI-121, феноксісполуки наприклад, діафентіурон, піразоли наприклад, піразофос, піретроїди наприклад, алетрин, біоалетрин (есбол), акринатрин, фенвалерат, емпентрин, пралетрин, ресметрин, МТІ-800, флуфенпрокс, перметрин, тетраметрин, циперметрин і їх ізомери і комбінації ізомерів, піридазинони наприклад, піридабен, похідні піридинів наприклад, хлорпірифос, похідні примідинів наприклад, приміфос-етил, приміфос-метил, піропи наприклад, АС 303-т, 630, хіназоліни наприклад, феназахін, похідні терпеноїдів наприклад, метопрен, тетразини наприклад, клофентезин, Szl-121 (флуфензин), тіадіазини наприклад, бупрофезин, тіазолідини наприклад, гекситазокс, триазоли наприклад, ісазофос, RH 7988, хлоровані вуглеводні ліндан, макроциклічні лактони, тебуфенпірад, фенпіроксимат, триазамат

13 Композиція згідно з будь-яким з пунктів 11 і 12, що містить як активний інгредієнт загальної формули I одну або більшу кількість наступних сполук

1-нафтилметил-2-бутиніловий етер,
2-пропініл-1,3-бензодіоксол-5-карбоксилат,
1-[(2-бутинілокси)етил]-3,4-диметоксибензол,
2,6-дихлор-1-(2-бутинілоксиметил)бензол,
1-[1-(2-бутинілокси)пропіл]нафталін,
R-(+)-2-[1-(2-бутинілокси)етил]нафталін,
5-[(бут-2-інілокси)метил]-1,3-бензодіоксол,
5-[2-метил-1-(2-бутинілокси)пропіл]-1,3-бензодіоксол,
5-[(бут-2-інілокси)фенілметил]-1,3-бензодіоксол,
2-[(2-бутинілокси)метил]-1,4-бензодіоксан,
2,3-дигідро-2,2-диметил-7-(3-пентілокси)бензофуран

14 Композиція згідно з будь-яким з пунктів 11-13, що містить як активний інгредієнт 0,0001 - 99,9 мас % сполуки загальної формули I, де Ar , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , E , m , n , o і p мають

значення, вказані в пункті 1, і карбамат, придатний для знищення членистоногих, переважно, карбофуран

15 Композиція згідно з пунктом 14, що містить як сполуку загальної формули I (2-бутинілоксиметил)-3,4-диметоксибензол

16 Композиція згідно з пунктом 14, що містить як сполуку загальної формули I 5-[(бут-2-инілокси)метил]-1,3-бензодіоксол

17 Спосіб знищення паразитів, переважно

членистоногих, що включає обробку паразитів, переважно членистоногих, придатною кількістю композиції згідно з будь-яким з пунктів 10 або 11, при бажанні, композиції, що містять сполуки загальної формули I, де Ag, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, E, m, n, o і p мають значення, вказані в пункті 1, використовують з композиціями, що містять відомі активні інгредієнти, або у вигляді суміші, або послідовно

Даний винахід відноситься до пестицидних сполук загальної формули I, пестицидних композицій, що містять активні інгредієнти загальної формули I, а також пестицидних синергічних речовин загальної формули I, посилені пестицидною сполукою з відомими пестицидними активними інгредієнтами і способу їх одержання

У загальній формулі I замісники мають наступні значення

Ag = аліциклічному, ароматичному одному, або більше гетероатому, що містить гетероциклічну частку, вибірково заміщену однією або більш алкокси, метилендіокси,

алкіл, галоген, галоалкіл, або нітро групою, і/або конденсованою з бензольним кільцем,

R¹, R² = незалежно, водню, алкілу, алкенілу, галоалкілу, фенілу, заміщеному фенілу, циклоалкілу,

R³, R⁴ = незалежно, водню, алкілу, алкенілу, галоалкілу, фенілу, заміщеному фенілу, циклоалкілу, або

R⁵, R⁶, спільно, ε = 0,

Y = c, = PO, або

R⁹

YR³R⁴, спільно, утворюють -C=N-групу;

X = -O-, -NR¹⁰.

R⁹ = водню, алкілу, фенілу, заміщеному фенілу,

R¹⁰ = водню, алкілу,

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ ε, незалежно, воднем, алкілом, алкенілом, галоалкілом

або

Ag-(CR¹R²)_m-(YR³R⁴)_n-X- утворюють, спільно, карбоксимідну групу,

E = водню, галогену, метилу,

m = 0, 1, 2,

n = 0, 1,

o = 0, 1, 2,

p = 0, 1, 2,

з умовою, що сума атомів або груп мосту - (CR¹R²)_m-(CR³R⁴)_n-X-(CR⁵R⁶)_o-(CR⁷R⁸)_p дорівнює 3 і -C=C-E кінця з атомами мосту утворюють лінійний ланцюг, що складається з 6 атомів, переважно, із метильною групою на кінці, далі, з умовою, що, якщо Ag є нафтильною групою, Y означає C-атом, X означає O-атом, R³ і R⁴ спільно, не можуть означати = O

Винахід містить у собі також солі й оптично активні ізомери сполук загальної формули I

Менші групи у сполуках загальної формули I подані сполуками основної формули IA,

IB, 1C, ID, IE, IF, їхніми солями й оптично активними ізомерами, де значення замісників ті ж, що визначені вище

Переважними представниками сполук загальної формули I є

1-нафтил-метил-2-бутиніл ефір,

2-пропіл-1,3-бензодіоксол-5-карбоксилат,

1-[(2-бутинілокси)-етил]-3,4-диметоксибензол,

2,6-дихлоро-1-(2-бутинілоксиметил)бензол,

1-[1-(2-бутинілокси)пропіл]нафталін,

R-(+)-2-[1-(2-бутинілокси)етил]нафталін,

5-[(бут-2-инілокси)метил]-1,3-бензодіоксол

5-[2-метил-2-(2-бутинілокси)пропіл]-1,3 бензодіоксол,

5-[(бут-2-инілокси)фенілметил]-1,3-бензодіоксол,

2-[(2-бутинілокси)метил]-1,4 бензодіоксан,

2,3-дигідро-2,2-диметил-7-(3-пентилокси)бензофуран

У терміні Ag ароматичною групою, переважно, є фенільна або нафтильна група Ag, як гетероциклічна частка, може містити один або більш O, S, N гетероатомів, Ag може, переважно, представляти бензодіоксол-, бензодіоксан-, 2-бензофуран, 7-бензофуран-доли

Аліциклічна група, переважно, може бути конденсована з бензильним кільцем, таким чином, наприклад, може представляти інданову групу, або 1,2,3,4-тетрагідронафтильну групу Карбоксимідна група може, переважно, представляти фталімідну частку Ароматичні, гетероциклічні й аліциклічні Ag групи, вибірково, заміщені C₁₋₄ алкокси-, метилендіокси-, C₁₋₄ алкіл-, галоген, C₁₋₄ галоалкіл- або нітро групами

Сполуки, що не є токсичними, або лише слабо токсичні по окремої, але узяті разом із пестицидом, переважно, артроподицидною речовиною, помітно збільшують силу останнього, називаються синергічними речовинами Ці речовини можуть, у принципі, діяти декількома шляхами, однак, в основному, вони роблять свою дію за допомогою блокування метаболізму активної субстанції Метаболізм може проходити через окисні, гідролітичні, кон'югативні або абсорбційні реакції і їхні варіанти В даний час не існує чіткого прикладу синергічних речовин, що діють на рівні рецептора, не грають вони важливої ролі й у практиці Сила

синергічної речовини, наприклад, у випадку інсектицидів, характеризується так названою SR порцією синергічної речовини, поданою в такий спосіб

LD_{50} інсектициду

$SR_{50} = \frac{\text{LD}_{50} \text{ інсектициду}}{\text{LD}_{50} \text{ інсектицид-синергічна речовина}}$

LD_{50} інсектицид-синергічна речовина

Чим більше значення SR_{50} відрізняється від 1, тим вище сила синергічної речовини. Використання синергічних речовин в антропоцидних препаратах дуже привабливо, оскільки вони дають можливість одержання нових препаратів із практично усіма представниками даної сфери. Ці нові препарати, у порівнянні з попередніми, обіцяють бути менш дорогими, менш токсичними, більш селективними, менш небезпечними для навколишнього середовища, такими, що пригнічують розвиток усталеності, і активними також на штамах, які вже виробили усталеність.

Слідом за відкриттям синергічних речовин і виявленням механізму їхньої дії пішли широкомасштабні дослідження й розробки нових синергічних речовин, що продовжувалися із середини 60-х до кінця 70-х років. Результатом цих досліджень стало створення лише декількох молекул, що дійсно знайшли застосування (у даний час існує менше 10 зареєстрованих інсектицидних синергічних речовин). Ці сполуки мають велике наукове значення в дослідженнях усталеності (K F Raffa and T M Priester, J Agric Entomol, 2(1), 27-45, (1985)), однак, лише 2-3 молекули, приведені в якості продуктів у Посібнику з Пестицидів (Pesticide Manual), і лише дві речовини (PBO, MGK264) дійсно знаходяться на ринку. Область застосування обмежена декількома чинниками: непросто знайти хімічний інструмент, що міг би використовуватися селективно й безпечно, і відношення вартість/ефективність якого було б конкурентоспроможне в порівнянні з такими ж відношенням активного інгредієнта. Для того, щоб синергічна речовина була економічно придатною, вона повинна мати високу силу, діяти при малих дозах (не перевищуючих вихідної дози активного інгредієнта). На основі їхніх хімічних структур, відомі в даний час антропоцидні синергічні сполуки можуть бути розділені на наступні групи:

- похідні 1,3-метилендіоксифенілу (MDP),
- гомологи O-2-пропінілу й пропінілу і їх похідні (ефіри, оксим-ефіри, складні ефіри),
- похідні N-алкілу,
- складні ефіри фосфору,
- інші похідні, наприклад, тиоціанати, полігало ефіри і т.д.

Сполуки можуть також бути розділені на групи на основі мішені, що атакується ними, [K F Raffa and T M Priester, J Agric Entomol, 2(1), 27-45, (1985)], але цей поділ є скоріше теоретичним, менше точним, насамперед тому, що дійсні метаболічні процеси не відомі повністю. Метаболізм більшості сполук проходить послідовно, але може проходити також одночасно, і за різними механі-

змами, таким чином, поділ менше інформативний, навіть, якщо ми рахуємо перший крок каскадної деградації за вирішальний.

За метаболічну деградацію більшості артроподицидів відповідає, у першу чергу, оксигеназна система. У літературі вважається, що сполуки цієї групи виявляють свою активність, в основному, за допомогою блокування ферменту цитохрому P-450 окисної системи мікросом [John E Cassida, J Agr Food Chem, 18(5), 753-772, (1970), R M Sacher, R L Metcalf and T R Fukuto, J Agr Food Chem, 16(5) 779-786, (1968)]. Ферменти, що формують структурно аналогічну групу так названих ізоферментів, складають велику частину детоксифікаційної системи організмів [Ortiz de Montellano, P R, Ed Cytochrom P-450 Structure Mech and Biochem, Plenum New York, (1986)]. Вони здійснюють детоксифікацію через моно-оксигенування субстрату, у результаті чого утворюється більш полярний продукт, який, можливо, після наступних трансформацій може бути елімінований організмом. Система руйнує самі різні структури тим самим шляхом. Тому вони також позначаються як оксигенази змішаної функції (MFO) і полісубстратні монооксигенази (PSMO).

На підставі цього очікується, що поверхня ферменту є неспецифічною також і для синергічної речовини. На противагу цьому, ми виявили, що сполуки можуть бути оптимізовані.

Для виділення й тестування ферментів цитохрому P-450 комах існують доступні стандартні способи [J G Scott and S S T Lee, Arch Insect Biochem, and Phys, 24, 1-19, (1993)]. Ферменти різних видів можуть показувати великі подібності, але вони можуть також значно відрізнятися друг від друга. Синергісти, відомі в літературі і досліджувані нами, належать до групи O-2-пропінілу й гомологів пропінілу і їх похідних (ефірів, оксим-ефірів, складних ефірів). Як показано в літературі, вони виявляють різну силу у різних видів, це означає, що окисна здатність видів до деякої міри варіює. Це є причиною високої селективності комах/сасаєць і високої селективності синергічної речовини, що є характерною рисою цієї групи сполук. Ці селективності, що не можуть бути безпосередньо пояснені способом дії, приведеним вище, є основами розробки і безпечного застосування. З іншого боку, це служить причиною того, що ці сполуки не стали комерційно доступними. Для всіх отриманих і оцінених сполук групи, поки що, ми можемо сказати, в основному, те, що їхня дія була зв'язана винятково з бічним пропініловим ланцюгом, цей ланцюг був заміщений в альельній позиції різними ариловими кільцями, головним чином, через атом кисню. Відомі сполуки, поки що, можуть бути розділені на наступні групи:

- феніл пропаргілові ефіри [Felling et al, J Agr Food Chem, 18(5), 78, (1970)],

- бензил пропаргілові ефіри [Ciba Geigy, Ger Offen, 2 235 005 (1972)],

- бензалдоксим пропаргілові ефіри [Ciba Geigy, Ger Offen, 2 016 190 (1970)],

- пропаргілові складні ефіри нафтоїкової кислоти [Hoffman-La Roche, Belg Patent, 867 849 (1978)],
- алкілфталіміди [FMC, Ger Patent, 1 217 693 (1966)],

пропарглові складні ефіри фенілфосфонікової кислоти [Niagara Chem Div., FMC Corp., Technical Data Sheet on NIA 16824, (1968)]

Перші дві групи підрозділяються на додаткові групи через високу мінливість ароматичної групи й замісників. Так, відомі нафтил пропарглові ефіри [Hoffman-La Roche, US 3 362 871 (1968), Ciba Geigy, Ger Offen, 2 100 325 (1971)], 4-гідроксинолін пропарглові ефіри [Alkaloids, HU 210 557, (1992)], метилendioксибензил пропарглові ефіри [Sumitomo, JP, 03 01177, (1973)] і альфа-заміщені метилendioксибензил пропарглові ефіри [Sumitomo, JP, 6124585, 6124586 (1986)]

У результаті досліджень нафтил пропінілових ефірів був зроблений висновок, що бутинілові ефіри, у першу чергу, 3-бутинілові ефіри, є більш сильними в порівнянні з аналогічними пропаргловими й пентиніловими ефірами [R M Sacher et al., J Agr Food Chem, 16, 779-786, (1968)]. Цікаво, однак, що продовження цієї роботи не пішло, відкриття не було також і запатентовано. Детальний аналіз наявних у літературі даних наводить на думку про те, що пропініловий бічний ланцюг не може бути замінений на гомологічні бічні ланцюги, оскільки публікації й патенти відносяться далі до похідних пропаргліу. Для того, щоб з'ясувати це протиріччя, ми одержали сполуки, про які йде мова, і виявили, що у протизагаду тому, що було описано в літературі, похідне 2-бутинілу (те, що закінчується метильною групою) є більш сильним у порівнянні з похідним 3-бутинілу, альфа-ізмери є більш сильними в порівнянні з аналогічними бета-ізомерами, і похідне 3-пентинілу сильніше, ніж похідне 2-бутинілу. Ці дані добре узгоджуються з нашою теорією, і приведені в літературі дані, мабуть, послужили причиною того, що цей напрямок не було продовжено іншими дослідниками. Існує також протиріччя й у відношенні активності похідних 4-пентинілфталіміду хоча вони й виявилися сильними синергічними речовинами алетрину, вони виявляють антагонізм у відношенні піретрину [HJaffe, J L Neumeyer, J Med Chem, 13, 901, (1970)]. У цих структурах, до того ж, алкініловий ланцюг закінчується потрійним зв'язком. Гібридні варіанти цих структур, називані N-алкілокси-о-пропаргпл-фталімідами, теж були отримані, потрійний зв'язок тут також знаходиться в термінальній позиції [Sumitomo, NL, 6 600 916 (1966)]. Підсумовуючи, зазначене, можна сказати, що найбільш активні представники групи, незважаючи на показану в деяких тестах високу активність і, чудові якості по їхньому відношенню синергічна речовина/активний інгредієнт [D J Henessy, Biochemical Toxicology of Insecticides, Ed., R D O'Brian & I Yamamoto, Academic Press, 105-114, (1970)], ніколи не були застосовані у практиці. Для цього є декілька причин: їхня активність не досягала сили попередніх, що добре зарекомендували себе, похідних, вони показували активність лише у вузькому діапазоні, їхня сила була високо видозалежною, і усередині окремих видів вона сильно залежала від "опору" індивіда. Таким чином, їх безпечне й широке застосування не було гарантовано.

Усі алкінільні сполуки, перераховані вище, є похідними загальної оптимальної структури, але

автори не представили детально взаємозв'язку, і не одержали найбільш активних представників, що знижують і підвищують підності цих груп сполук.

Ми експериментально перевірили, порівняли й проаналізували біологічну дію відомих сполук, а також нових, отриманих нами, похідних, і виявили структурний елемент, відповідальний за дію цих сполук. На підставі цього ми одержали нові сполуки, що по активності значно перевершують своїх попередників і сполучають у собі ті властивості, що гарантують ефективність на більшості видів і з більшістю відомих активних інгредієнтів.

Невіддільною частиною даного винаходу є відкриття того, що в оптимальних сполуках носієм активності служить потрійний зв'язок алкінільної структури з насиченим електронами Аг кільцем, що з'єднується з потрійним зв'язком через мобільний міст, який складається з трьох атомів. Атоми мосту й кільця мінливі і можуть мати замісників. Для збільшення активності кращим є увести ліпофільні й насичені електронами атоми й замісники. Таким чином, атомами мосту можуть бути (крім атомів вуглецю) гетероатоми кисню, сірки, азоту й фосфору. Ці атоми можуть бути з'єднані простим або множинним зв'язками один з одним і, вибірково, із додатковими замісниками, що містять вищезгадані гетероатоми, які можуть бути заміщені додатковими функціональними групами або похідними. Атоми можуть замінювати один одного. Перший елемент мосту зі своїм замісником може утворювати кільце, яке може бути приєднане до ароматичного кільця, і, таким чином, може являти собою частину насиченої електронами частки. У кільці, з'єднане з мостом, також, можуть бути введені перераховані вище гетероатоми, і ефект може бути додатково посилений за допомогою введення алкокси, галоген, алкіл, галоалкіл або нітро замісників. Кільце може бути 5-, 6-, або 7-членним, може бути зв'язане з додатковим кільцем, побудованим відповідно до вищезгаданого принципу, і може включати перший елемент мосту. Сполуки, у яких ацетиленовий водень алкінільного бічного ланцюга заміщений метильною групою, показують більш високу активність у порівнянні з аналогами, що мають термінальний потрійний зв'язок. Дотримуючи ці правила, ми можемо одержати нові замісники, за допомогою яких можна модифікувати властивості сполук відповідно до вимоги (ліпофільність, трансламінальність, систематичність, і т.і.) області застосування.

Серед ізомерів оптично активних сполук, наприклад, а-метил-заміщених похідних бензилу, R(+)-енантиомери сильніше, ніж S(-)-енантиомери. Різниця між активностями ізомерів зростає зі збільшенням активності рацемічної суміші.

Розроблені нами сполуки є новими, вони характеризуються неординарною селективністю ссавець/комаха і високою силою, що виявляється при низькій дозі відносно активного інгредієнта. Це приписується у крайній високій рецепторній спорідненості наших сполук. У порівняльних експериментах індекси наших сполук значно перевершували такі раніше відомі синергічні сполуки активних інгредієнтів, чий метаболізм заснований на мікросомальному окисленні. Ця висока активність і селективність були продемонстровані на польових

дослідженнях, проведених на малих ділянках. Сполуки не виявляли фототоксичності, не відокремлювалися від активних інгредієнтів, їхні фізико-хімічні параметри добре збігалися з такими ж параметрами активного інгредієнта. При сполученні цих особливостей співвідношення доз/ефективність/ціна, яке раніше було перешкодою цьому винаходу, може бути переважно модифіковано, і заявка стає можливою.

З використанням активних сполук загальної формули I може бути, переважно, посилений ефект наступних відомих артроподицидних активних інгредієнтів:

Похідні ацетаміду наприклад, оксаміл,

Сполуки бензоілсечовини наприклад, флуци-
клоксурон, гексафлумурон, тефлубензурон, триф-
лумурон,

Бензоілсечовино-подібні IGR сполуки,

Біциклопентадієнові сполуки наприклад, геп-
теносфос,

Дифенільні сполуки з пересіченими мостами
наприклад, етофенпрокс, бромпропілат, метокси-
хлор, темефос, тетрадіфон,

Карбамати наприклад, амінокарб, алдикарб,
алдоксикарб, асулам, бендіокарб, бенфуракарб,
карбаріл, карбетаїд, карбофуран, карбосульфат,
діетоксикарб, діоксикарб, етіофенкарб, фенобу-
карб, феноксикарб, фуратокарб, ізопрокарб, ме-
томіл, оксаміл, піримікарб (піримор), пропоксур,
тіодикарб, тіофанокс, ксиліпкарб,

Похідні карбамоілоксиму наприклад, алані-
карб, бутіокарбоксим,

Циклодієни наприклад, алдрін, хлордан, ен-
досульфат, гептахлор,

Діазолі фіпроніл,

Гідразиди RH 5992, RH 5849, CGA 215'944,

Аналоги нерестоксину наприклад, бенсуль-
тап

Нітроімідазолінілленаміни наприклад, імід-
а-клопрід,

Органофосфорні сполуки наприклад, хіна-
лфос, діазинон, фосалон, диметоат, ацинфос-
метил,

Сполуки органотину наприклад, азоциклотин,
цигексатин, фенбутатин оксид SSI-121,

Феноксисполуки наприклад, діафентіурон,

Піразолі наприклад, піразофос,

Піретроїди наприклад, алетрин, бісалетрин
(есбол), акріатрин, фенвалерат, емпентрин, пра-
летрин, ресметрин, MT1-800, флуфенпрокс, пер-
метрин, тетраметрин, циперметрин і їхні ізомери, і
комбінації ізомерів,

Піридазинони наприклад, піридабен,

Похідні піридинів наприклад, хлорпірифос

Похідні піримідинів наприклад, піриміфос-
етил, піриміфос-метил,

Піролі наприклад, AC 303-t, 630,

Хіназоліни наприклад, феназахін,

Похідні терпеноїдів наприклад, метопрен,

Тетразини наприклад, хлофентезин, Szi-121
(флуфензин),

Тіадіазини наприклад, бупрофезин,

Тіазолідин наприклад, гекситіазокс,

Триазолі наприклад, ісазофос, RH 7988,

Хлорировані вуглеводні ліндан,

Макроциклічні лактони,

Тебуфенпірад, Фенпіроксимат,
Триазамат

Вищезгадані відомі активні інгредієнти, описані
в 8-му і 10-му Виданнях Довідника по Пестицидах
(8th and 10th Edition of the Pesticide Manual, Euro-
pean Patent Application No 0635499 (SZI-121),
A G Chem New Compound review vol 11 (1993) і
Symposium Series 504 p 272, відповідно)

Сполуки загальної формули I можуть бути,
найбільш переважно, використані для посилення
ефекту карбаматів, переважно, карбофурану. Ми
виявили, що сполуки мають подвійну дію, вони є
чудовими речовинами, що підсилюють артроподи-
цидні активні інгредієнти, і вони перешкоджають
індивідуальному росту артроподу шляхом ушко-
дження біосинтезу екдису, матеріалу, що грає
центральну роль у рості артроподу. Таким чином,
існує недовозначне взаємовідношення між синергі-
чними активностями й активностями, що ушко-
джують індивідуальний ріст. Останній з названих
ефектів, крім видатної метаболізм-блокуючої акти-
вності сполук, є також наслідком факту, що ці ма-
теріали, у контрасті з іншими, раніше відомими
родами сполук, практично не розпадаються, або
розпадаються тільки вкрай повільно в організмі
артроподу. Таким чином, будучи використаними
єдино, тривалий період, у залежності від фаз ен-
докринної регуляції, вони здатні блокувати синтез
гормонів і перешкоджати деградації ендо- і екзобі-
отиків. Унаслідок нагромадження токсинів в орга-
нізмі, комахи стають нездатними жити, вони не
харчуються, продукція яєць знижується і репродук-
ція зупиняється.

Крім цих посилених активностей, значення то-
ксичності сполук на ссавцях не збільшувалися. Це
може бути віднесене до різниці у значеннях елек-
тронних потенціалів систем мітосомального оки-
слення у ссавцях і у артроподі. Тоді як значення
окисного потенціалу вищих організмів високі, і то-
му вони здатні пробивати електронний бар'єр си-
нергічних речовин, що знаходяться в комплексі,
окисна система артроподу з її невеликим потенці-
алом не здатна окислювати і таким способом ви-
даляти комплексні молекули з поверхні ферменту,
приводячи до паралічу системи. Це є причиною,
чому сполуки можуть бути використані безпечно й
селективно. Швидко, вище за середню, деградація
й виведення сполук із ссавців, обумовлені високою
активністю їхніх ферментів і швидким зв'язуванням
ферментів, забезпечують те, що, у контрасті з ар-
троподом, ці матеріали не підсилюють ефекти біо-
тиків, виявлених або ужитих організмом ссавців, і
тому вони безпечні. Ефект був продемонстрован-
ий нами на різних видах артроподу. Використані
єдино, або в якості синергічної речовини, сполуки
були активні на комах, попелицях і також на
кліщах. У світлі вищесказаного, цей факт знову
відноситься до якісно відмінної детоксифікаційної
системи ссавців. Дуже цінною перевагою наших
сполук є те, що при використанні їх на видах з
розвинутою усталеністю, токсична доза може бути
знижена стосовно початкової дози відомого актив-
ного інгредієнта (вимірюваної на чутливих штаммах).
Цього не спостерігалось з іншими синергічними
речовинами. Це уможливило безпечне й ефектив-
не обертання зі стійкими популяціями у відповід-

ності з сучасними правилами

Крім очікуваних переваг, згаданих вище (сполуки уможливають розвиток препаратів, які менш дорогі, менш токсичні на ссавцях, селективні і можуть пригнічувати усталеність), за допомогою цих сполук можуть бути обновлені добре відомі активні інгредієнти, чий ринок упав в останні роки через усталеність, що розвилася до них (Карбофуран, Хіналфос, Картап, Метоміл). Наші сполуки забезпечують нове використання й можливості ринку, тому що вони підсилюють ефективність менш активних матеріалів (Ресметрин, Біоалетрин, Піримікарб і т.д.) до рівня найбільш активних сполук без збільшення їхньої токсичності РВО, що знаходиться на ринку у великих кількостях, у природних ресурсах розкладається повільно - у зростаючій вартості, і який не є привабливим унаслідок приписуваного йому ефекту, що викликає пухлину, також може бути замінений за допомогою наших сполук

Одержання сполук загальної формули 1 відрізняється в залежності від різних груп сполук, і може бути проведено хімічними способами, характерними для одержання цих груп

Так

а) для одержання сполук загальної формули IA, де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, Y, E, m, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, сполуки загальної формули II і III піддають реакції, де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, Y, E, m, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, A і B є групами, що підходять для формування ефірного зв'язку,

б) для одержання сполук загальної формули IB, де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, Y, E, m, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, сполуки загальної формули VI і VII піддають реакції, де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, Y, E, m, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, і C і D є групами, що підходять для формування амідного зв'язку,

в) для одержання сполук загальної формули IC, де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, E, m, n, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, R³ і R⁴, незалежно, означають H, алкіл, алкеніл, галоалкіл, феніл, заміщений феніл, сполуки загальної формули VI і VII піддають реакції, де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, E, m, n, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, R³ і R⁴ можуть, незалежно, означати H, алкіл, алкеніл, галоалкіл, феніл, заміщений феніл, F і G є групами, що підходять для формування ефірного зв'язку,

г) для одержання сполук загальної формули ID, де Ar-(CR²R³)_m-(CR⁴R⁵)_n-N є карбоксимідною групою R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, E, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, карбоксимід загальної формули VIII піддають реакції із сполукою загальної формули IX, де R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, E, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, і Lg являє собою залишкову групу,

д) для одержання сполук загальної формули IE, де Ar, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R, E, m, n, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, сполуки загальної формули X і XI піддають реакції, де Ar, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, E, m, n, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, H і I являють собою групи, підхожі для формування

-N-

R¹⁰

групи, де R¹⁰ має те ж значення, яке визначено вище,

е) для одержання сполук загальної формули IF, де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, E, m, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, сполуки загальної формули XII і IX піддають реакції, де Ar, R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, E, m, n, o і p мають ті ж значення, які визначені вище, і Lg являє собою залишкову групу, і якщо бажано, отримана в такий спосіб сполука може бути трансформована в його солі, або може бути вивільнена з його солей, і, якщо бажано, можуть бути відділені оптично активні ізомери

Для одержання сполук загальної формули 1, переважно

а) кислий галід загальної формули II піддають реакції з алкінолом загальної формули III, або карбоксилікову кислоту загальної формули II піддають реакції з алкіновим галогенідом загальної формули III у присутності кислотозв'язуючого агента, або карбоксилікову кислоту загальної формули II піддають реакції з алкінолом загальної формули III у присутності активатора, переважно, діетил азодикарбоксилату і трифенілфосфіну або дициклогексилкарбодіміду і кислого катализатора,

б) кислий галід загальної формули II піддають реакції з первинним або вторинним алкініламіном загальної формули V, або карбоксамід загальної формули IV піддають реакції з алкіновим галогенідом загальної формули V, оптимально, у присутності кислото-зв'язуючого агента,

в) спирт загальної формули VI піддають реакції з алкіновим галогенідом загальної формули VII, або галогенід загальної формули VI піддають реакції з алкінолом загальної формули VII у присутності основи, або спирт загальної формули VI і алкінол загальної формули VII піддають реакції у присутності активатора, переважно, діетил азодикарбоксилату і трифенілфосфіну або дициклогексилкарбодіміду і кислого катализатора,

г) карбоксимід загальної формули VIII піддають реакції у присутності основи з алкіновим галогенідом або -месилатом, -тосилатом, -трифтороацетатом загальної формули IX, або

д) вторинний амін загальної формули X піддають реакції з алкіновим галогенідом загальної формули XI, або галогенід загальної формули X піддають реакції з вторинним аміном загальної формули XI у присутності основи, або

е) алдоксим або кетоксим загальної формули XII піддають реакції у присутності основи з алкініл галогенідом або -месилатом, -тосилатом, -трифтороацетатом загальної формули IX

Сполуки, отримані й заявлені нами, є новими, вони не розкриті в літературі, їхні структури були досліджувані після очищення, очищення перевірене методами TLC і GC. Молекулярна формула сполук підтверджена елементарним аналізом, і структури були виразно підтверджені дослідженнями IR, IH- і ¹³C-ЯМР

Матеріали можуть бути формульовані як незалежні композиції або в суміші з іншими відомими артроподицидними активними інгредієнтами, і згідно з метою заявки, можуть бути використані відомі носії й інші додаткові матеріали. Таким чи-

ном, відомими способами можуть бути отримані концентрати емульсій, мікроемульсій, пил, аерозолі, пари і дими [Phone Poulen-Geronazzo Surfactant and Specialities for Plant Protection, Application Manual (1994), ICI Surfactants, Application Manual (1992)]

У рамках заявки препарат, що містить сполуку загальної формули I, і препарат, що містить відомі активні інгредієнт(и), можуть бути використані один після одного, або шляхом одержання їхньої суміші великого об'єму

Для демонстрації рамок нашого винаходу ми представляємо наступні приклади без обмеження рамок прикладів

Приклади одержання

Чистоту сполук перевіряли методами TCL і GC (CP 9000, CP-SIL-5CB, 60м x 0,53мм, 5мл/хв N₂, FID, 220°C) Як показано, з використанням цих методів усі сполуки мали чистоту більш 95% Структуру матеріалів підтверджували дослідями IR, ІН і C13-ЯРМ, молекулярні формули були підтверджені елементарним аналізом

1 Алкілові ефіри

Загальна процедура

A)

Підходящий алкіновий спирт розчиняли у сухому бензолі, додавали піридин і охолоджували суміш до 0 - 5°C До цієї суміші додавали ацил хлорид з такою швидкістю, що внутрішня температура не перевищувала 5°C Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом ночі, відфільтровували гідрохлорид піридину, що випав в осад Фільтрат нейтралізували розчином хлориду натрію, висушували на MgSO₄ і випарювали Матеріал очищували хроматографією

B)

6 ммоль кислоти розчиняли у 20мл сухого ТГФ і додавали 1,0г (6 ммоль) діетил азодикарбоксилату (DEAD) Суміш охолоджували на льодяній водяній лазні і додавали розчин 10 ммоль алкінолу і 1,6г (6ммоль) трифенілфосфіну у 10мл ТГФ Характерний оранжевий колір DEAD поступово зникав Розчин перемішували при кімнатній температурі протягом ночі, потім його розводили 50мл етилацетату, промивали насиченим розчином хлориду натрію, висушували і випарювали З залишку кристалізувався оксид трифенілфосфіну на додавання суміші гексан-етилацетат Фільтрат очищували колоночною хроматографією

	сполука	Mp(C°)	IR v(cm ⁻¹)	¹ H-NMR δ(ppm)	¹³ C-NMR δ(ppm)
1,1-501	2-пропініл 1,3-бензодіоксоп-5-карбоксилат	69 - 70	3270, 3010, 2922, 2853, 2124, 1726, 1625, 1606, 1501, 1445, 1373, 1279, 1263, 1157, 1103, 1076, 1039, 762	2 51(1H t, J = 2 4Hz, =C-H), 4 88 (2H d J=2 4Hz, OCH ₂ -C≡), 6 03 (2H, s OCH ₂ O), 6 83(1H,d,J=8 2Hz) 7 47(1H,d,J=1 6Hz), 7 66(1H, dd,J-8 2 1 6Hz	52 34 (OCH ₂ -C≡), 74 92 (=CH), 77 81 (OCH ₂ -C≡), 101 85 (OCH ₂ O), 107 99, 109 59 (C-4 C-7) 123 29 (C-5), 125 71 (C-6), 147 74 (C-3a) 151 91 (C-7a), 165 07 (CO ефір)
1,2-502	2-бутиніл 1,3-бензодіоксоп-5-карбоксилат	63 - 64	3016, 2959, 2920, 2244, 1714, 1626, 1606, 1508, 1450, 1372, 1276, 1240, 1163, 1117, 1078, 1036, 970, 925, 758	1 86(3H,t,J=2 3Hz, =C-CH ₃), 4 84 (2H, q, J=2 3Hz, OCH ₂ -C≡), 6 03(2H,s, OCH ₂ C≡), 6 83(1H,d,J=8 2Hz), 7 47(1H,d,J=1 6Hz), 7 67(1H dd J=8 2, 1 6Hz)	3 65 (=C-CH ₃), 53 19 (OCH ₂ -C≡), 73 33 (OCH ₂ -C≡), 83 17(=C-CH ₃), 101 81(OCH ₂ O), 107 95, 109 62 (C-4,C-7), 123 69 (C-5), 125 62 (C-6), 147 72 (C-3a), 15 1 78 (C-7a), 165 33 (CO ефір)

*рт - означає тут і далі по тексту - частин на мільйон

2 Алкініл-аміди

Загальна процедура

Розчин ацил хлориду піддавали реакції з розчином алкініламіну у присутності піридину, при кімнатній температурі Суспензію розбавляли,

промивали послідовно водою, розведеним розчином гідрохлорної кислоти й розчином гідрокарбонату натрію, висушували, випарювали й очищували хроматографією й кристалізацією

Таблиця

	Сполука	Мр(С°)	IR v(cm ⁻¹)	¹ H-NMR δ(ppm)	¹³ C-NMR δ(ppm)
2 1-523	N-(2-бутиніл)-3,4-метилен-діокси-бензамід	143-144	3334 3075 2918, 1641, 1620 1605, 1546, 1500, 1485 1313, 1264 1239, 1042	1 82(3H, t, J=2 4Hz CH ₃ -C≡), 4 16(2H m, NH-CH ₂ -C≡) 6 02 (2H s, (CH ₂ O) ₂), 6 23 (NH) 6 81 (1H, dd, J=0 6, 7 8 Hz, H-4), 7 28-7 34 (2H M, H-6, H-7)	3 54 (CH ₃ -C≡), 30 37 (NH-CH ₂ -C≡), 74 72 and 79 77 (C≡C) 101 73 (OCH ₂ O), 107 72 108 02 (C-4 C-7), 121 70(C-6), 128 26 (C-5) 148 01 (C-5a) 150 49 (C-7a), 166 37 (CONH)
2 2-535	N-(2-бутиніл)-2-нафтамід	133-134	3295 (NH), 3055 2922 2913 2850 1641, 1629 1602, 1541, 1414, 1309 776 756	1 08(3H, t, J=2 1 Hz, CH ₃ -C≡), 3 38(1H, s NH) 4 10 (2H m CH ₂ -C≡), 7 60 (2H m) 8 0 (3H m), 8 48(1H, s H-1), 9 03(1H t J=5 3 Hz)	3 27 (CH ₃ -O) 29 11 (-CH ₂ -C≡), 76 77 and 78 07 (C≡C), 124 29 (C-3), 126 90, 127 82 перекриття трьох сигналів 128 08 129 07 131 51 (C-4a) 132 32(C-2) 134 37(C-8a) 166 07 (CO)
2 3-541	N-(2-пропініл)-1-нафтамід	105-106	3229 (NH), 3046 2963 2927 2118 1635 161S 1590 1576 1531 1415 1301 1245 1033 788 773, 759 519	2 27 (3H t J=2 4 Hz H-C≡), 4 24(2H q J=2 4 CH ₂ -C≡), 6 52 (1H broad s NH) 7 35(1H t J=8 1 Hz) 7 50(3H m) 7 84 (2H m) 8 26 (1H m)	29 62 (-CH ₂ -C≡) 71-80 (H-C≡C) 79 43 (H-C≡C) 124 59 125 29, 125 29 126 41 127 14, 128 28 130 06 (C-8a) 130 85 (C-2) 133 34 (C-1) 133 59 (C-4a) 169 14 (CO)
2 4-542	N-(2-бутиніл)-1-нафтамід	120-122	5278 (NH), 3046, 3011, 2917 2856, 1632 1618, 591 1577, 1522, 1444, 432, 1287, 1258 783	1 83(3H, t J=2 1 Hz, CH ₃ -C≡), 4 25 (2H q J=2 1Hz CH ₂ -C≡) 6 25 (1H, s NH) 7 31-7 60 (3H m) 7 85 (2H m), 3 32(1 H, m)	3 50 (CH ₃ -C≡) 30 24 (-CH ₂ -C≡) 74 47 and 79 81 (C≡C) 124 59 125 19 124 62 125 09, 125 37 126 39, 127 10, 128 26 130 11 (C-8a) 130 75 (C-2) 135 64 and 133 75 (C-1, C-4a), 169 03 (CO)

3 Алкілліміди

Загальна процедура

До розчину фталіміду у сухому ДМФ додавали 1 молярний еквівалент сухого карбонату калію і до цієї суспензії капельно додавали розчин толуо-

лу в 1 молярному еквіваленті алкілїл бромїду Суспензію перемішували при 80°C протягом 3 годин, потім її переливали на крижану воду, збирали кристали і кристалізували з 96% етанолу

	Сполука	Мр(С°)	IR v(cm ⁻¹)	¹ H-NMR δ(ppm)	¹³ C-NMR δ(ppm)
3 1-537	N-(бут-2-їніл)-фталімід	216-218	3090, 3040 (H-C ароматич) 2957, 2920 (CH аліфат), 2234 (C≡C) 1768 1718 (CO), 1609(C=C ароматич) 1468, 1431, 1397, 1354, 1333, 1126, 1090, 952, 775, 732, 712, 629, 560, 532	1 76(3H, t, J=2,3Hz CH ₃ -C≡), 4 32 (2H q, J=2 3 Hz, N-CN ₃ -C≡), 7 86-7 91 (4H m, ароматич)	3 12 (CH ₃ -C≡) 27 16 (N-CH ₂ -C≡) 73 82 (CH ₃ -C≡), 79 06 (CH ₂ -C≡), 123 48 (C-3 C-6), 131 64(C-1 C-2), 134 87 (C-4 C-5) 167 01 (CO)

4 (Арил-алкіл)-, алкіл-алкілїл ефіри

4 0 Одержання 1-[(2-бутїнілокси)-етил]-3,4-диметоксибензолу (сполука 599)

У колбі об'ємом 50мл, що містить термометр, магніт для перемішування, лійку і з'єднаній із системою інертного газу, готували суспензію 30мл сухого ТГФ і 1,5г (0,063моля) NaN (сса 90%) До суспензії капельно додавали розчин 4,0г (0,021

моля) а-метилвератри-спирту у 21мл сухого ТГФ при кімнатній температурі Суміш нагрівали при відливї протягом 1 години, охолоджували до кімнатної температури, додавали 4,1г (0,0315 моль) 1-бromo-2-бутїну, потім продовжували нагрівання За реакцією слїдувала ТІС (елюент гексан- EtOAc 4 1) Реакцію закінчували приблизно через 3-4 години

До охолодженої мутної суспензії додавали 50мл ефіру, суміш фільтрували на Целіті, фільтрат промивали дистильованою водою, висушували на сульфаті магнію і випарювали. Залишкове масло очищували колоночною хроматографією (елюент гексан-EtOAc 4 : 1, $R^1 = 0.37$)

Вихід 2,3г (9,8ммоль), 46.9%

Чистоту продукту перевіряли аналізом GC (CP 9000, CP-SIL-5CB, 60м x 0.53мм, 5мл/хв N₂, FID, 250°C) $t_R = 12.0$ хв, >99%

Підтвердження структури

Елементарний аналіз (C₁₄H₁₇O₃, 233.29)

підрховано C% 72.08, H% 7.35 виявлено C% 69.70, H% 7.21

IR (CHCl₃) $\nu_{cm^{-1}}$

2976, 2855, 2837, 1605, 1595, 1514, 1465, 1419, 1371, 1353, 1311, 1260, 1164, 1141, 1086, 1027, 864

¹H-ЯМР (200 МГц, CDCl₃) δ
1.46 (3H, d, J=6.5 Гц, CH-CH₃), 1.85 (3H, t, J=2.3 Гц, =C-CH₃),
3.83 і 4.01 (2H, ABX₃, J_{AB} = 15.0 Гц, J_{AX} = J_{BX} = 2.3 Гц, =C-CH₂O),
3.87 і 3.89 (сума 6H, s кожний OCH₃)
4.55 (2H, q, J=6.5 Гц, Ar-CHO),
6.80-6.89 (3H, т, ароматичний)
¹³C-ЯМР (50 МГц, CDCl₃) δ
3.61 (=C-CH₃), 23.76 (CH-CH₃), 55.87 (OCH₃),
55.96 (C-CH₂),
75.36 (=C-CH₂), 76.40 (Ar-CH-CH₃), 81.91 (=C-CH₃), 109.06 (C-2),
110.86 (C-5), 118.94 (C-6), 135.30 (C-1),
148.52 (C-3), 149.19 (C-4)

Аналогічно тому, як описано у Прикладі 4.0, ми одержали наступні сполуки

	І сполука	Мр(С°)	IR $\nu(cm^{-1})$	¹ H-NMR δ (ppm)	¹³ C-NMR δ (ppm)
4 1-279	1-нафтил-метил 2-бутиніловий ефір	масло	3044, 3001, 2945, 2920, 2854, 1598, 1509, 1356, 1166, 1086, 1067	1.93(3H, t, J=2.3 Hz, C=C-CH ₃), 4.22 (2H q, J=2.1 Hz O-CH ₂ -C=C), 5.06(2H s C ₁₀ H ₇ -CH ₂ -O), 7.45(1H t, J=8 Hz), 7.53 (3H, m), 7.84(1H, d, J=8.1 Hz), 7.88 (3H, m), 7.88 (1H d, J=7.7 Hz), 8.19(1H, d, J=8.2 Hz)	3.6 (C=C-CH ₃), 57.71 (O-CH ₂ -C=C), 69.72 (C ₁₀ H ₇ -CH ₂ -O), 75.10 (O-CH ₂ -C=C), 82.76 (O-CH ₂ -C=C), 124.03, 125.10, 125.72, 126.19, 126.85, 128.43, 128.72, 131.79 (C-8a), 133.06, 133.70
4 2-292	1-[1-(2-бутинілокси)-етил]-нафталін	масло	3052, 2977, 2921, 2856, 1596, 1509, 1444, 1371, 1095, 1078	1.67(3H d, J=6.5 Hz, CH ₃ -CH), 1.87(3H, r, J=2.3 Hz=C-CH ₃), 2.96 and 4.15 (summa 2H ABX, J _{AB} =15.0 Hz, J _{AX} =J _{BX} =2.3 Hz, OCH ₂ -C=C), 5.40(1H q, J=6.5 Hz C ₁₀ H ₇ -CH-O), 7.51 (3H m), 7.61 (1H, d, J=6.8 Hz), 7.79(1H d, J=8.1 Hz), 7.89 (1H dd, J=7.9, 1.8 Hz), 8.22(1H d, J=8.1 Hz)	3.64 (C=C-CH ₃), 22.96 (CH ₃ -CH), 56.37 (O-CH ₂ -C=C), 74.29 (CH ₃ -CH), 75.36 and 82.14 (C=C), 123.26 (C-8), 123.52, 125.50, 125.85, 127.92, 128.83, 130.78 (C-8a), 133.88 (C-4a), 138.42 (C-1)
4 3-454	1-[1-(2-бутинілокси)-пропіл]-нафталін	олія	3058, 3048, 3000, 2962, 2932, 2923, 2876, 2856, 1598, 1509, 1460, 1105, 1062	1.02(3H, t, J=7.4 Hz, CH ₃ -CH ₂), 1.89(3H t, J=2.3 Hz, C=C-CH ₃), 2.03 (2H m, CH ₃ -CH ₂), 3.95 and 4.17 (summa 2H ABX, J _{AB} =15.0 Hz, J _{AX} =J _{BX} =2.3 Hz, OCH ₂ -C=C), 5.15(1H t, J=6.4 Hz, C ₁₀ H ₇ -CH-O), 7.53 (3H m), 7.59 (1H, d), 7.81 (1H, d), 7.89 (3H, m), 8.27(1H, d)	3.59(C=C-CH ₃), 10.62 (CH ₃ -CH ₂), 30.27 (CH ₃ -CH ₂), 56.54 (O-CH ₂ -C=C), 75.50(O-CH ₂ -C=C), 80.08 і 81.96 (OCH-нафтил і O-CH ₂ -C=C), 123.43 (C-8), 124.40, 125.31, 125.36, 125.73, 127.91, 128.79, 131.19 (C-8a), 1.33.88 (C-4a), 137.12(C-1)
4 4-472	1-[2-метил-1(2-бутинілокси)-пропіл]-нафталін	олія	3051, 2959, 2922, 2871, 1598, 1509, 1466, 1064	0.87 and 1.16 (summa 6H, d each, J = 6 Hz, CH(CH ₃) ₂), 1.88(3H, t, J=2.3 Hz, C=C-CH ₃), 2.31(1H, m, CH(CH ₃) ₂), 3.89 and 4.14 (2H summa ABX ₃ , J _{AB} =15 Hz, J _{AX} =J _{BX} = 2.3 Hz, OCH ₂), 4.92(1H, d, J = 6 Hz, CH-O), 7.53(4H, m), 7.83(1H d, J=8 Hz), 7.91(1H dd, J=7.2 Hz), 8.30(1H d, J=7.6 Hz)	3.57 (C=C-CH ₃), 19.87 and 18.77(CH(CH ₃) ₂), 34.20 (CH(CH ₃) ₂), 56.7 (OCH ₂), 75.67 (C=C-CH ₃), 81.77 (C=C-CH ₃), 123.84 (C-8), 125.15, 125.31, 125.39, 125.60, 127.91 (C-4), 128.76 (C-5), 131.74 (C-8a), 133.87 (C-4a), 136.56 (C-1)

Продовження таблиці

	І сполука	Мр(С°)	IR ν(cm ⁻¹)	¹ H-NMR δ (ppm)	¹³ C-NMR δ (ppm)
4 5-389	1-[(1-метил)-(2-пропінілокси)-метил]-нафталін	олія	3306, 3049, 2990, 293, 2866, 1599, 1510, 1441, 1374, 1327, 1099, 1064	1 51(3H d J=6Hz) CH ₃ , 2 56(1H d J=2Hz), CH 4 30(H qxd J=6 2Hz)OCH 4 91 and 5 34 (2H AB J _{AB} =15Hz)OCH ₂ 7 48 (1H,dd,J=7 8Hz) 7 54(3H m) 7 86(2H m, 8 18(1H, mxd J=6Hz) ароматичний	22 1 CH ₃ 64 25 OCH 68 99 CH 73 34 aryl-CH ₂ 83 71 CH-C 124 11 C-8 127 17 C-2 125 74 C-3 126 18 C-6 126 92 C-7 4 128 47 C-4 128 75 C-5 131 88 C-8a 133 20 C-4a, 133 77 C-1
4 6-256	2-[1-(2-пропінілокси)-етил]-нафталін	олія	3307, 3000, 2979, 2929, 2857, 1603, 1505, 1442, 1373, 1311, 1270, 1215, 1087, 1055, 860, 821, 633	1 58(3H,d,J=6 5Hz, CH ₃ -CH) 2 44(1H t, J=2 4Hz) CH 3 92(1H,dd J=2 4 15 7Hz) OCH _a -C≡C 4 13(1H dd,J=2 4 15 7Hz), OCH _b -C≡C 4 84(1H, q,J=6 5Hz, C ₁₀ H ₇ CH-O), 7 50(3H, m), 7 77(1H,s), 7 85(3H, m)	23 66 (CH ₃ -CH), 55 55 (O-CH ₂ -C≡C), 74 07 and 76 80 (CH-O CCH) 79 98, (CCH), 124 11 (C-6), 125 60 (C-7), 125 90, 126 15, 127 68 127 85, 128 5 133 16 133 21, 139 75 (C-1)
4 7-293	2-[1-(2-бутинілокси)-етил]-нафталін	олія	3051, 2977, 2920, 2854, 1602, 1444, 1084	1 57(3H d J=6 5Hz, CH ₃ -CH) 1 87(3H t J=2 3Hz, CH ₃ -C), 3 90 and 4 08(1-1H, A3X3, J=15,2 3Hz OCH _a -C≡C), 4 79(1H,q,J=6 5, C ₁₀ H ₇ -CH-O) 7 49 (3H, m) 7 77(1H,bs,H-1), 7 85(3H,m)	3 64 (C≡C-CH ₃), 23 78 (CH ₃ -CH) 56 23 (O-CH ₂ -C≡C) 75 28 (C≡C-CH ₃), 76 72 (CH-CH ₃), 82 10 (C≡C-CH ₃), 124 14 (C-6) 125 42 125 78 126 05 127 64 127 80 128 40 33 07 (C-4), 133 19 C-8), 140 14(C-2)
4 8-441	5-[(бут-2-ішлокси)-метил] 1 3-бензодіоксол	олія	2997, 2946, 2921, 2888, 2376, 1609, 1503, 1491, 1445, 1251, 1099, 1070, 1042, 937, 865, 810	1 87(3H t J=2 3Hz Me) 4 10(2H q J=2 3Hz O-CH ₂ -C≡) 4 47(2H s O-CH ₂ -Ar) 5 94 (2H s O-CH ₂ -O), 6 76 (1H d J=8Hz H-7), 6 81(1H dd J=8 15Hz,H-6),686(1H,J=1,5Hz H-4)	3 52 (Me) 57 29 (O-CH ₂ -C≡) 71 15(O-CH ₂ -Ar) 82 54(CH ₃ -C≡), 100 9C-2, 107 95, 108 71(C-4 7), 121 68 (C-6) 131 39 (C-5) 147 15, 147 66(C3a, C-7a)
4 9-484	5-[2-метил-1-(2-бутинілокси)-пропіл]-1,3-бензодіоксоп	олія	2958, 2921, 2874, 1608, 1502, 1486, 1441, 1076, 1041, 940	0 63 and 0 94 (summa 6H, d each J=6 8Hz, CH(CH ₃) ₂), 1 76(3H,t,J=2 3Hz C≡C-CH ₃), 1 81(1H,m, CH(CH ₃) ₂), 3 69 and 3 94 (summa 2H ABX ₃ ,J _{AB} =15 1Hz, J _{AX} =J _{BX} =2 3Hz OCH ₂),3 86(1H d J=7 8Hz CH-O) 5 87 (2H AB OCH ₂ O), 6 62(1H dd J=7 9, 1 8Hz, 6-H) 6 68(1H,d,J=7 9Hz 7-H) 6 71(1H d J=1 6Hz 4-H)	3 58 (C≡C-CH ₃) 18 93 and 19 30 ((CH(CH ₃) ₂),34 42 (CH(CH ₃) ₂), 56 20 (OCH ₂), 75 48 (C≡C-CH ₃),81 66(C≡C-CH ₃),86 25(CH-O), 100 85 (OCH ₂ O), 107 44, 107 63(C-4, 7), 121 29 (C-6), 134 48(0-5), 146 88 and 147 63(C-3a, 7a)
4 10 554	5-[(бут-2-інілокси)-циклогексил-метил]-1,3-бензодіоксоп	олія	2920 2877, 2851, 1610, 1502, 1485, 1441, 1357, 1243, 1132, 1064, 1040, 942	0 84-1 31 (6H m) 1 50-1 77 (4H m) 1 83 (3H t J=2 3Hz ≡C-CH ₃) 2 08(1H m H-1), 3 76 and 4 01 (ABX ₃ ,J _{AB} =15Hz J _{AX} =J _{BX} =2 3Hz-OCH ₂),3 98(1H d,J=8 3Hz CH-O) 5 97 (2H s,OCH ₂ O) 6 65-6 78(3H, m)	3 64(C≡C-CH ₃)25 93 and 26 05 (C-2' C-6') 26 52 (C-3) 29 25 and 29 86 (C-3' C-5') 43 97 (C-'), 56 19 (OCH ₂) 75 57 (C≡C-CH ₃) 81 64(C≡C-CH ₃) 85 45 (CH-O) 100 88 (OC H ₂ O) 107 47 and 107 64 (C-4 C-7) 121 31 (C-6), 134 48 (C-5), 146 91 and 147 69 (C-3a C-7a)
4 11-555	5-[(бут-2-інілокси)-феніл-метил]-1,3-	олія	2983, 2887, 2859, 1605, 1502, 1486, 1442, 1357, 1239, 1037, 937	1 89(3H, t,J=2 3Hz ≡C-CH ₃),4 12(2H,q J=2 3Hz, OCH ₂), 5 56 (1H,s,CH-O),5 93 (2H, s OCH ₂ O),	3 69 (C≡C-CH ₃) 56 34 (OCH ₂), 75 12 (C≡C-CH ₃),81,23 (C≡C-CH ₃), 82 56 (CH-O) 100 99 (OCH ₂ O), 107 78 and 107 95

25		49864		26	
	бензодіоксоль			6 74-6 86 (3H, m), 7 25-7 39 (5H, m)	(C-4, C-7), 120 98 (C-6), 127 01 (C-2' C-6'), 127 50 (C-4') 128 36 (C-3', C-5'), 35 54 (C-5') 141 62 (C-1') 147 05 and 47 83 (C-3a, C-7a)
4 12-493	(2-бутині-лукси-метил)-3,4-диметокси-бензол	Олія	3025 3000 2956 2937 2921 2855 2339 1607 1595 1512 1466 1443 1420 1158 1140 1070 1028	1 84(3H t J=2 3Hz C≡C-CH ₃) 3 83 and 3 85 (summa 6H CH ₃ O), 4 08 (2H,q,J=2 3Hz OCH ₂ C≡C) 4 48(2H, s aryl-CH ₂) 6 77-6 88(3H m, aryl)	3 45 (C≡C-CH ₃) 55 87 and 55 71 (CH ₃ O) 57 31 (OCH ₂ C≡C-) 71 22(aryl-CH ₂) 75 0 (C≡C-CH ₃) 82 42 (C≡C-CH ₃) 110 76 (C-2) 111 23(C-5) 120 54 (C-6) 130 05 (C-1) 148 58 (C-4), 148 88 (C-3)
4 13-503	2,6-дихлоро-1-(2-бутині-лукси-метил)-бензол	Олія	2931,2918 2881,2849, 2241 1584, 1563, 1473 1356 1198, 1157,1091, 1073,787,769	1 87(3H,t J=2 3Hz, C≡C-CH ₃), 4 21(2Hz, J=2 3Hz, OCH ₂ -C≡), 4 83(2H,s, C ₆ H ₄ Cl ₂ -O-CH ₂), 7 17(1H,dd, J=9 1 8 7Hz), 7 31(2H, m)	3 64(C≡C-CH ₃), 58 68 (OCH ₂ -C≡) 68 15 (C ₆ H ₄ Cl ₂ -O-CH ₂), 74 94 (OCH ₂ -C≡) 82 81(C≡C-CH ₃), 128 33 (C-3, C-5), 129 98 (C-4), 133 17 (C-2, C-6), 136 97 (C-1)
4 14-498	1-(2-бутинілокси)-1,2,3,4-тетрагідро-нафталін	Олія	2998 2941 2860 1604 1489 1440, 1070 1044	1 84(3H U=2 3Hz, C≡C-CH ₃), 3 83 and 3 85 (summa 6H CH ₃ O), 4 08 (2H, q, J=2 3Hz OCH ₂ C≡C-), 4 48(2H s aryl-CH ₂), 6 77-6 88(3H m aryl)	3 45(C≡C-CH ₃), 55 87 and 55 71(CH ₃ O), 57 31 (OCH ₂ C≡C-), 71 22(aryl-CH ₂) 75 0 (C≡C-CH ₃), 82 42(C≡C-CH ₃) 110 76 (C-2), 111 23 (C-5) 120 54 (C-6), 130 05 (C-1), 48 58 (C-4) 148 88 (C-3)
4 15-479	1-(2-бутині-лукси)-індан	Олія	3073, 3000, 2938, 2924, 2854, 2243, 1711, 1667, 1608, 1461, 1332, 1097, 1063, 1018	1 91(3H,t,J=2 3Hz C≡C-CH ₃), 2 15(1H, dddd J=13 2 8 4, 4 8, 3 8Hz, 2-H) 2 37(1H dddd J=15 8 4 6 5,6 5Hz, 2-H), 2 83 (1H ddd, J=15 8 8 4 4 8Hz 3-H), 3 12(1H ddd,J=15 7 2, 8 4, 3-H), 4 21(2H,q J=2 3Hz, OCH ₂), 5 14(1H, dd, J=6 5, 3 7Hz 1-H), 7 23(1H,m) 7 28(2H, m), 7 45(1H d J=7 Hz)	3 52(C≡C-CH ₃), 30 11(C-2) 32 25(C-3), 58 14(OCH ₂) 75 45 (C≡C-CH ₃) 81 68(C-1) 82 15(C≡C-CH ₃), 124 80 125 16(C-5 6) 126 11 128 36(C-4 7), 142 10 144 14(C-3a,7a)
4 16-510	2-[(2-бутині-лукси)-метил]-1 4-бензодіоксан	Олія	2996, 2921, 2358, 2222 1594, 1492, 1466, 1269 1097, 1043	1 87(3H,r J=2 4Hz 3 70 and 3 80(2H, ABX, J _{AB} =10 1Hz J _{AX} =J _{BX} =5 0Hz CH-CH ₂ -O) 4 05(1H dd J=7 6 11 8Hz H-3β), 4 20(2H d J=2 3Hz O-CH ₂ -C≡), 4 28-4 41(2H, m, H-3 _α , H-2 _α), 6 81-6 92 (4H m C ₆ H ₄)	3 57(H ₃ C-C≡) 59 43 (O-CH ₂ -C≡), 65 58(CH-CH ₂ -C) 68 12(C-3), 71 96 (C-2), 74 54 (CH ₂ -C≡) 83 22 (H ₃ C-C≡), 117 12, 117 40 (C-5 and C-8), 121 37 121 56 (C-6 and C-7), 143 07, 143 21 (C-4a, C-8a)
	2-(бутині локси-метил)-2,3-дигідро-бензофуран	Олія	3598, 3478 (broad), 3080, 3040, 2996, 2952, 2871, 1611, 1598, 1481, 1462, 1232, 1092, 1050, 1012, 1004, 954, 899, 865	2 65(1H,t J=5 4Hz, OH), 2 97 and 3 25 (summa 2H ABX J _{AB} =15 6Hz J _{AX} =9 4 Hz, J _{BX} =7 5Hz H-3), 3 79 (2H, m, CH ₂ -OH), 4 90(1H m H-2), 6 79 (1H,d,J=8 0Hz), 6 87 (1H,td,J=7 5, 0 8 Hz), 7 11 (1H d J=7 8Hz), 7 16(td, J=7 2 0 5Hz)	31 18(C-3), 64 77 (CH ₂ -OH), 83 02 (C-2), 109 36(C-7), 120 54 (C-5), 124 97 (C-6), 126 48 (C-3a), 127 95 (C-4), 159 08 (C-7a)

	Сполука	Mp(°C)	IR (cm ⁻¹)	[α] ²⁰
4 18-330	S-(-)-1-[1-(2-бутинілокси)-етил]-нафталін	олія	як 4 2 292	(-)78°(c=1 MeOH)
4 19-331	R(+)-1-[1-(2-бутинілокси)-етил]-нафталін	олія	як 4 2 292	(+) 155°(c=1, хлороформ)

Продовження таблиці

	Сполука	Mp(°C)	IR (cm ⁻¹)	[α] _D ²⁰
4 20-456	S-(-)-2-[1-(2-бутинілокси)-етил]-нафталін	олія	як 4 7 293	(-) 190 8° (c=1 0 хлороформ)
4 21-455	R-(+)-2-[1-(2-бутинілокси)-етил]-нафталін	олія	як 4 7 293	(-) 199 0° (c=1 17, хлороформ)
4 22-474	S-(-)-2-[1-(2-пропінлокси)-етил]-нафталін	олія	як 4 6 256	(-) 224 4° (c=1 18, хлороформ)
4 23-475	R-(+)-2-[1-(2-пропінлокси)-етил]-нафталін	28-29	як 4 6 256	(+) 228° (c=1 хлороформ)

5 Ароматичні похідні алкіл-алкіл-алкіл-аміну
Загальна процедура
Амін розчиняли в сухому бензолі, додавали алкіл бромід і перемішували суміш при кімнатній

температурі. Далі, її розбавляли водою й ефіром, фази розділяли, водяну фазу двічі екстрагували ефіром, об'єднані органічні фази двічі промивали водою і висушували на MgSO₄.

	Сполука	Mp(°C)	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR δ(ppm)	¹³ C-NMR δ(ppm)
5 1-251	N-а-диметил-N-2-пропініл-b-нафтил--метиламін	51-53	3173, 5053, 2970, 2941, 2837, 2788, 1600, 1444, 1433, 1371, 1334 1295, 1227, 1123, 1074, 1011, 969, 952, 935, 900, 863, 827, 754, 734, 713, 557, 482	1 455(3H, d, CH-Me), 2 271(1H, s CCH), 2 360 (3H s NMe), 3 253-3 302 and 3 487-3 530 (2H CH ₂), 3 708-3 757 (1H m CHMe), 7 260-7 834 (7H m ароматичний)	

6 Арил алкінілові ефіри
Загальна процедура
А)

Підходящий фенол розчиняли в сухому ДМФ і додавали до розчину сухої K₂CO₃ і до підходячого галогеніду алкінілу. Реакційну суміш нагрівали до 80°C і перемішували при цій температурі протягом 3-6 годин. ДМФ далі дистильовали у вакуумі, відбирали залишок у суміші хлороформу і дистильованої води. Фази розділяли, водяну фазу двічі екстрагували з хлороформом, об'єднані органічні фази промивали поспідовно водою і насиченим розчином хлориду натрію, висушували на MgSO₄ і випарювали. Грубий продукт очищували хроматографією.

Б)

Ph₃P розчиняли в сухому бензолі в інертній атмосфері і добавляли до розчину відповідний спирт і потім фенол. Суміш охолоджували до 0-10°C і повільно, малими порціями додавали DEAD (діетил-азодикарбоксилат), підтримуючи температуру нижче 10°C. Реакційну суміш перемішували протягом 10-24 годин.

Результат осаджений Ph₃PO відфільтровували, фільтрат промивали водою, висушували й випарювали. Залишок хроматографували.

В)

0,01 молю фенолу розчиняли в 7мл сухого ацетонітрилу і охолоджували до -4°C в 25 атмосфері аргону. Далі до розчину додавали 1 968г (0 0129 молю) DBU, підтримуючи температуру нижче -4°C. До розчину додавали 1 8г міді (II) і паралельно готували трифторацетат іншого реактанту.

0 0115 молю алкініл-спирту розчиняли в 7мл ацетонітрилу й охолоджували розчин до -5 °C, під атмосферою аргону. До розчину додавали 1 968г (0 0129 молю) DBU, при підтримці температури нижче -5 °C. До суміші крапельно добавляли 1 6г (0 0115 молю) трифторацетатного ангідриду, підтримуючи температуру нижче 2°C. Отриману суміш перемішували при 0°C протягом 30 хв.

Отриманий у такий спосіб розчин трифторацетату крапельно додавали до першого розчину, підтримуючи температуру нижче 0°C і, перемішували суміш при 0°C протягом 5 годин. Після реакції слідувала TLC. Наприкінці реакції ацетонітрил дистильовали у вакуумі. Залишок перемішували із сумішшю 150мл бензолу і 50мл води. Органічну фазу промивали поспідовно 1N гідрохлорною кислотою, 1N гідроксидом натрію, водою і насиченим розчином хлориду натрію, потім висушували й випарювали. Продукт очищували хроматографією.

	Сполука	Mp(°C)	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR δ(ppm)	¹³ C-NMR δ(ppm)
6 1-547	1-(3-бутинілокси)-4-нітро-бензол	92-94	3287, 3111, 3085, 3075, 2964, 2947, 2920, 1609, 1596 1510 1466, 1344 1333 1263, 1179 1110, 1019, 856, 846, 753, 669 653	2 07 (1H, t, J=2 6Hz C≡C-H) 2 73 (2H, td J=6 8 2 6Hz CH ₂ C≡C) 4 18(2H t J=6 8Hz, OCH ₂), 6 97 and 8 18 (summa 4H dm, J=9Hz C ₆ H ₄)	1937(C≡C-CH ₂) 66 60 (C=CH) 70 38 (OCH ₂) 79 62 (C≡CH) 114 51 (C-2 C-6), 125 89 (C-3 C-5), 141 73(C-4) 163 40 (C-1)

Продовження таблиці

	Сполука	Mp(°C)	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR δ(ppm)	¹³ C-NMR δ(ppm)
6 2-540	143-пентинілокси)-4-нітро-бензол	77-78	3067, 3048, 2963, 2917, 2886, 1923 1607, 1594, 1512, 1467, 1403, 1339, 1260, 1178, 1110, 866, 856, 753, 694, 648, 628, 522, 508	1 78(3H,t,J=2 3Hz, C=C-CH ₃) 2 66(2H, m, CH ₂ C=C), 4 12(2H t J=7 0Hz OCH ₂), 6 95 and 8 18 (summa 4H, dm, J=9Hz, C ₆ H ₄)	3 57 (C=C-CH ₃), 19 61 (C=C-CH ₂) 67 26 (OCH ₂), 74 27 (C=C-CH ₃), 77 84 (C=C-CH ₃), 114 49 (C-2, C-6), 125 85(C-3 C-5), 141 59 (C-4), 163 59 (C-1)
6 3-377	2,3-дигідро,2,2-диметил-7-(3-бутинілокси)-бензофуран	78-80	3277, 3071, 3043, 2970 2923, 2889, 2858, 2119, 2022, 1874, 1795, 1714, 1656, 1624, 1611, 1591, 1492, 1470, 1440, 1492, 1396, 1385, 1371, 1302, 1283, 1244, 1201, 1172, 1128, 1077, 999, 972, 946, 887, 838, 780, 753, 720, 682, 663, 635, 600, 546, 502, 458	1 512(6H,s,diMe), 2 033(1H,t,CH), 2 710(2H,m -CH ₂ C), 3 027(2H,s,CH ₂ -ar) 4 206(2H t, O-CH ₂), 6 739-6 815(3H,m, ароматичний	19 12(CH ₂ -C),27 88 (diMe) 42 93 (C-3), 66 79 (C-2), 69 61(O-CH ₂) 79 96 (CCH), 87 06 (CC), 113 31(C-6), 117 86(C-5), 119 99 (C-4), 128 36 (C-9), 142 62 (C-7), 147 52 (C-8)
6 4-418	2,3-дигідро,2,2-диметил-7-(3-пентинілокси)-бензофуран	58-59 5	2977, 2983, 2942, 2918, 2880, 2849, 1621, 1591, 1492, 1468, 1389, 1369 1329, 1305, 1286, 1245, 1203, 1174, 1135, 1115, 1080, 1065, 966, 947, 881, 860, 841, 779, 751, 718, 634, 598, 532, 499	1 510(6H,s diMe) 1 800(3H, t Me) 2 627-2 672(2H m -CH ₂ C) 3 023(2H s CH ₂ -ar),4 150(2H t O-CH ₂) 6 751-6 784 (3H m, ароматичний	3 471 (Me), 19 83 (CH ₂ -C), 28 18(diMe) 43 26 (C-3), 67 54 (C-2), 74 82 (CC-Me) 77 32 (O-CH ₂) 87 26 (CC) 113 21 (C-6) 117 87(C-5), 120 25 (C-4) 128 48 (C-9) 143 12(C-7), 145 00(C-8)

7 Алкініл-оксим ефіри

Загальна процедура

Оксим переводили в ефір оксиму класичним способом, шляхом реагування його з алкініл бро-

мідом у диметил формаміді, у присутності карбонату калію (Див спосіб А при одержанні ефірів нафтилу) Грубий продукт у кожному випадку очищували колоночною хроматографією

	сполука	Mp(°C)	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR δ(ppm)	¹³ C-NMR δ(ppm)
7,1-571	1-ацето-нафтон-оксим-(2-бутиніл)-ефір	Олія	2990,2919, 2853, 2230, 1604, 1591, 1459, 1436, 1363, 1353, 1309, 1252, 1034, 1017, 1002, 912	1 94(3H,t,J=2 3Hz, CH ₃ -C≡), 2 41(3H s, CH ₃ -C=N), 4 84 (2H, q, J=2 3Hz, O-CH ₂), 7 46-7 57(4H m) 7 87(2H, m),8 15(1H,m)	3 80(CH ₃ -C≡), 17 51 (CH ₃ -C=N) 62 25 (O-CH ₂), 75 33 (CH ₂ -C≡), 82 75 (CH ₃ -C≡), 125 15, 125 46 (C-6, C-7), 125 96 (C-3), 126 01 (C-3), 126 49 (C-2), 128 40 (C-5), 129 10 (C-4), 130 85(C-1), 133 86 (C-4a), 135 27 (C-8a), 157 41 (CH ₃ -C=N)
7,2-572	3,4-диметокси-ацетофеноноксим-(2-бутиніл)-ефір	85	3080, 3003, 2963, 2929, 2869, 2840, 2237, 1595, 1577, 1518, 1447, 1417, 1337, 1311, 1278, 1249, 1234, 1176, 1153, 1030, 937, 879, 804, 768, 634, 621	1 87(3H t J=2 3Hz, CH ₃ -C≡), 2 23(3H, s, CH ₃ -C=N), 3 88 and 3 90 (CH ₃ O), 4 75 (2H,q, J=2 3Hz, O-CH ₂), 6 83(1H,d J=8 4Hz), 7 15(1H,dd J=8 4 2Hz) 7 29(1H d,J=2Hz)	3 77(CH ₃ -C≡), 12 76 (CH ₃ -C=N) 55 86 (CH ₃ O), 62 23 (O-CH ₂), 75 27 (CH ₂ -C≡), 82 53 (CH ₃ -C≡), 108 8 (C-5), 110 51 (C-2), 119 28(C-6) 129 18(C-1), 148 78 (C-3), 150 14 (C-4), 155 0 (CH ₃ -C=N)

Результати активності

Приклад 1

Дослідження синергічної активності на домашній муці (*Musca domestica*) після поверхневого нанесення

У двох рівнобіжних експериментах 10 жіночих осіб домашньої мухи, у віці 2-4 днів, обробляли з бічного боку їхньої грудної частини 0.2мл тест-

розчину, за допомогою мікропіпетки Hamilton MicroLab P Крім фіксованої синергічної дози в 1000нг/муху тварин обробляли карбофураном у дозі 20нг/муху У якості розчинника був використаний целюсолв Селекцію й підрахунок мух проводили під впливом CO₂ Після обробки мух містили у пластикові чашки, покриті тюлем Смертність після 24 годин відображували в %

Результати, продемонстровані в табл. нижче

Матеріал	карбофуран+синер речов (нг/муху)	
	20 + 0	20 - 1000
	смертність	
алкінілові ефіри, аміді, іміді		
501	3	53
502	0	47
523	0	17
535	3	27
541	0	46
542	0	42
арил-алкіл-алкінілові ефіри		
279	0	72
256	0	32
441	1	97
484	0	63
493	1	100
599	10	100
503	0	95
292	0	72
291	0	45
454	0	75
472	1	68
479	1	58
330	0	62
331	0	72
455	0	70
456	0	47
389	2	27
554	0	58
555	0	90
539	0	48
474	0	50
510	2	75
498	5	70
475	0	47
ароматичні похідні алкіл-алкіл-алкініл-аміну		
251	2	37
ефіри арил алкініл		
547	0	47
540	0	60
377	0	57
418	0	63
ефіри аралкіл-алдоксим, кетоксим-алкініл		
571	0	53
572	0	55

Приклад 2

Дослідження синергічної активності на черв'яку насінної коробочки бавовни (*Helicoverpa armigera*) після поверхневого нанесення

Обробку проводили подібним способом, як описано у Прикладі 1, але як тест-тварини були оброблені личинки стадії L2 черв'яка насінної коробочки бавовни (*Helicoverpa armigera*) Значення даних доза-смертність LD₅₀ (нг/личинку) після 24

годин визначали пробіт-аналізом Жодна із синергічних речовин не діяла у використаній дозі 1000нг/личинку Відношення синергічної речовини було підраховано як коефіцієнт значень LD₅₀ карбофурану, уведеного єдино й із синергічною речовиною Експерименти були проведені в 2-4 повтореннях Відношення синергічних речовин продемонстровано в таблиці нижче

Матеріали	відношення синергічної реч
алкініл ефіри, аміді 501, 502, 525, 535, 541, 442, 537	> 5
арил-алкіл алкіл-алкінілові ефіри 279, 256, 441, 484, 493, 503, 292, 293, 454, 510, 475, 498, 479 472, 331, 455, 456, 389, 554, 555, 539, 474, 330 599	> 5
ароматичні похідні алкіл-алкіл-алкініл-аміну 251	> 5

Матеріали	відношення синергічної реч
Ефіри алл-алкініл 540, 377, 413	> 5
алкініл-оксим ефіри 571 572	> 5

Приклад 3

Дослідження синергічної активності на домашній муці (*Musca domestica*) і черв'яку насінної коробочки бавовни (*Helicoverpa armigera*) після поверхневого нанесення

Синергічні активності матеріалів N 279 і 599 цього винаходу для різних активних інгредієнтів визначали на домашній муці (*Musca domestica*) і

черв'яку насінної коробочки бавовни (*Helicoverpa armigera*), використовуючи способи обробки, як описано в біологічних Прикладах 1 і 2 Для активних інгредієнтів ISO дані звичайні назви (див. Посібник із Пестицидів (Pesticide Manual 1994) Отримані відношення синергічних речовин надані нижче

активний інгредієнт	279		599	
	<i>Musca domestica</i>	<i>Helicoverpa armigera</i>	<i>Musca domestica</i>	<i>Helicoverpa armigera</i>
	відношення синергічних речовин		відношення синергічних речовин	
Карбофуран	> 20	> 10	> 40	> 20
Бендіокарб	> 20	> 10	> 40	> 20
Ізопрокарб	> 40	-	> 40	> 20
Фенобукарб	> 10	-	> 20	-
Амінокарб	> 20	-	> 20	-
Тіодикарб	> 10	-	> 10	-
Метоміл	> 10	-	> 10	-
Примікарб	> 20	-	> 20	> 20
Дюксакарб	> 20	> 10	> 40	> 20
Пропоксур	> 5	-	> 5	-
Імідаклопрід	> 5	> 5	-	-
Ліндан	> 5	> 5	-	-
Азінфосметил	> 5	> 5	-	-
Хлорпірифос	> 5	-	> 10	-
Есбіол перметрин	-	-	> 5	> 10
Тетраметрин	-	-	> 5	-

Приклад 4

Вплив активного інгредієнта відношення синергічних речовин до синергічної активності

Обробку проводили, як описано у Прикладі 1, використовуючи мікродозатор Hamilton MicroLab P. У двох рівнобіжних експериментах 10 жіночих осіб домашньої мухи, у віці 2-3 днів, обробляли з бічного боку їхньої грудної частини 0.2мл тест-розчину. Крім фіксованої синергічної дози в 1000-

400-200-80нг/муху, їх обробляли постійним карбофураном у дозі 20нг/муху. Селекцію й підрахунок мух проводили під впливом CO₂. Після обробки мух містили у пластикові чашки, покриті тюлем. Після 24 годин визначали % смертності. У залежності від результатів, експерименти повторювали 2-4 рази. Результати продемонстровані в таблиці нижче

матеріали	доза синергічної речовини (нг/муху)				
	0	80	200	400	1000
	смертність після 24 годин (%)				
501	0	60	75	80	80
441	0	62	67	90	95
493	0	75	88	94	100
503	0	37	50	65	93
454	0	40	45	60	75
455	0	25	48	63	77
599	0	65	90	95	100

Приклад 5

Дослідження синергічної активності на популяції домашніх мух (*Musca domestica*)

Таблиця нижче демонструє синергічні активності матеріалів цього винаходу для різних інгреді-

ляціях

стійких

ентів на двох стійких штаммах домашньої мухи (INSEL, IX). Дослідження було проведено, як описано

в біологічному Прикладі 1 Значення LD₅₀ відношення синергічних речовин визначали, як дано у

Прикладі 2

Обробка	штам INSEL		штам IX	
	LD50 (нг/муху)	SR	LD50 (нг/муху)	SR
Карбофуран	15375		> 100000	
-279	29	530	94	4760
метоміл	475		851	
+ 279	46 10		109	5
примікарб	> 100000		> 100000	
+ 279	696	145	3552	115
алдікарб	695		2104	
+ 279	172	4	507	4
бендіокарб	100000		100000	
+ 279	150	667	746	134
ізопрокарб	> 100000		> 100000	
+ 279	983	102	2145	47
есбіоп	10653			
+ 279	794	13		

Приклад 6

Дослідження синергічної активності на популяції вівса (*Rhopalosiphum padi*)

Рослини вівса висотою 5 - 8см, поміщені у пластикові чашки заражали видами попелиць *Rhopalosiphum padi* різного віку. Поміщених попелиць підраховували перед обробкою, потім рослини оброблювали розпиленням із використанням ручного розпилювача 1мл розчину для розпилення, крім введення фіксованої дози (30 ррт) синергічної речовини. Таблиця нижче демонструє синергічні активності матеріалів цього винаходу для різних інгредієнтів на двох стійких штаммах домашньої мухи (INSEL, IX). Був приготовлений емульгований концентрат, 100г/л, сполуки No 279 цього винаходу способами, відомими практиці формулювання, із додаванням розчинника і поверхнево-активних матеріалів. Тест-розчини, використані для розпилення, були приготовлені з цього концентрату і з препаратів на ринку шляхом розведення. Смертність попелиць визначали через 24 години після обробки.

Результати показані нижче

Обробка	смертність %
карбофуран 1 ррт	< 50
карбофуран 1 ррт +279	> 95
примор2 ррт	< 30
примор2 ррт+ 279	> 95
імідаклопід 0.1 ррт	< 50
імідаклопід 0.1 ррт +279	> 95

Приклад 7

Дослідження впливу на плідність, на домашній

мусі (*Musca domestica*)

Групи, що склалися із з'явившихся знову 50 чоловічих і 50 жіночих мух, годували протягом 48 годин гранульованим цукром, що містив 500 ррт матеріалу No 441 і 484 цього винаходу, відповідно, вирощували яйця, відкладені протягом наступних 10 днів. Ефект зниження плідності виражали як кількість мух, що вилупилися, в обробленій і необробленій групах.

Експерименти повторювали 4 рази

обробка	ефект зниження плодовитості
441	87%
484	90%

Приклад 8

Синергізм акарицидного ефекту, досліджуваний на двошлястих павутинних кліщах (*Tetranychus urticae*)

З першої пари листів однотижневої рослини бобу вирізували диски листів діаметром 225мм, що були оброблені шляхом їхнього занурення (5 хв) у тест-розчин, що складається з активного інгредієнта і синергічної речовини у визначених концентраціях.

Для приготування концентрованих розчинів необхідної концентрації додавали 10% ацетону в якості спів-розчинника і 0,1% Tween-80 у якості детергенту. Висушені диски листів укладали на вологу поверхню й інфікували 10 підростаючими жіночими кліщами на лист. Після 48 годин підраховували смертність, використовуючи мікроскоп і щітку.

Експеримент проводили 4 рази. Середні дані результатів показані в таблиці нижче

Обробка тільки активними інгредієнтами	Концентрація				
	31	62	125	250	500
	смертність %				
279	0	6	8	18	30
карбофуран	13	39	44	81	90
бромпропілат	18	28	90	-	-

Продовження таблиці

обробка активними Інгредієнтами в комбінаціях	концентрація (ррт)				
	16+16	31+31	62-62	125+125	250+250
	Смертність				
279 + карбофуран	29	80	80	100	100
279 + бромпропілат	75	90	100	-	-

Приклад 9

Ефективність польових випробувань проти колорадського жука (*Leptinotarsa decemlineata*)

Готували концентрований емульгований розчин у концентрації 100г/л сполуки No 279 цього винаходу способами, використовуваними в практиці формулювання, додаючи розчинник і поверхнево-активні матеріали. Додавали композицію Чінуфур 40 FW, що містить 400г/л карбофурану,

разом із фіксованою дозою в 2л/га сполуки No 279 при дослідженні на полі малого розміру проти колорадського жука (*Leptinotarsa decemlineata*). Розпилення проводили розпилювачем із мотором (Matsuura), розпилюючи 300л/га розчину для розпилення. Обробки повторювали 4 рази, на ділянці землі 25м. Вплив обробок оцінювали на другий день шляхом підрахунку жуків, що вижили, на рослинах. Результати показані в таблиці нижче

обробка	доза (л/акр)	відношення карбофуран 279	кількість жуків особина/рослина	
			перед оброб	після оброб
необроблених	-	-	23,6	28,0
чінуфур40 FW	0,1	1 0	18,4	6,1
чінуфур40 FW	0,2	1 0	32,0	6,8
чінуфур40 FW+279	0,1 + 2,0	1 5	21,3	0,4

Приклад 10

Синергічна активність сполуки Nr 599

Синергічну активність сполуки Nr 599 із різними специфічними акарицидами досліджували проти двооплямистого павутинного кліща (*Tetranychus*

urticae) способами, описаними в Прикладі 8. Значення LC₅₀ і LC₉₅, обчислені з відношення концентрація-смертність, показані в таблиці нижче

Синергічна активність проти двооплямистого павутинного кліща (*Tetranychus urticae*)

обробка	відношення акарицид/синергічна речовина	експозиція (години)	LC ₅₀	LC ₉₅	синергіч віднош	
			(мг/л)		SR ₅₀	SR ₉₅
карбофуран	1 0	24	163 9	799 9	-	-
карбофуран+ MB-599	1 1	24	55 5	288 8	3 0	2 8
	1 2	24	33 5	93 7	4 9	8 5
	1 4	24	27 5	67 0	6 0	11 9
феназахін	1 0	3	> 1000	-	-	-
	1 0	24	41 9	801 3	-	-
феназахін + PBO	1 1	-	326 7	> 1000	> 3 1	-
	1 1	24	20 4	371 8	2 1	2 2
феназахін + MB-599	1 1	3	68 1	280 2	> 15	-
	1 1	24	31 3	174 8	1 3	4 6
тебуфенпірад	1 0	3	> 1000	-	-	-
	1 0	24	63 4	> 1000	-	-
тебуфенпірад + PBO	1 1	3	115 9	1081	> 9	-
	1 1	24	35 7	118 0	1 8	> 8 5
тебуфенпірад+MB 599	1 1	3	61 8	658 7	> 16	-
	1 1	24	22 3	141 8	2 8	> 7 0

Приклад 11

Синергічна активність проти попелиці гороху (*Acyrtosiphon pisum*) Синергічну активність сполуки No 599 тестували проти попелиці гороху (*Acyrtosiphon pisum*) при польових умовах на малих ділянках землі (10м²). Наносили об'єм розчину

для розпилення 300л/га, використовуючи моторний розпилювач (Matsuura). Ефективність виражали середнім числом попелиці/ліст до і два дні після обробки, відповідно (Henderson and Tilton J Econ Entomol, 48 157,1995). Результати показані в таблиці нижче

Обробка	доза акт інгр /га	E(%)
Піримікарб	250	93 8
піримікарб+MB-599	80	86 3
	80 + 80	95 5
Фіпроніл	240	94 6

39	49864	40
фіпроніл+MB-599	120 + 120	95 7
Карбофуран	160	99 1
	110	98 0
Карбофуран+М В-599	110 + 110	100 0
Тріазамат	50	96 8
тріазамат+MB-599	33 + 33	97 7
Імдаклоприд	120	98 4
Імдаклоприд+MB-599	120 + 120	100 0

Приклад 12
Порівняльні дослідження з відомими відповідними синергічними речовинами
Значення LD₅₀ відповідних сполук визначали в 4 повтореннях на мухах, оброблених карбофураном і 1000нг відомої синергічної речовини, і

підраховували відношення SR₅₀ щодо контрольного карбофурану. Ці відношення SR₅₀ порівнювали з такими ж нових сполук, отриманих нами. Наші сполуки були активніше в кожному випадку.
1 Алкінілові ефіри

	відомі	відповідно до винаходу
відношення синергічних речовин	2-пропініл-нафтил-карбоксилат	502
SR ₅₀	4,11	6,28

2 (Арил-алкіл), алкіл-алкінілові ефіри

	відомі	відповідно до винаходу
Відношення синергічних речовин	(2, 6-діхлорфеніл) метил 2-пропініловий ефір	503
SR ₅₀	20,92	21,16

	відомі	відповідно до винаходу
відношення синергічних речовин	5-[(2-пропініл)-метил]-1 3-бензодіоксоль	441
SR ₅₀	10,60	25,70

	відомі	відповідно до винаходу
відношення синергічних речовин	1-нафтилметил 2-пропіліновий ефір	279
SR ₅₀	5 58	28 7

	відомі	відповідно до винаходу
відношення синергічних речовин	2-[(2-пропілінокси) метил]-1, 4-бензодіоксан	510
SR ₅₀	5 58	18 32

	відомі	відповідно до винаходу
відношення синергічних речовин	(2-пропінілоксиметил)-3,4-діметоксибензол	493
SR ₅₀	6 58	32 84

3 Арил алкінілові ефіри

	відомі	відповідно до винаходу
відношення синергічних речовин	2, 3-дигідро-2, 2-дигідропропініловий (2-пропінілокси) бензофран	418
SR ₅₀	1 8	20 5

4 Алкініл-оксимові ефіри

відомий нафтил алкініловий ефір	відношення синергічних речовин
1-нафтил 2-пропарпловий ефір	6 52
1 -нафтил 3-бутиніловий ефір	7 95
2-нафтил 2-бутиніловий ефір	7 72
2-нафтил 3-пентиніловий ефір	9 97

Приклади для формулювання

Торгові назви додаткових матеріалів дані в папках, після чого йдуть назви виробників

1 Одержання порошків

А)

158г сильно роздрібненого перліту, 20г карбофурану і 20г сполуки 279 змішували в гомогенізаторі, до цієї суміші додавали 2г ефіру жирних кислот і спирту полігліколю ("G-3920" ICI) і гомогенізували суміш Порошкову суміш роздрібнювали в ежекторному млині і додавали до неї 5г октил-фенол-полігліколь ефіру (EO = 20) ("Triton X-165" Rohm & Haas) і 2г алкіл-сульфосукцинату ("Aerosol- 13" Ціанамід) Отриманий продукт є зволоженою порошковою сумішшю (WP)

Б)

10г сполуки 279 і 10г карбофурану розбавляли 2г етанолу Розчин змішували з 5г лігнінсульфонату кальцію ("Borrespeseca", Borregard), 5г ноніл-фенол-полігліколь ефіру ("Arkopal N-200" Hoechst) і 70г карбонату кальцію в порошковому гомогенізаторі Отриманий продукт роздрібнювали у млині alpine-100 typ Середній розмір часток склав 1-2 мм Ця композиція може бути використана для одержання мікросуспензій

В)

Суміш 3г Діазінону, 3г сполуки 441 і 0,3г ефіру жирних кислот і спирту полігліколю ("G-3920" ICI) поміщували в апарат для гомогенізування в суміш 10г синтетичної силікової кислоти (Aerosil 200) і 191г тальку ($d_{max} = 15-30\mu m$), pH останнього був попередньо доведений до pH = 7,0 за допомогою калію- і натрій-фосфатного буферів При подальшому перемішуванні додавали 1г діоктилсульфосукцинату ("Aerosol OTB" Cyanamid) і 1г ефіру жирних кислот і спирту полігліколю ("Genapol LRD" Hoechst) і, нарешті, суміш роздрібнювали до середнього розміру часток 20 μm Отриманий продукт є легко летучим порошковим препаратом

2 Одержання концентратів емульсій

А)

Суміш 5г піримікарбу і 5г сполуки 493 розчиняли в суміші 20г ксилену і 40г пропанолу До цього розчину додавали суміш 4г етоксильованого алкіл-фенолу + лінійну сіль алкіл-арил-сульфонату кальцію ("Geranol FF/U" Geronazzo) і 6г етоксильованого аміну + жирна кислота + лінійна сіль алкіл-арил-сульфонат лужний метал ("Geranol MS" Geronazzo) Після повного розчинення додавали 20г води Одержували прозорий розчин, для якого характерно те, що при розве-

денні водою він формує емульсію з діаметром крапель 0,8-1,5 μm

Б)

Суміш 5г хіналфосу і 10г сполуки 484 і суміш 7г етоксильованого (EO = 13) пропоксильованого (PO = 21) ноніл фенолу, 2г лінійної кальцієвої солі додецилбензолсульфонікової кислоти і 12г POE-(20)-сорбітан-моноолеату розчиняли в суміші 28,6-28,6мл пропіленгліколю і соснової жирної кислоти і 23,8мл соняшникового масла, 9,5мл етанолу і 95мл аліфатичного пдровуглецю с 45% нафталіновою константою Отриманий у такий спосіб матеріал може бути, переважно, використаний для одержання мікроемульсій

В)

Суміш 0,02-0,02 частин по масі активного інгредієнта і синергчної речовини розчиняли в 10 частинах по масі пропанолу, до отриманого розчину добавляли 99,96 частин по масі позбавленої запаху нафти і перемішували суміш до одержання гомогенного розчину Отриманий у такий спосіб дисперсійний препарат може прямо бути використаний у застосуванні до ULV

Г)

Дотримуються способу, описаного в прикладі А), із різницею, що в якості синергчного активного інгредієнта використовують 10г сполуки 279

3 Одержання гранулятів

У механічному грануляторі змішували 300г карбофурану, 300г сполуки 418, 1500г полікарбоксилату лужної солі ("Sorphol", Toho), 500г додецилбензолсульфонікової кислоти («Mapiol TP 370» Huls), 500г бурякового цукру і 7200г каолініту Отриману в такий спосіб суміш змішували з 8300мл води, використовуючи міксер із високою силою різання ($v = 10m/s$) Наприкінці суміш висушували розпиленням Розподіл розміру часток продукту складає 0,1 - 0,4 μm

4 Одержання аерозолів

В апараті 1001, забезпеченому перемішувачем, змішували 1кг біоапетрину, 0,5кг сполуки 441, 0,1кг aerosil-air 972, 0,1кг етиленгліколь-моносаліцилату, 15кг позбавленої запаху нафти і 50кг пропанолу Після розчинення нею заповнювали циліндри з 33,3кг рідкого газу пропан-бутан (25-75)

5 Одержання парів

У 60мл етанолу розчиняють 5г S-біоапетрину, 5г сполуки 279 і 1г лимонного ароматизатору Розчином заповнюють випарник при температурі 50°C

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